



Projet *RHAPSODIE 2* Rapport final

Répartition gazeuse et particulaire des HAPs, nitro-HAP et Oxy-HAP émis par les biocarburants Diesel

Q

EXPERTISES







REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'ADEME pour l'aide financière accordée à la réalisation de ce projet, ainsi que Mme Martine COUSTAL pour le suivi administratif/financier et M. Laurent GAGNEPAIN pour le suivi technique.

CITATION DE CE RAPPORT

Français :

Mickaël Leblanc¹, Alexandre Albinet², Stéphane Raux¹, 2021. CORTEA 2019. *RHAPSODIE 2 - Répartition gazeuse et particulaire des HAPs, nitro-HAP et Oxy-HAP émis par les biocarburants Diesel (convention ADEME 1966C0007).* 74 pages

¹ IFP Energies Nouvelles, Institut Carnot IFPEN Transports Energie, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

² Ineris, Parc Technologique Alata, Verneuil-en-Halatte, 60550, France

Anglais :

Mickaël Leblanc¹, Alexandre Albinet², Stéphane Raux¹, 2021. CORTEA 2019. *RHAPSODIE 2 – Gas/particle phase distribution of PAHs, nitro-PAHs and oxy-PAHs emitted by Diesel biofuels (ADEME convention 1966C0007).* 74 pages

¹ IFP Energies Nouvelles, Institut Carnot IFPEN Transports Energie, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

² Ineris, Parc Technologique Alata, Verneuil-en-Halatte, 60550, France

Cet ouvrage est disponible en ligne <u>www.librairie.ademe.fr/</u>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

ADEME

20, avenue du Grésillé BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : 1966C0007

Projet de recherche réalisée par IFP Énergies nouvelles et INERIS et financé par l'ADEME Coordination : IFP Énergies nouvelles Appel à projet de recherche : CORTEA 2019

Coordination technique - ADEME : GAGNEPAIN Laurent Direction/Service : DVTD/STM

SOMMAIRE

RÉSU	MÉ		. 5
ABST	RAC	ст	. 6
1.	CO	NTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET	. 7
1.1.	Con	texte	7
1.2.	Obj	ectifs	8
2.	PRO	OGRAMME DE TRAVAIL	. 9
2.1.	Org	anisation du projet	9
2.1.	1.	Tâches et livrables	9
2.1.2	2.	Planning	9
2.2.	Mét	thodologie expérimentale	10
2.2.	1.	Choix du véhicule	10
2.2.2	2.	Carburants de test	11
2.2.3	3.	Lubrifiant	13
2.2.4	4.	AdBlue	13
2.2.	5.	Conditions de roulage	14
2.2.	6.	Instrumentation	14
2.2.	7.	Analyses chimiques en laboratoire (EC-OC, HAP et dérivés) et QA/QC	16
3.	RES	SULTATS ET ANALYSE	18
3.1.	Gén	réralités sur la campagne expérimentale	18
3.1.1	1.	Analyse macroscopique de la phase d'essais	18
3.1.2	2.	Régénérations actives du filtre à particules	18
3.1.3	3.	Consommation volumique de carburant	19
3.1.4	4.	Fonctionnement du système de post-traitement	20
3.2.	Rés	ultats expérimentaux	22
PREA	MB	ULE	22
2.2	1	Emissions do COa	ว ⊏
5.Z.	1. ว	Emissions de CO2	25 26
5.Z.	2. ว	Emissions do HC	20
2.2.	ງ. ງາງ	1 Spáciation des HC	27
3.	2. <u></u> Л	Emissions de NOV	20
3.2.	ч. ЭЛ1	$1 - \text{Emissions de NO}_{2}$	20
221	5	Emissions de NH ₂	30
3.2.	5. 6	Emissions de N ₂ O	32
3.2.0	J. 7	Emissions de Ω_2	32
3.2.	,. 8	Emissions de formaldéhyde	32 34
2.2.0	9. 9	Autres émissions gazeuses	35
3.2.	 10	Nombre de narticules	36
3.2.	 2,10	1.1. Diamètre de coupure à 23 nm	36
3.	2.10	1.2. Diamètre de coupure à 10 nm	37
	-		

3.2.11.	Emissions de carbone suie (BC)	
3.2.12.	Emissions de matière carbonée	38
3.2.12.1	. Carbone élémentaire (EC)	38
3.2.12.2	. Carbone organique (OC)	39
3.2.12.3	. Rapport OC/EC	40
3.2.13.	Emissions de HAP	
3.2.13.1	. Emissions totales de Σ_{22} HAP (gaz + particules)	
3.2.13.2	. Emissions totales du B[a]P (gaz + particules)	
3.2.13.3	. Emissions en phase particulaire de Σ_{22} HAP	43
3.2.13.4	. Partage gaz/particules des HAP	
3.2.13.5	. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en HAP	45
3.2.13.6	. Profils chimiques des émissions particulaires en HAP	
3.2.14.	Emissions des oxy-HAP	
3.2.14.1	. Emissions totales (gaz + particules) de Σ_{23} Oxy-HAP	47
3.2.14.2	. Emissions en phase particulaire de Σ_{23} Oxy-HAP	
3.2.14.3	. Partage gaz/particules des oxy-HAP	49
3.2.14.4	. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en oxy-HAP	50
3.2.14.5	. Profils chimiques des émissions particulaires en oxy-HAP	
3.2.15.	Emissions de nitro-HAP	52
3.2.15.1	. Emissions totales (gaz + particules) de Σ_{16} Nitro-HAP	52
3.2.15.2	. Emissions en phase particulaire de Σ_{16} Nitro-HAP	53
3.2.15.3	. Partage gaz/particules des nitro-HAP	54
3.2.15.4	. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en nitro- HAP	55
3.2.15.5	. Profils chimiques des émissions particulaires en nitro-HAP	56
4. VALC	DRISATIONS	57
5. CON	CLUSIONS / PERSPECTIVES	58
REFERENC	ES BIBLIOGRAPHIQUES	63
INDEX DES	TABLEAUX ET FIGURES	67
SIGLES ET	ACRONYMES	

RÉSUMÉ

Le projet RHAPSODIE 2 (2019-2022) avait pour objectif d'évaluer l'impact sur les émissions de différentes bases de biocarburants Diesel et taux d'introduction sur les émissions d'un véhicule Diesel Euro 6d-ISC ayant des caractéristiques proches de ceux évalués précédemment lors du projet RHAPSODIE 1 (2017-2019) (1 véhicule Diesel et 2 véhicules essence Euro 6-dTemp). La matrice carburants, créée à partir d'un gazole BO et de 3 bases d'origines distinctes, inclut trois teneurs d'ester méthylique d'huile de colza (RME en anglais) (7, 10 et 19%), deux teneurs d'huile végétale hydrogénée (HVO; 10 et 28%) et de biocarburant issu de gaz via le procédé Fischer-Tropsch (GTL; 10 et 26%), ainsi qu'un mélange contenant 10% d'EMHV+HVO.

Les essais (environ 7500 km parcourus et près de 225 tests) ont été menés au banc à rouleau sur cycles WLTC et répétitions de phases WLTC low afin d'évaluer les émissions du véhicule dans des conditions de roulage mixtes et urbaines, ainsi que pour des démarrages moteur à température ambiante ou chaude. Parmi les principales conclusions du projet RHAPSODIE 2 :

- La consommation de carburant relevée avec le B7-RME de référence sur WLTC est similaire à celle déclarée par le constructeur et augmente avec la teneur en esters (B7 < B10 < B19), les résultats obtenus avec les différentes bases étant proches (+/- 1 %). La consommation d'AdBlue est de l'ordre de 0,11 l/100 km.

Pour les essais sur cycle WLTC avec le B7-RME de référence, les émissions d'ammoniac (NH₃) équivalent à environ 1 à 2 fois la limite envisagée pour Euro 7 (20 mg/km), celles de protoxyde d'azote (N₂O) sont d'environ 7 mg/km et celles de formaldéhyde (CH₂O) sont inférieures à 0,5 mg/km.

- Les émissions de particules en nombre (PN_{23} et PN_{10} ; hors régénération active) sont très inférieures à la valeur du certificat de conformité du véhicule et à la limite règlementaire ; les émissions de carbone suie (black carbon, BC) sont également très faibles.

- Les émissions de HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés sont principalement présentes en phase gazeuse (> 80-90 %). Par rapport aux véhicules Diesel Euro 6 d-temp testés lors du projet RHAPSODIE 1, les émissions de HAP mesurées avec le véhicule Diesel Euro 6d-ISC (RHAPSODIE 2) sont plus faibles (3,5 vs 0,4 µg/km), tandis que celles d'oxy-HAP sont comparables (\approx 2,5 µg/km) et enfin celles de nitro-HAP sont largement plus importantes (40 vs 290 ng/km).

- On distingue globalement peu d'effets significatifs des différentes bases (EMHV, HVO, GTL) et taux d'introduction (< 30 %) évalués sur les émissions. Parmi les carburants de la matrice, le mélange B28-HVO semble être la configuration apportant les effets les plus visibles avec des émissions réduites de CO₂, CO, CH₂O, OC et oxy-HAP (gazeux et particulaires), en conservant des émissions de HAP et nitro-HAP comparables à celles observées avec le B7-RME de référence et en minimisant le rapport d'émission entre dérivés et HAP parents. A l'inverse, la configuration B10-RME+HVO entraine une augmentation des émissions des dérivés de HAP en phase particulaire et du rapport d'émission entre dérivés et HAP parents.

ABSTRACT

The main objective of the RHAPSODIE 2 (2019-2022) project was to evaluate the impact on the emissions of a Diesel Euro 6d-ISC vehicle, with similar characteristics to those previously assessed during the RHAPSODIE 1 project (2017-2019) (1 Diesel and 2 gasoline Euro 6d-Temp vehicles), of different Diesel biofuel bases and introduction rates. The fuel matrix, designed from a B0 Diesel fuel and 3 bases of distinct origins, includes 3 RME contents (7, 10 and 19%), 2 HVO (10 and 28%) and 2 GTL (10 and 26%), as well as a mixture containing 10% of RME+HVO.

The tests (approximately 7500 km and nearly 225 tests) were carried out on a chassis dynamometer on WLTC cycles and successive WLTC low phases to evaluate the vehicle's emissions under combined and urban driving conditions, as well as for engine starts at ambient or warm temperatures. Among the main conclusions of the RHAPSODIE 2 project:

- Fuel consumption (standard B7-RME) on WLTC is comparable to the one declared by the manufacturer and higher with increasing the biofuel content (B7 < B10 < B19). The results of the different bases are close (+/- 1%). AdBlue consumption is around 0.11 l/100 km.
- For WLTC tests with B7-RME reference fuel, ammonia (NH₃) emissions are 2.6 times higher than the CLOVE/AGVES limit foreseen for Euro 7 (10 mg/km), those of nitrous oxide (N₂O) about 67 % of the considered Euro 7 limit (10 mg/km) and those of formaldehyde (CH₂O) are about 62 % lower than the corresponding limit (5 mg/km).
- Particle Number emissions (PN₂₃ and PN₁₀; excluding active regeneration) are significantly lower than the value of the vehicle's certificate of conformity and the regulatory limit, with Black Carbon (BC) emissions also being very low
- PAHs emissions, as well as their nitrated and oxygenated derivatives are mainly found in the gaseous phase (> 80-90%). PAH emissions are the lowest for the Diesel vehicle tested here (Euro 6d-ISC, the most recent) while those of oxy-PAHs are comparable to the results of RHAPSODIE 1 and finally, nitro-PAH emissions are largely higher than for all other Euro 6 vehicles tested (RHAPSODIE 1 and 2).
- Overall, no significant impacts of the different bases (RME, HVO, GTL) and introduction rates (< 30%) tested are observed on the emissions. Among the evaluated biofuels, the B28-HVO mixture seems to be the configuration providing the most visible effects with lower emissions of CO₂, CO, CH₂O, OC and oxy-PAH emissions (gaseous and particulate phase), similar PAH and nitro-PAH emissions compared to B7-RME and lowered emission ratio between derivatives and parent PAHs. On the opposite, B10-RME+HVO leads to a deterioration in the emissions of PAH derivatives in particulate phase and higher emission ratio between derivatives and parent PAHs.

1. Contexte et objectifs du projet

1.1. Contexte

Le renforcement des normes d'émissions depuis l'introduction de la norme Euro 1 en 1992, ainsi que les évolutions technologiques apportées depuis aux motorisations thermiques et leurs dispositifs de réduction des émissions (catalyseurs d'oxydation ou 3 voies, filtres à particules, catalyse SCR (Selective Catalytic Reduction) pour ne citer qu'eux), ont permis de réduire fortement la contribution du secteur des transports routiers à certaines émissions atmosphériques par rapport à 1990 (CO : -96% ; Composés Organiques Volatils (COV) : -96% ; NO_x : -74%) (CITEPA, 2022). Dans le même temps, les émissions de certains composés ont moins diminué comme celles des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) par exemple (-30%), voire augmenté en raison de la croissance du parc automobile mondial (UNECE LRTAP, 2016; ACEA, 2016) et ce, bien qu'initialement réduites par suite de l'introduction des catalyseurs.

Le secteur des transports routiers contribuait en 2020 à hauteur de 5.9 % aux émissions totales de HAP en France (CITEPA, 2022). Parmi ces HAP, une quinzaine sont classés par l'IARC comme cancérogènes certains (e.g. Benzo[a]pyrène, B[a]P) probables et possibles pour l'homme (groupes 2A et 2B) (IARC, 2012; Kim et al., 2013; IARC, 2010). Leurs dérivés nitrés et oxygénés (nitro-HAP et oxy-HAP), souvent rencontrés en proportions équivalentes ou moindres dans l'atmosphère (Yan et al., 2020; Idowu et al., 2019; Clergé et al., 2019; Abbas et al., 2018; Bandowe and Meusel, 2017; Walgraeve et al., 2010; Tomaz et al., 2016; Albinet et al., 2008, 2007; Degrendele et al., 2021), sont également considérés comme probablement plus toxiques que leurs HAPs parents. Certaines de ces espèces sont cancérogènes (groupes 2A et 2B) (IARC, 2013, 2012) et sont aussi des mutagènes directs contrairement aux HAP qui nécessitent une activation enzymatique, et de ce fait, potentiellement plus dangereux que leurs HAP parents (Durant et al., 1996, 1998; Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003; Misaki et al., 2016; Pedersen et al., 2005, 2004; Rosenkranz and Mermelstein, 1985). Ceci s'explique également par le fait que ces composés forment de forts adduits à l'ADN (Abbas et al., 2018; Bolton et al., 2000; Clergé et al., 2019; Environmental Health Criteria (EHC) 229, 2003; Idowu et al., 2019). Enfin, ces composés, et notamment les quinones, favorisent la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS, reactive oxygen species : radicaux O2⁻, HO2, OH, ROO, RO ; ions ClO⁻ et ONOO⁻; et H₂O₂ ou ¹O₂) (Bolton et al., 2000) contribuant au stress oxydant des PM probablement associé à différents effets nocifs sur la santé (effets respiratoires et cardiovasculaires) (Albinet, 2020; Baeza and Marano, 2007; Bates et al., 2019; Baulig et al., 2003; Dhalla et al., 2000; Donaldson et al., 2001; Gao et al., 2020; Kelly, 2003; Li et al., 2003; Mudway et al., 2020; Nel, 2005; Prahalad et al., 2001; Sies et al., 2017). Ces composés peuvent être émis par les sources de combustion incluant les émissions des véhicules mais aussi être formés de façon secondaire par réaction des HAP avec les oxydants atmosphériques (O₃, OH, NO₃, NO₂...) (Abbas et al., 2018; Bandowe and Meusel, 2017; Keyte et al., 2013; Walgraeve et al., 2010). De plus, les HAPs les plus volatils rencontrés en phase gazeuse participent à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) dont les oxy- et nitro-HAP sont des composés constitutifs importants (Chan et al., 2009; Kautzman et al., 2010; Shakya et al., 2010).

Les caractéristiques du carburant alimentant les diverses motorisations ont un impact direct sur les émissions. Ainsi, à titre d'exemple, de façon à réduire les émissions de sulfates et par suite la formation d'acide sulfurique ou encore celles de particules des moteurs Diesel, les carburants ont vu leur teneur en soufre diminuer, ce qui a de plus permis de déployer des systèmes de post-traitement des NOx efficaces. Depuis plusieurs années, afin de réduire la dépendance aux énergies fossiles, de réduire l'empreinte CO₂ des carburants et d'offrir un débouché supplémentaire aux filières agricoles, une part croissante de biocarburants est introduite dans les carburants pour moteurs à allumage commandé et à allumage par compression. Aujourd'hui, 5 à 10 % d'éthanol entrent dans la composition des essences, et 7 % de biodiesel – des esters méthyliques d'acides gras, ou EMAG – dans celle des gazoles. L'incorporation de biocarburants va probablement s'accentuer, à un rythme encore incertain, avec l'avènement de procédés dits de deuxième génération n'entrant pas en compétition dans l'utilisation des ressources avec les besoins alimentaires.

L'éthanol est aujourd'hui obtenu par des procédés de première génération (production de sucre issu de betterave principalement). Les procédés de production d'éthanol de deuxième génération recourent à la filière lignocellulosique, encore en développement.

Côté biodiesel, les esters méthyliques d'huiles végétales sont les produits actuellement majoritairement disponibles. Les autres procédés de production de biodiesels comprennent l'hydrogénation d'huiles végétales, qui peuvent être usagées, et des procédés dits de deuxième génération et avancés tels que la gazéification de biomasse suivie de synthèse Fischer-Tropsch appelée Biomass to Liquid (BTL), ou encore la synthèse d'oxymethylène éther (OME), à partir de biométhanol.

Cependant, les bilans de l'utilisation de tels produits en termes d'émissions de polluants non encore règlementés et de ceux faisant déjà l'objet de normes sont encore très peu documentés pour des véhicules récents (Bessagnet et al., 2022;

Hakkarainen et al., 2020; Kontses et al., 2019). De plus, les travaux relatifs à l'impact de la formulation du carburant sur les émissions en HAP et leurs dérivés, pour les véhicules récents ou plus anciens, sont généralement focalisés sur la phase particulaire et ne font donc pas état de facteurs d'émission totaux prenant en compte aussi bien les émissions en phase gazeuse que particulaire (Borillo et al., 2018; Karavalakis et al., 2009a, b, 2010b, c, a, 2011; Bakeas et al., 2011; Ahmed et al., 2018; Agarwal et al., 2015; Shibata, 2019; Nyström et al., 2016; Hakkarainen et al., 2020; Agarwal et al., 2013). Seule une étude fait état des émissions dans les 2 phases mais pour un générateur Diesel et non un véhicule léger (Yilmaz and Davis, 2016).

1.2. Objectifs

Le projet RHAPSODIE 2 propose de caractériser de façon étendue l'impact de l'introduction d'une fraction de biocarburants dans le gazole sur les émissions primaires d'un véhicule Diesel Euro 6d-ISC, en particulier en termes d'émissions de HAP, nitro-HAP et oxy-HAP et de leur répartition entre phase gazeuse et particulaire.

Pour aider à la compréhension des émissions de HAP, nitro-HAP et oxy-HAP et offrir une image précise de l'impact des carburants sur les émissions primaires des véhicules, les émissions gazeuses règlementées (CO, HC, NO/NO₂) et non règlementées (NH₃, N₂O, SO₂, CH₂O et C₂H₄O en particulier) sont également étudiées, de même que les émissions particulaires pour lesquelles la masse (PM), les émissions de carbone suie (black carbon ; BC), de matière carbonée (carbone élémentaire et organique , EC-OC) et le nombre de particules (PN) contribuent à l'interprétation de la fraction particulaire. Compte-tenu des réflexions et travaux en cours concernant un éventuel abaissement futur du diamètre de coupure du protocole PMP (Particle Measurement Programme) de 23 nm à 10 nm, le nombre de particules de diamètre inférieur au seuil de coupure actuel est également analysé, en complément de la mesure règlementaire réalisée selon le protocole PMP.

Le recours à un véhicule homologué Euro 6d-ISC permet d'accéder à des applications calibrées spécifiquement en vue d'une homologation sur cycle WLTC et visant également une réduction des émissions en conditions réelles (RDE - Real Driving Emissions). Le projet s'appuie sur des conditions expérimentales basées majoritairement sur le cycle WLTC. Il prévoyait aussi de tester la matrice carburant sur la reproduction au banc à rouleau de conditions type RDE, en considérant également l'impact des conditions de démarrage (moteur froid ou chaud). Toutefois, une répétition de phases urbaines du WLTC a été préférée pour mieux cerner l'impact de roulages caractérisés par une forte proximité avec la population.

Le projet RHAPSODIE 2 étudie ainsi l'impact de l'introduction dans les gazoles de fractions de biocarburants issus de divers procédés sur les émissions de HAP, nitro- et oxy-HAP, ainsi que sur de nombreuses espèces chimiques polluantes réglementées ou non. La caractérisation étendue de ces émissions, ainsi que de leur répartition entre phases gazeuse et particulaire, permet :

- D'acquérir une connaissance précise de l'impact de la formulation des carburants pour un véhicule Diesel équipé des technologies de réduction des émissions satisfaisant les normes anti-pollution Euro 6d-ISC,
- D'étendre les caractérisations menées dans le cadre du projet RHAPSODIE (qui s'intéressait à l'impact des motorisations, de leurs organes de post-traitement et des conditions de roulage), en se concentrant cette fois-ci sur l'impact de biocarburants d'origines variées.

L'analyse détaillée des polluants primaires gazeux et particulaires règlementés et non règlementés, contribue de plus à une meilleure compréhension du lien entre les émissions de HAP, nitro-HAP et oxy-HAP, et certaines phases de fonctionnement du véhicule particulièrement émissives telles qu'un démarrage à température ambiante.

Penergies nouvelles

rd de

final, publi

Tâche 1 : Coordina

2. Programme de travail

2.1. Organisation du projet

2.1.1. Tâches et livrables

Tâches

- Tâche 1 : Coordination, suivi projet
 - <u>Responsable de tâche</u> : IFPEN
 - <u>Livrables</u>: Accord de consortium, CR réunions (mi-parcours & finale) + supports, rapport d'avancement & final, publications & communications
- <u>Tâche 2 : Conception et réalisation matrice carburants à évaluer ;</u> <u>choix du véhicule de test</u>
 - <u>Responsable de tâche</u> : IFPEN
 - <u>Livrables</u>: Matrice carburants à évaluer sur véhicule au banc à rouleau, analyses chimiques associées, sélection du véhicule de tests
- Tâche 3 : Étude de l'impact des biocarburants sur les émissions règlementées et non règlementées d'un véhicule au banc à rouleau
 - <u>Responsable de tâche</u> : IFPEN
 - <u>Livrables</u>: Présentation de synthèse des émissions règlementées & non règlementées du véhicule évalué, analyse comparative selon carburants utilisés
- Tâche 4 : Impact des biocarburants sur les émissions de HAP, nitro-HAP et oxy-HAP et répartition entre phases gazeuse et particulaire
 - Responsable de tâche : INERIS
 - <u>Livrables</u>: Présentation de synthèse des émissions de HAP, nitro-HAP, oxy-HAP & EC/OC émis par le véhicule au banc à rouleaux, répartition entre phases gazeuse et particulaire des HAP & dérivés



Penergies nouvelles

n de synthès

PR + PNR et impact blocarburan

tro-HAP. oxv-HAP halyse EC/OC

Tâche 3 : essais Bàr émissions PR + PNR

NERIS Tâche 4 : HAP,

vrable 3 : présentation de synthèse Emissions HAP, NHAP, OHAP & analyse El

2.1.2. Planning

Le Tableau 1 ci-dessous synthétise le déroulement calendaire de chaque tâche tout au long de la réalisation du projet.



Tableau 1 : Planning de réalisation du projet

2.2. Méthodologie expérimentale

2.2.1. Choix du véhicule

Le véhicule se devait d'être représentatif du parc moyen en termes de masse et de puissance et de répondre à la dernière norme d'émissions de polluants en vigueur (Euro 6d-ISC). Le choix s'est porté sur un SUV (Sport Utility Vehicle) Peugeot 2008 nouveau modèle équipé d'un moteur Diesel de 1,5 litre de cylindrée et d'une boite de vitesses automatique à 8 rapports. Le système de post-traitement est doté des technologies les plus récentes : il est composé d'un catalyseur d'oxydation (DOC) comprenant une fonction d'adsorption des NOx, d'un catalyseur SCR et d'un filtre à particules (DPF) comprenant une fonction complémentaire de SCR des NOx (SCRF).

En raison d'un fonctionnement aléatoire, la fonction Stop & Start (S&S) a été désactivée pour l'ensemble de la campagne d'essais pour éviter d'introduire un biais dans l'évaluation des différents carburants (cf. Figure 4).



⇔ <u>Gear box</u>

⇔ Automatic 8 speed

⇒ Engine

- ⇔ Fuel: Diesel
- ⇒ 4 cylinders (displ. = 1499 cm³)
- ⇒ Max. power = 96 kW

⇒ <u>Standard(*)</u>

⇔ Euro 6d-ISC

⇒ Exhaust line: DOC + SCR + SCRF

Lim	ites "véhi	cule n°1" ()
	WLTC	RDE	
co	0,5		(g/km)
NOx	80	114,4	(mg/km)
HC			(mg/km)
nMHC			(mg/km)
HC + NOx	170		(mg/km)
PM	4,5		(mg/km)
PN	6E+11	9,0E+11	(part./km)





Figure 3 : Caractéristiques de la motorisation et du système de post-traitement des émissions



Figure 4 : Variabilité de l'activation du Stop & Start et impact sur les émissions

2.2.2. Carburants de test

Différentes bases de biodiesel ont été sélectionnées pour être incorporées dans une base issue de pétrole, commune pour tous les produits finaux élaborés. Il s'agit de biodiesels issus de procédés de première génération – un ester méthylique d'huile végétale (EMHV), issu d'huile de colza (en anglais rapeseed methyl ester, RME) et une huile végétale hydrogénée (en anglais hydrogenated vegetable oil, HVO) – et de deuxième génération – un gazole issu du procédé Fischer-Tropsch - à ceci près que le gaz de synthèse dont les caractéristiques finales sont en tous points semblables, n'est pas issu de biomasse (BTL) mais de gaz (GTL).

Les taux d'introduction des différentes bases ont été choisis de façon à formuler des produits finaux dont les caractéristiques principales restent dans les plages indiquées par la norme EN590 de façon à garantir le fonctionnement nominal du moteur et de son post-traitement. Ainsi, outre le taux de 7 % d'EMHV tel qu'actuellement pratiqué, deux taux supérieurs ont été ciblés, l'un à 10 % et l'autre encore supérieur tout en contenant la densité des produits finaux dans l'intervalle de l'EN590. Ainsi, pour l'EMHV, plus dense que le gazole, le taux a été ajusté à 19 % tandis que pour les autres produits, moins denses, les taux de 26 % pour le GTL et de 28 % pour le HVO ont été retenus. Un produit incorporant 10 % d'un mélange EMHV (7 %) et HVO (3 %) a complété la matrice de test.

Produit n°	1	2	3	4	5	6	7	8
EMHV (RME)	7 %	10 %	19 %					7 %
HVO				10 %	28 %			3 %
GTL						10 %	26 %	

Tableau 2 : Type et taux d'introduction des bases biodiesel



Figure 5 : PCI volumique selon la densité des produits



Figure 6 : Origine des bases biodiesel

Les caractéristiques principales des produits finaux constituant la matrice d'essais sont listées dans les tableaux ci-dessous.

Les bases présentent des densités et des contenus énergétiques différents (cf. Tableau 4) qui peuvent influer notamment sur la consommation volumique car les bases biodiesel sont énergétiquement moins denses que le gazole.

		B7-RME (7 %)	B10-RME (10 %)	B19-RME (19 %)	B10-HVO (10 %)	B28-HVO (28 %)	B10-GTL (10 %)	B26-GTL (26 %)	B10-RME+HVO (7 + 3 %)	NF EN 590
FAME content	(%v)	6,6	9,5	18,9	-	-	-	-	6,4	7 max
Density	(kg/m³)	839,8	841,1	845,2	830,9	820,8	830,7	821,2	838,0	820-845
95% dist.	(°C)	348,9	350,1	349,1	347,4	340,4	347,6	345,3	347,5	360 max.
Viscosity	(mm²/s)	3,199	-	3,330	-	3,074	-	2,959	-	2-4,5
Sulfur	(mg/kg)	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	< 1	10
Cetane Number	(-)	52	51,9	51,9	60,5	64,3	60,7	60,9	60,6	51 min.
Lubricity	(µm)	240	-	183	÷	330	-	360	-	460 max.
Cloud point	(°C)	-19	-	-17	-	-22	÷	-20	-	-5 max.
Cold filter plug point	(°C)	-20	-	-26	-	-24	÷	-20	-	-21 max.

Tableau 3 : Principales caractéristiques des produits finaux composant la matrice carburants

		B7-EMHV	B10-EMHV	B19-EMHV	HVO (10%)	HVO (28%)	GTL (10%)	GTL (26%)	B0 + 7% EMHV+3% HVO
Masse volumique à 15°C	(kg/m3)	839,8	841,1	845,2	830,9	820,8	830,7	821,2	838,0
Teneur en Carbone (C)	(%m)	85,7	85,3	84,5	86,3	86,2	86,2	86,2	85,9
Teneur en Hydrogène (H)	(%m)	13,53	13,43	13,25	13,61	14,02	13,65	14,01	13,54
Teneur en Oxygène (O)	(%m)	0,83	1,24	2,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84
Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)	(kJ/kg)	42580	42475	41890	42980	43120	42910	43160	42535
Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)	(kJ/l)	35759	35726	35404	35712	35393	35645	35443	35644
Teneur en Carbone (C)	(g/MJ)	20,13	20,08	20,17	20,08	19,99	20,09	19, <mark>9</mark> 7	20,20

Tableau 4 : Densité, PCI massique et volumique, contenu carbone des produits finaux formulés

2.2.3. Lubrifiant

L'huile de lubrification du moteur a été vidangée avant le début de la campagne et afin de maîtriser ce paramètre qui peut influer sur certaines émissions, le lubrifiant de remplacement, conforme aux préconisations du constructeur, a été analysé à l'état neuf et après usage. Les analyses confirment le caractère « low SAPS », i.e. à basse teneur en cendres sulfatées, phosphore et soufre, et indiquent une évolution considérée normale pour la plupart des paramètres clés, sauf pour le fer sans que l'origine puisse en être identifiée.

		Peugeot	Peugeot
RHAPSOL)IF 2	2008 Blue Hdi 130 (SCRF)	2008 Blue Hdi 130 (SCRF)
		Lub. Diesel neuf	Lub. usagé
Immat.	(-)		FM-561-MA
lubrifiant	(-)	EUROREPAR PROTECT C2 0W-30	EUROREPAR PROTECT C2 0W-30
kilométrage véhicule	(km)	-	23173
kilométrage charge	(km)	0	8377
Fer	(ppm)	<1	137
Plomb	(ppm)	< 1	<1
Cuivre	(ppm)	<1	8
Etain	(ppm)	<1	<1
Chrome	(ppm)	<1	5
Aluminium	(ppm)	2	24
Nickel	(ppm)	<1	<1
Si-Etrang	(000)	3	23
Suie	(96)	0	0.8
Fau	(96)	OK	0,0
Lio, de refr	1/0/	OK	OK
Carburant	1961	04	OK OK
RieDiesel	(10)	UK	
bioblesei	(70)	-	×1
Calcium	(ppm)	1360	1268
Zinc	(ppm)	944	823
Phosphore	(ppm)	856	713
Magnesium	(ppm)	16	24
Molybdène	(ppm)	228	273
Bore	(ppm)	79	70
Sodium	(ppm)	3	4
Potassium	(ppm)	1	5
Lithium	(ppm)	0	0
Baryum	(ppm)	0	0
Vanadium	(ppm)	0	0
B.N	(maKOH/a)	6.4	3.6
Visc. 40°C	(mm2/s)	49.8	45,4
Visc. 100°C	(mm2/s)	9,5	8,9
V.I.E.		177	179
Cendres Sulf.	(%)	0.6	0.5
IR oxy mesur	(A/cm)	23.4	27.9
IR oxy net	(A/cm)		4.4
in only nee	try city		·,-1

Tableau 5 : Analyses du lubrifiant avant/après essais

2.2.4. AdBlue

La solution aqueuse d'urée utilisée pour opérer la réduction catalytique sélective des NO_x n'a pas été analysée. Toutefois, elle répond à la norme ISO 22241-1 qui garantit une très faible présence d'éléments pouvant affecter les émissions de polluants.

GENERALITES	
Forme	Liquide
Couleur	Transparent
Densité	1,087 – 1,093 kg/dm
COMPOSITION CHIMIQU	E
Urée	31.8 - 33.2 %
Indice de réfraction à 20°C	1.3814 - 1.3843
Alcalinité NH ₃	Max. 0.2 %
Biuret	Max. 0.3 %
Formaldehyde	Max. 5 mg/kg
Insoluble dans l'eau	Max. 20 mg/kg
Phosphate PO ₄	Max. 0.5 mg/kg
Calcium	Max. 0.5 mg/kg
Fer	Max. 0.5 mg/kg
Cuivre	Max. 0.2 mg/kg
Zinc	Max. 0.2 mg/kg
Chrome	Max. 0.2 mg/kg
Nickel	Max. 0.2 mg/kg
Aluminium	Max. 0.5 mg/kg
Magnesium	Max. 0.5 mg/kg
Sodium	Max. 0.5 mg/kg
Potassium	Max 0.5 mg/kg

Tableau 6 : Norme ISO 22241-1 - AdBlue

2.2.5. Conditions de roulage

Comme indiqué précédemment, une succession de quatre phases urbaines du WLTC a été préférée au RDE en complément des évaluations sur cycle WLTC complet.

Les caractéristiques de ces cycles sont rappelées ci-dessous. Les cycles réalisés au cours de l'étude, tels que présentés dans la Figure 7 ci-dessous, sont exécutés avec des démarrages à température ambiante ou moteur chaud.

Evaluation on chassis dyno

- Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle (WLTC):
 - Current normalized cycle for PCs approval
 - Evaluation of overall emissions of the vehicle

	WLTP	Low	Middle	High	Extra High
durée (s)	1800	589	433	455	323
distance (km)	23.262	3.094	4.756	7.158	8.254
vitesse moy. ⁽¹⁾ (km/h)	-	18.9	39.5	56.6	92
vitesse max. (km/h)	-	56.5	76.6	97.4	131.3

Urban phases of WLTC:

• Focus of urban emissions of the vehicle

	WLTC urban	Urban nº1	Urban nº2	Urban nº3	Urban nº4
durée ⁽¹⁾ (s)	2356	589	589	589	589
distance (km)	12,376	3,094	3,094	3,094	3,094
vitesse moy. (km/h)	18,91	18,91	18,91	18,91	18,91
vitesse maximale (km/h)	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5

▷ PAH samples:

• Ambient : 1 cycle (WLTC cycle or 4 urban phases)

hot : 3 cycles (WLTC cycle or 4 urban phases)

Figure 7 : Caractéristiques des cycles de test

2.2.6. Instrumentation

Une gamme étendue d'appareils de mesure est mise en œuvre pour caractériser et quantifier les émissions de gaz et de particules émises par le véhicule, au moyen de conditionnement de l'aérosol d'échappement adaptés à chaque appareillage. On distingue trois catégories de protocoles incluant : les mesures sur gaz bruts, non dilués, via des baies d'analyse FTIR et 5 gaz, et le prélèvement sur filtre quartz (phase particulaire) et mousse (PUF, PolyUrethane Foam) (phase gazeuse) pour analyse en laboratoire de la matière carbonée particulaire (EC-OC), des HAP et de leurs dérivés par l'Ineris (cf. Figure 8); l'analyse en ligne du carbone suie sur gaz dilués au moyen d'un diluteur FPS4000 (cf. Figure 9); la mesure type réglementaire après dilution variable pour un volume total constant via le CVS, et celle du nombre de particules après conditionnement type PMP (dilutions, évaporation) (cf. Figure 10).



Figure 8 : Instrumentation pour mesures et prélèvements dans les gaz bruts





Figure 9 : Instrumentation pour mesure du carbone suie dans les gaz dilués



Figure 10 : Instrumentation pour mesure de polluants réglementés et spéciation d'hydrocarbures dans les gaz dilués par CVS

De plus, le véhicule a été instrumenté afin de suivre la façon dont est gérée l'injection d'AdBlue pour la réduction des NOx par catalyse SCR au gré des essais réalisés avec les différents carburants.



2.2.7. Analyses chimiques en laboratoire (EC-OC, HAP et dérivés) et QA/QC

L'analyse des fractions carbonées particulaires EC et OC à partir des filtres collectés a été réalisée par méthode thermooptique selon le protocole EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010; CEN, 2017, p.16909). Pour l'analyse des HAP et de leurs dérivés, les échantillons prélevés sur mousse polyuréthane (PUF) ont été extraits par extraction sous fluide pressurisé (PLE, pressurized fluid extraction) avec de l'acétone tandis que les filtres ont été extraits par agitation au vortex selon un protocole QuEChERSlike (Quick Easy Rugged Effective and Safe) en utilisant de l'acétonitrile comme solvant. 22 HAP ont ensuite été analysés par UHPLC-Fluorescence (Chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à un détecteur de fluorescence). 29 oxy-HAP et 32-nitro-HAP ont été analysés par GC/NICI-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse fonctionnant en ionisation chimique négative) (Albinet et al., 2014, 2013; Srivastava et al., 2018). Afin d'améliorer les limites de détection compte tenu de l'expérience acquise durant le projet RHAPSODIE, outre les débits de prélèvements plus importants pour l'échantillonnage, l'évaporation des extraits et le volume de reprise final dans le solvant ont été plus poussés, l'analyse des HAP et des dérivés a été réalisée de façon successive sur le même extrait au lieu de dédier des fractions pour chacune, et une injection de volume d'échantillon plus important a été réalisée. Finalement, ces différents éléments ont permis d'obtenir un gain de sensibilité de l'ordre d'un facteur 15 pour l'analyse des HAP et de 2-3 pour l'analyse des oxy- et nitro-HAP par rapport à RHAPSODIE.

Différents éléments de contrôle et assurance qualité (QA/QC) ont permis de valider les données présentées et discutées ciaprès. Ceux-ci incluaient l'analyse d'un matériau de référence certifié (MRC, NIST SRM 1649b, urban dust) lors des différences séquences d'analyse des échantillons. Les résultats obtenus ont montré un bon accord entre les valeurs obtenues et celles certifiées, de référence, indicatives ou reportées dans la littérature. L'analyse des blancs de terrain a montré certaines contaminations. Les composés présentant des valeurs moyennes des blancs de terrains supérieures à 30% à la moyenne des valeurs des échantillons ont été écartés. De même, les composés systématiquement inférieurs à la LQ (limite de quantification), en considérant leur prédominance selon la phase considérée (gazeuse ou particulaire), ont été écartés. Les concentrations finales obtenues ont été corrigées des blancs de terrain et les résultats présentés incluent les données pour 22 HAP, 23 oxy-HAP et 16 nitro-HAP (cf. Tableau 7). Enfin, une analyse statistique des données a permis d'identifier et d'exclure les valeurs aberrantes liées à la reproductibilité des essais pour une formulation de carburant donnée. Les résultats discutés sont ceux compris dans le 10^{ème} et 90^{ème} percentile de l'ensemble des résultats obtenus (outre les essais présentant une régénération de filtre à particules) pour chaque formulation de carburant testée.

НАР	Оху-НАР	Nitro-HAP
Naphthalene	Phthalic anhydride	1-Nitronaphthalene
1-Methylnaphthalene	1,4-Naphthoquinone	2-Nitronaphthalene
2-Methylnaphthalene	1-Naphthaldehyde	1,5-Dinitronaphthalene
Acenaphthene	Benzophenone	3-Nitrodibenzofuran
Fluorene	1-Acenaphthenone	5-Nitroacenaphthene
Phenanthrene	9-Fluorenone	2-Nitro-9-fluorenone
Anthracene	1,2-Naphthalic anhydride	2-Nitrofluorene
Fluoranthene	Biphenyl-2,2'-dicarboxaldehyde	9-Nitroanthracene
Pyrene	Xanthone	3-Nitrophenanthrene
2-Methylfluoranthene	2,3-Naphthalenedicarboxilic anhydride	2-Nitroanthracene
Benz[a]anthracene	Anthrone	2-Nitrofluoranthene
Chrysene	6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-one	3-Nitrofluoranthene
Retene	6H-Benzo[cd]pyren-6-one	4-Nitropyrene
Benzo[e]pyrene	9,10-Anthraquinone	1-Nitropyrene
Benzo[j]fluoranthene	1,8-Naphthalic anhydride	7-Nitrobenz[a]anthracene
Benzo[b]fluoranthene	4,4'-Biphenyldicarboxaldehyde	3-Nitrobenzo[e]pyrene
Benzo[k]fluoranthene	2-Methylanthraquinone	
Benzo[a]pyrene	9,10-Phenanthrenequinone	
Dibenz[a,h]anthracene	Benzo[a]fluorenone	
Benzo[g,h,i]perylene	Benzo[b]fluorenone	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Benzanthrone	
Coronene	Aceanthrenequinone	
	Benz[a]anthracene-7,12-dione	

Tableau 7 : Liste des HAP et dérivés finalement retenus après validation des résultats d'analyse.

3. Résultats et analyse

3.1. Généralités sur la campagne expérimentale

3.1.1. Analyse macroscopique de la phase d'essais

Plus de 7000 km ont été parcourus sur les rouleaux du banc d'essai véhicule, dont le détail est indiqué dans la Figure 12 cidessous. Il est important de noter que le carburant contenant 7 % de RME sert de référence, et a à ce titre été utilisé en début, milieu et fin de campagne d'essais ; ceci afin de pouvoir tenir compte sur l'ensemble de la campagne d'essais, de la variabilité des résultats et aider à distinguer l'impact potentiel des carburants de la matrice ou estimer une éventuelle dérive du fonctionnement du véhicule ou des protocoles mis en œuvre.



Figure 12 : Essais réalisés, par produit testé

3.1.2. Régénérations actives du filtre à particules

Au cours de la campagne d'essais, des évènements non maîtrisés de régénération du filtre à particules (DPF, Diesel particulate filter), initiés par le superviseur d'état de chargement en suies, ont été observés. Pour quatre cycles démarrés à température ambiante, ils se sont déclenchés en fin de cycle. Lors d'essais réalisés moteur chaud, ils peuvent apparaître en fin de cycle ou dès le début d'un cycle (dans ce dernier cas ils ont débuté lors de la phase de préchauffe ayant été rendue nécessaire afin de démarrer les tests chauds dans des conditions similaires).

De ce fait et afin de favoriser la mise en évidence de potentiels effets des carburants de la matrice (base et/ou taux d'introduction) sur les émissions du véhicule, les cycles incluant une phase de régénération active du SCRF ne sont pas pris en compte dans la plupart des résultats d'émissions de polluants règlementés, non règlementés gazeux et particulaires présentés par la suite ; exception faite du paragraphe 3.1.4 dédié au fonctionnement du système de post-traitement des gaz d'échappement qui leur consacre une partie.



⇔SCRF regeneration

Figure 13 : Recensement des régénérations rencontrées, par produit testé et par procédure d'essai

3.1.3. Consommation volumique de carburant

Pour tenir compte des variations de composition des carburants testés, obtenues au moyen d'analyses en laboratoire, la formule de calcul de la consommation a été adaptée de la façon suivante :

Calculated fuel consumption

- According to: ECE/TRANS/WP.29/2020/93
 - For a vehicle with a compression engine fuelled with diesel (B5H)

 $FC = \left(\frac{0.1163}{\rho_{fuel}}\right) \times \left[(0.860 \times HC) + (0.429 \times C0) + (0.273 \times C0_2)\right]$

⇒ Applied formula:

- Identical, considering fuels analysis
- $FC = \frac{M_{FCC}}{2} * \left[(MHCC * HC) + (0,429 * CO) + (0,273 * CO_2) \right] * 100$
 - FC: Fuel consumption (I/100 km)
 - MFCC: Mass Carbon content on fuel (%m)
 - ρ_F: Fuel density (kg/m³)
 - M_{HCC}: Mass Carbon content on unburnt HCs (%_m)
 - HC, CO, CO₂: Mass Emission Factor EF_M (g/km)

Les consommations volumiques calculées pour chaque carburant ne montrent pas d'écart significatif entre bases de biodiesel, bien que, pour chaque base considérée individuellement, une faible tendance à l'augmentation avec le taux d'introduction semble observée. Cela peut être relié au contenu énergétique volumique moindre des bases biodiesel par rapport au gazole (cf. paragraphe 2.2.2). Nous analyserons plus loin l'impact en matière d'émissions de CO₂.



Figure 14 : Consommation volumique de carburant

3.1.4. Fonctionnement du système de post-traitement

Le système de post-traitement comprend un catalyseur d'oxydation incluant une fonction d'adsorption des NOx, un catalyseur SCR et un filtre à particules comprenant une fonction complémentaire de SCR des NOx. Le suivi des températures mesurées aux bornes des différents éléments catalytiques ne montre aucune différence significative pour les différents carburants testés.



Figure 15 : Températures moyennes des gaz, mesurées aux bornes des éléments de post-traitement

Le véhicule a aussi été instrumenté pour suivre l'injection d'AdBlue. On constate une consommation de 0,106 l/100 km. Les émissions spécifiques de NOx plus importantes sur les phases à vitesse véhicule faible du WLTC induisent des consommations d'AdBlue par kilomètre plus élevées que pour le cycle complet. On relève pour les cycles démarrés moteur chaud une consommation supérieure à ceux démarrés moteur froid car l'injection d'AdBlue n'est autorisée qu'au-delà d'une température seuil nécessaire à la bonne décomposition de l'urée, comme en témoigne le début d'injection dans le cycle, plus

précoce pour les cycles démarrés moteur chaud (cf. Figure 17). Les différences relevées entre les valeurs moyennes pour les différents carburants sont faibles et non significatives au regard de la variabilité des mesures. On ne note pas non plus de corrélation avec les émissions de NOx détaillées plus loin dans ce rapport.



Figure 16 : Consommation d'AdBlue



Figure 17 : Délai d'activation de l'injection d'AdBlue

Compte-tenu de leur impact supérieur à celui des carburants évalués, de leur caractère essentiellement voire exclusivement partiel dans les cas observés durant la campagne et de la grande variabilité induite sur les émissions polluantes du véhicule, les cycles incluant une période de régénération active sont exclus des résultats considérés par la suite afin d'évaluer l'impact de la seule matrice carburant. Cependant, une analyse dédiée de ces résultats est proposée ici afin de synthétiser quelques messages clés concernant l'impact ponctuel de ces périodes récurrentes sur les émissions polluantes du véhicule en comparaison des conditions de références (carburant B7-RME avec démarrage moteur à température ambiante, sans régénération active du SCRF) ; on notera en particulier :

- L'occurrence d'une régénération active du SCRF lors d'une phase de roulage urbain (589 premières secondes du cycle WLTC) impacte négativement les émissions de CO₂ (+ 67/85 %), CO (*4-7), NO_x(+ 16-35 %), Hydrocarbures imbrûlés (*3), NH₃ (*11-27), SO₂ (*35-62) et nombre de particules (de 1.10⁹ à 1,5.10¹²), mais positivement celles de N₂O (- 83 %) et CH₂O (- 89 %)
- Les mêmes tendances sont globalement observées lorsqu'une régénération active du SCRF se produit durant une phase de roulage autoroutier (323 dernières secondes du cycle WLTC; CO₂ (+ 38-43 %), CO (*24-47), NO_x(*10), Hydrocarbures imbrûlés (*180-235), SO₂ (*4) et nombre de particules (de 2-3.10⁸ à 1-3.10¹¹)), à l'exception des émissions de N₂O qui ne sont dans ce cas que peu impactées (-5/+7 %) et de NH₃ qui à l'inverse de l'effet décrit précédemment sont légèrement réduites (- 13 %)

Cette analyse illustre l'effet ponctuel (c'est-à-dire pour une période identique de durée limitée, avec/sans régénération active du SCRF) en conditions de roulage urbain et autoroutier. Elle ne permet pas d'illustrer l'impact global de ces périodes de régénération active du SCRF sur les émissions du véhicule, la fréquence de régénération du SCRF n'étant dans ce cas précis, pas prise en compte en raison des conditions d'occurrence observées. Il est cependant rappelé que le projet RHAPSODIE mené précédemment avait permis d'évaluer cet impact global, les principales conclusions étant accessibles via le <u>résumé de l'étude RHAPSODIE</u> disponible sur le site Internet IFPEN.

3.2. Résultats expérimentaux

Préambule

Les émissions analysées seront présentées de la façon suivante :

- Un premier ensemble de graphes détaillera, pour l'espèce chimique considérée, certains résultats obtenus avec le mélange de carburants de référence, à savoir le B7-RME :
 - Les émissions spécifiques, en gramme ou milligramme par seconde, selon le temps pour chacun des quatre types de cycle exécutés (WLTP et enchainement de quatre phases typées urbaines du WLTP, démarrés à température ambiante et moteur chaud)
 - Les contributions aux émissions totales de chacune des quatre phases (vitesse maximale basse, moyenne, haute, très haute) des WLTP complets, et celles de chacune des quatre phases urbaines pour les enchainements,
 - Un tableau indiquant le poids des trois premières minutes des cycles démarrés à température ambiante dans les émissions totales,
 - L'indication de la phase la plus émettrice,
 - La concentration minimum détectable exprimée dans l'unité adaptée.

Parmi tous les cycles réalisés, ceux présentés seront choisis pour être les plus représentatifs des émissions moyennes observées sur le carburant de référence.

Exemple générique :



(*) B7-RME cycle chosen to be the nearest from the afterwards CO₂ calculated average emissions (**) Minimum Detectable Concentration (MDC)

MDC^(**) = ... (%, ppm,...)

Figure 18 : Exemple générique d'illustration des résultats : Traces temporelles d'émissions et répartition par phases de cycle

- Un second ensemble de graphes détaillera, pour l'espèce chimique considérée et pour chacun des différents mélanges de carburants composant la matrice d'essais :
 - Les valeurs moyenne, médiane, le premier et le troisième quartile, les valeurs extrêmes, et les valeurs aberrantes le cas échéant, pour chacun des quatre types de cycle exécutés,
 - Un tableau avec les valeurs limites de la norme Euro considérée et/ou celles déclarées par le constructeur, si disponibles pour l'espèce chimique considérée,
 - Un tableau quantifiant l'écart entre ces valeurs et celles mesurées pour le carburant de référence B7-RME,
 - Un tableau quantifiant l'écart entre les valeurs mesurées pour chaque carburant et celles du carburant de référence B7-RME,
 - Des commentaires synthétiques sur l'impact de la température de début de cycle et du type de carburant selon la nature du biodiesel et le taux d'introduction,
 - o La concentration minimum détectable exprimée en gramme ou milligramme par kilomètre.

Exemple générique :

 Declared values or "Euro" limit According to: Vehicle CoC or "Euro 	" regulation			CO2 169 165 165 165 165 165 165 165 165 165 165	emission NLTP (a	mbient	start)	à moustache 49 550 50 500 50 500 5	: ⁽¹⁾ Central value = ⁽¹⁾ Rectangle edg (25% of the resu ¹⁾ Min(Max = +/- Dot = extreme o WLTP (F	Median (50% o) s = quartiles Its autside - 50% $1,5 * (Q_1-Q_2)$ routhying values Itot start)	(values < & >) inside)
				CO ₂ e	missions	(WLTC Low	(amblant start)	C.C) ₂ emissions	(WLTCLaw) ha	et start)
Results								160			
Cert./decl. value ("ambient st."; B7-RME)	/ Cert. Cold/Hot			Low phase *4 (ambient start				rt) Low phase *4 (hot start)			
Starting conditions impact ("amblent st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"http://amblent.st."/"http://www.com/amblent.st."/"	ot st." ; B7-RME)							8 120 125 120 115 110			
								Fuel mat	rix 111		
⇒ Fuel impact				WLTC (a)	Ref.						
Effect of the base:				WETC (h)	Ref.				0 6 /07 04	451	
				Law (a)	Ref.		A betwee	n each juei a	x rej. (D7-KIV	12)	
Effect of the introduction rate:				Low (h)	Ref.						
MDC_L-1 WLTC Low Hesel								7 10 7 10 RI) 19 10 WE H	28 10 VO G1	26 L

Figure 19 : Exemple générique d'illustration des résultats : Analyse des émissions globales par produit et par procédure d'essais

Les deux tableaux ci-dessous (cf. Tableau 8) indiquent, pour le premier, le nombre de cycles valides pour l'exploitation chiffrée des émissions, et pour le second le nombre d'échantillons prélevés pour analyse en laboratoire des HAP, oxy-HAP et nitro-HAP, particulaires et gazeux.

Il est important de rappeler ici que les résultats présentés dans la suite de ce rapport :

- Intègrent la variabilité observée sur le carburant de référence B7-RME (évaluation initiale, finale et mi-parcours),
- N'intègrent pas les cycles avec une phase de régénération active afin de favoriser la mise en évidence de potentiels effets des carburants de la matrice (base et/ou taux d'introduction) sur les émissions du véhicule, mais également en raison de la présence de régénérations incomplètes, de leurs conditions d'occurrence très variables et de la présence de régénérations initiées durant le pré-conditionnement du véhicule lors des cycles avec démarrage à chaud
- Correspondent à un fonctionnement du véhicule en l'absence de fonction Stop & Start (S&S), du fait de la variabilité des conditions de mise en œuvre observée en début de campagne, incompatible avec l'évaluation fine des impacts potentiels de la matrice carburant.

Number of tests included hereafter:

⇒ Official matrix & validated results only

- \simeq 80 % of the whole tests done
 - Not considered: protocol validation, fuel purges, incomplete or non-compliant tests (bench or equipments failure)
 - Some tests can be considered valid despite 1 equipment failure (depending on the equipment concerned; global conformity)

• Outliers not excluded without being justified

- FTIR case
 - 216 compliant tests "only" due to host computer recording failure & despite results recalculation from raw data (avoidance of potential calculation bias)

	B7-RME	B10-RME	B19-RME	B10-HVO	B28-HVO	B10-GTL	826-GTL	B10- RME+HVO	Total	
Total / fuel	61	24	23	26	25	24	21	20	224	
WLTC	38	13	13	15	14	13	11	12	129	
Ambient	8	4	4	4	4	4	2	4	34	
Hot	28	8	9	10	8	8	8	7	86	
DPF reg.	2	1	0	1	2	1	1	1	9	
Low ph.	23	11	10	11	11	11	10	8	95	
Ambient	6	3	3	3	3	3	2	2	25	
Hot	15	8	6	8	8	8	8	6	67	
DPF reg.	2	0	1	0	0	0	0	0	3	

Number of PAH samples:		B7-RME	B10-RME	B19-RME	B10-HVO	828-HVO	B10-GTL	826-GTL	B10- RME+HVO	Total
From tests with sampling protocol conform	Total / fuel	24	11	10	10	9	11	11	10	96
Of complex (1 filter + 1 form each)	WLTC	14	6	6	6	5	6	6	6	57
• 50 samples (1 jitter + 1 journ euch)	Ambient	7	3	3	3	3	3	3	3	30
 exposed to raw sample (flow = 20 l/min) from 1 (ambient start) to 3 (bot) cycles in order to 2 	Hot	7	3	3	3	2	3	3	3	27
particulate & gaseous PAH quantity / detection	Low ph.	10	5	4	4	4	4	5	4	39
limit (hot test particularly)	Ambient	5	2	2	2	2	2	2	2	19
	Hot	5	3	2	2	2	2	3	2	20

Tableau 8 : Nombre d'essais valides et nombre d'échantillons pour analyse de HAP et dérivés, inclus dans les résultats présentés

En ce qui concerne les émissions de carbone élémentaire (EC), carbone organique (OC), HAP, nitro-HAP et oxy-HAP, les résultats seront présentés de la façon suivante :

- Un graphique synthétisera pour chaque composé et chacun des mélanges de carburants composant la matrice :
 - Les résultats compris dans le 10^{ème} et 90^{ème} percentile de l'ensemble des résultats obtenus (outre les 0 essais présentant une régénération de filtre à particules) pour chaque formulation de carburant testée, après analyse statistique des données permettant d'identifier et d'exclure les valeurs aberrantes liées à la reproductibilité des essais pour une formulation de carburant donnée

- Seront présentés dans ce graphique :
 - Les facteurs d'émissions (EF) pour chaque carburant de la matrice, incluant les distinctions suivantes selon 0 les conditions d'évaluation :
 - All cycles : ensemble des échantillons évalués (cycles WLTC, phases urbaines ; démarrage à température ambiante ou chaude)
 - (no DPF reg.) : échantillons classés par types de roulage et de démarrage, n'incluant pas de régénération active du filtre à particules (SCRF)
 - Les barres d'erreur représentant l'écart-type sur le nombre total d'essais réalisés selon les différentes 0 conditions de tests



Figure 20 : Exemple générique d'illustration des résultats : Facteurs d'émission (EF) moyens selon la formulation du carburant et les conditions d'évaluation

3.2.1. Emissions de CO₂

Les émissions cumulées de dioxyde de carbone (CO₂) croissent logiquement au gré des phases low, middle, high et extra-high du WLTC qui couvrent une distance croissante.



Figure 21 : Traces temporelles des émissions de CO2 et répartition par phases de cycle

Cependant, en considérant ces émissions par kilomètre parcouru, c'est la phase high qui émet le moins, comme l'indique le certificat de conformité (CoC) du véhicule. Les émissions mesurées sont proches des valeurs déclarées pour le WLTC. On note une augmentation des émissions pour un démarrage effectué moteur froid. On décèle une réduction de ces émissions pour les produits contenant HVO et GTL, celle-ci semblant corrélée au taux d'introduction. Cependant, le contenu carboné à iso quantité d'énergie introduite ne suffit pas à lui seul à corroborer ce constat (cf. Tableau 4).



Figure 22 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO₂

3.2.2. Emissions de CO

Le monoxyde de carbone (CO) est émis tant que le catalyseur d'oxydation n'est pas actif, c'est-à-dire pendant les deux cents premières secondes de la phase « low » du cycle WLTC débuté moteur à température ambiante.



Figure 23 : Traces temporelles des émissions de CO et répartition par phases de cycle

Les émissions sur cycle WLTC, à moins de 50 mg/km, sont nettement inférieures aux limites réglementaires et même aux valeurs déclarées par le constructeur ; à noter que ces dernières prennent en compte un facteur de dégradation (Ki) reflétant la surémission due aux régénérations du filtre à particules. Le projet Rhapsodie avait montré qu'environ 2/3 des émissions de CO du véhicule étaient dues à ces phases d'oxydation forcée des particules.

Logiquement, les émissions des essais démarrés moteur chaud sont nettement inférieures à celles d'essais initiés moteur à température ambiante pour les raisons invoquées précédemment.



Figure 24 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO

L'analyse de l'impact des bases biodiesel sur les 589 premières secondes (correspondant à la seule phase « low » du cycle WLTC ou à la première des répétitions urbaines) des deux types de procédures débutées moteur à température ambiante confirme que l'introduction des bases GTL et HVO semble procurer une diminution des émissions de CO, sans que l'effet n'apparaisse lié au taux d'introduction.



Figure 25 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO - Focus sur la seule phase "low" suivant le démarrage

3.2.3. Emissions de HC

Les hydrocarbures imbrûlés (HC) sont très majoritairement émis lors de la phase « low » du cycle WLTC débuté moteur à température ambiante, à plus de 75 % pour les deux procédures d'essais débutées moteur à température ambiante.



Figure 26 : Traces temporelles des émissions de HC et répartition par phases de cycle

Les émissions de HC totaux sont faibles, mesurées à moins de 6 mg/km sur WLTC et moins de 12 mg/km pour la seule phase « low » ; comme pour le CO, elles sont nettement inférieures aux valeurs déclarées et à la limite normative. Les émissions mesurées après un démarrage moteur froid sont nettement supérieures aux cas « moteur chaud ».

On observe des émissions moyennes moindres lorsque HVO ou GTL sont incorporés, tandis que l'introduction d'EMHV tend à les augmenter. Cela demeure peu significatif eu égard à la variabilité des mesures.



Figure 27 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de HC

L'analyse des 589 premières secondes de chaque essai (correspondant à la seule phase « low » du cycle WLTC ou à la première des répétitions urbaines) des deux types de procédures débutées moteur à température ambiante, pendant lesquelles se produit la plus grande part des émissions, mène aux mêmes conclusions.



Figure 28 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de HC - Focus sur la seule phase "low" suivant le démarrage

3.2.3.1. Spéciation des HC

Le prélèvement en sacs lors des 300 premières secondes des procédures d'essais débutées à température ambiante et l'analyse ultérieure en laboratoire a permis d'identifier et de quantifier une part importante des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement. L'éthylène (mono-oléfine) et le méthane sont largement majoritaires ; à noter la présence significative de benzène à hauteur de 2 à 4 %.



Figure 29 : Spéciation des hydrocarbures imbrûlés prélevés pendant les 5 premières minutes de cycles ambiants

Les produits incorporant des EMHV apparaissent plus émetteurs que ceux contenant HVO ou GTL. Il est difficile de déceler un effet du taux d'incorporation.

3.2.4. Emissions de NOx

Les émissions d'oxyde d'azote (NOx) apparaissent plus importantes en début de cycle démarré moteur froid car le système de dépollution des NOx par SCR est inactif. En effet, une température minimale de l'ordre de 180 °C dans les gaz d'échappement est requise pour vaporiser efficacement l'AdBlue et donc pour autoriser l'injection. Le système de dépollution comprend de plus une fonction d'adsorption partielle des NOx, mais dont l'effet ne peut pas être décelé au seul vu des émissions en sortie d'échappement. Pour ceux débutés moteur chaud, les émissions dépendent du stockage d'ammoniac sur le catalyseur, information qui n'est pas accessible.



Figure 30 : Traces temporelles des émissions de NOx et répartition par phases de cycle

Les émissions de NOx apparaissent assez dispersées pour certains carburants, surtout en début de cycle froid sans que cela doive être relié à la nature des constituants mais plutôt à la gestion du système de réduction des NOx composé du PNA et du SCR. Sur cycle WLTC, les niveaux mesurés sont très proches des valeurs déclarées par le constructeur et largement inférieures au seuil normatif. Les facteurs d'émission apparaissent nettement plus dispersés si on considère l'enchainement de phases « low » initiées moteur à température ambiante qui pour la plupart des produits (exception faite du B28-HVO et du B10-

RME+HVO), fait apparaitre un essai sur trois produisant une valeur particulièrement élevée (cf. Figure 31). De nombreuses raisons peuvent conduire à ce constat : production plus élevée de NOx issue de réglages de paramètres de combustion (EGR, avance à l'injection), inefficacité du système de traitement des NO_x, soit en raison d'une saturation de la capacité de stockage de DOC/PNA, soit en raison d'une très faible présence d'ammoniac adsorbé sur le catalyseur SCR alors que l'injection d'AdBlue n'est pas autorisée, ou encore pour ces trois raisons à la fois. La condition du système de traitement des NOx en début d'essai ne nous est ni connue ni maitrisable, pas plus que d'éventuelles variations des paramètres de combustion. La Figure 31 présente deux graphiques pour la série de WLTC low débutés à température ambiante, l'un avec l'ensemble des résultats, l'autre excluant la valeur extrême rencontrée pour 5 des 7 produits.

En définitive, pour aucun des types de tests effectués on ne distingue d'effet significatif lié au type de fraction de biodiesel incorporé ou au taux d'introduction.



Figure 31 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NOx

3.2.4.1. Emissions de NO₂

Les émissions de dioxyde d'azote (NO₂) ne devraient finalement pas être l'objet d'une réglementation spécifique s'ajoutant à celle déjà portée sur les émissions de NOx comme cela avait été un temps envisagé en raison du caractère irritant de cette molécule. Toutefois, nous dressons le bilan des émissions de ce gaz à titre d'information.



Figure 32 : Traces temporelles des émissions de NO2 et répartition par phases de cycle

Les émissions de NO₂ apparaissent faibles et concentrées en début de cycle démarré moteur froid. Elles représentent une faible proportion des émissions totales de NOx ainsi composées majoritairement de NO (ratio NO₂/NO_x). On observe le même type de dispersion des émissions que celles discutées précédemment pour les NOx.



Figure 33 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NO₂

3.2.5. Emissions de NH₃

Les émissions d'ammoniac (NH₃) se produisent principalement dans les cas de surdosage d'injection d'AdBlue ou de déstockage sans conversion d'ammoniac adsorbé sur le catalyseur SCR en cas d'élévation brusque de la température. Ces émissions sont constatées surtout lors des phase « high » et « extra-high » du WLTC, lorsque les besoins en réduction des NO_x sont importants.



Figure 34 : Traces temporelles des émissions de NH₃ et répartition par phases de cycle

Exprimées non plus en débit massique (milligramme par seconde ou mg/km) mais concentration volumique (en partie par million ou ppm), les émissions atteignent en pic des valeurs que l'on peut considérer élevées, jusqu'à 250 ppm.



Figure 35 : Traces temporelles des émissions de NH₃ (ppm)

Les émissions de NH₃ apparaissent très dispersées, en lien avec la gestion du système SCR. Sur cycle WLTC, les niveaux mesurés sont supérieurs au seuil normatif projeté pour Euro 7. On ne distingue pas d'effet de la base biodiesel incorporée.



Figure 36 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NH3

3.2.6. Emissions de N₂O

Le protoxyde d'azote (N₂O), formé par des réductions incomplètes des NOx sur les catalyseurs d'oxydation et de SCR, est émis de façon assez régulière tout au long des procédures de roulage, avec toutefois une contribution de la phase « low » plus importante pour une distance parcourue inférieure aux autres phases. Les cumuls mènent à un facteur d'émission compris entre 5 et 8 mg/km sur cycle WLTC (pour une limite envisagée à 10 mg/km pour Euro 7) tandis qu'ils s'établissent en moyenne entre 10 et 20 mg/km pour la seule phase « low ».



Figure 37 : Traces temporelles des émissions de N₂O et répartition par phases de cycle

On ne relève pas d'effet de la formulation du carburant sur ces émissions.



Figure 38 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de N₂O

3.2.7. Emissions de SO₂

Les concentrations de dioxyde de soufre (SO₂) mesurées à l'échappement sont de l'ordre de la concentration minimale détectable (MDC \leq 1 ppm). Les cumuls d'émission ne sont donc pas significatifs et s'établissent à moins de 2 mg/km quel que soit le cas.



Figure 39 : Traces temporelles des émissions de SO₂ et répartition par phases de cycle

3.2.8. Emissions de formaldéhyde

L'émission de formaldéhyde (CH₂O) se produit principalement en début de cycle débuté moteur à température ambiante, avant que le catalyseur d'oxydation soit actif.



Figure 40 : Traces temporelles des émissions de CH₂O et répartition par phases de cycle

Les émissions spécifiques moyennes sur cycle s'établissent à moins de 3,5 mg/km, c'est-à-dire sous la limite de 5 mg/km envisagée pour Euro 7. On ne détecte pas de tendance claire quant à un éventuel impact du type de base incorporée ou du taux d'introduction.



Figure 41 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CH₂O

3.2.9. Autres émissions gazeuses

Les concentrations mesurées d'acétaldéhyde (C_2H_4O), d'acide isocyanique (HNCO), d'acide nitrique (HNO₃), d'acide méthanoïque (CH_2O_2) et de cyanure d'hydrogène (HCN) sont très largement inférieures à leurs limites de détection respectives, quel que soit le cycle et le carburant considérés.

3.2.10. Nombre de particules

Après un prélèvement et un conditionnement de l'aérosol conforme au protocole PMP, les particules sont comptées au moyen de deux appareils dont les diamètres de coupure sont respectivement de 23 nm (Euro 6) et 10 nm (Euro 7 probable).



Figure 42 : Traces temporelles des concentrations de particules, mesurées en nombre, et répartition par phases de cycle

3.2.10.1. Diamètre de coupure à 23 nm

Le nombre de particules émises par kilomètre parcouru apparaît très inférieur au seuil normatif, de plus d'un ordre de grandeur, et proche de la valeur déclarée par le constructeur ; les cycles démarrés moteur chaud génèrent des émissions de particules nettement plus basses encore. Ainsi, les phases de roulage pendant lesquelles moteur et système de post-traitement ont une température basse sont les plus émissives. La dispersion observée avec certains produits traduit des déficits de filtration probablement dus à des chargements en suie du filtre variables (distance par rapport à la régénération précédente) et qui ne sont vraisemblablement pas imputables à la nature de la base biodiesel ou au taux d'introduction.



Figure 43 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de particules de diamètre supérieur à 23 nm, mesurées en nombre
3.2.10.2. Diamètre de coupure à 10 nm

Compté non plus à partir d'un diamètre de 23 nm mais dès 10 nm, le nombre de particules émises par kilomètre parcouru croît dans des proportions assez variables. En effet, la Figure 44 représente la part des particules de diamètre compris entre 10 et 23 nm dans le nombre total de particules comptées à partir de 10 nm, qui apparait (en considérant les valeurs moyennes) s'échelonner de 25 à près de 70 %.



Figure 44 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de particules de diamètre compris entre 10 nm et 23 nm

Malgré cette augmentation, le nombre de particules apparaît toujours très inférieur au seuil normatif, de plus d'un ordre de grandeur, et proche de la valeur déclarée par le constructeur. L'analyse exposée précédemment est valable ici aussi, à savoir que les cycles démarrés moteur chaud génèrent des émissions de particules nettement plus basses encore, que les phases de roulage pendant lesquelles moteur et système de post-traitement ont une température basse sont les plus émissives, et que la dispersion observée avec certains produits traduit des déficits de filtration probablement dus à des chargements en suie du filtre variables (distance par rapport à la régénération précédente) et qui ne sont vraisemblablement pas imputables à la nature de la base biodiesel ou au taux d'introduction.



Figure 45 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de particules de diamètre supérieur à 10 nm, mesurées en nombre

3.2.11. Emissions de carbone suie (BC)

Le suivi temporel des émissions de Black Carbon (BC) présenté dans les graphiques ci-après montre des pics corrélés aux accélérations du véhicule, mais peu dépendant du démarrage à chaud ou à froid des procédures d'essais. Les cas illustrés sont issus de tests réalisés plus de 150 km après la dernière régénération du filtre à particules, ce qui signifie un lit de suie établi et une efficacité de filtration élevée.



Figure 46 : Traces temporelles des émissions de carbon black et répartition par phases de cycle

Les niveaux mesurés, très faibles, s'établissent à moins de 0,05 mg/km. On ne distingue pas d'effet du carburant. Les niveaux moyens apparaissent étonnamment plus faibles à froid qu'à chaud, si tant est que la différence soit significative.



Figure 47 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de carbon black

3.2.12. Emissions de matière carbonée

3.2.12.1. Carbone élémentaire (EC)

La comparaison des facteurs d'émission (EF) obtenus pour EC selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 48.



Figure 48 : Facteurs d'émission (EF) moyens en carbone élémentaire (EC) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé (all cycles : ensemble des échantillons ; no DPF reg. : échantillons n'incluant pas de phase de régénération SCRF ; barres d'erreur : écart type sur nombre total d'échantillons pour chaque condition d'évaluation)

Les cycles démarrés moteur chaud génèrent des émissions d'EC plus faibles que celles obtenues lors des démarrages à température ambiante. Ceci diffère des résultats obtenus pour le BC. On ne détecte pas de tendance claire quant à un éventuel impact du type de base incorporée ou du taux d'introduction. Seule la formulation B19-RME semblerait induire des émissions plus importantes mais la variabilité observée est trop importante pour être un résultat représentatif. Les surémissions sont en lien avec la régénération du filtre à particules (« all cycles »).

3.2.12.2. Carbone organique (OC)

La comparaison des facteurs d'émissions (EF) obtenus pour OC selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 49.



Figure 49 : Facteurs d'émission (EF) moyens en carbone organique (OC) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

Les émissions avec démarrage à température ambiante sont plus élevées que celles des cycles démarrés à chaud. L'incorporation de HVO et GTL seuls semble induire une diminution des émissions d'OC. La régénération du filtre à particules (« all cycles ») n'entraîne pas de surémissions marquées.

3.2.12.3. Rapport OC/EC

Les rapports OC/EC observés selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés sont présentés sur la Figure 50.



Figure 50 : Comparaison des rapports OC/EC selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

La nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction ne semblent pas avoir d'impact majeur sur le rapport OC/EC. Il est de 3.7±2.7 en moyenne ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus lors du projet RHAPSODIE 1 (7.5 ± 9.3).

L'utilisation de ce rapport permet, à partir d'observations dans l'air ambiant, de distinguer l'influence des émissions des véhicules essence (2.5-10) et Diesel (0.4-0.7) (Rogge et al., 1993; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004). Il se situe donc dans la gamme indiquée dans la littérature (1 à 28) pour des véhicules Diesel modernes (avec DPF ou SCR) (Shibata, 2019; Alves, 2015; Ruehl et al., 2015). Ce rapport était bien plus faible pour des véhicules Diesel plus anciens remettant en cause sa pertinence pour distinguer les sources de particules essence et Diesel.

3.2.13. Emissions de HAP

3.2.13.1. Emissions totales de Σ_{22} HAP (gaz + particules)

La comparaison des facteurs d'émissions (EF) obtenus pour les émissions totales de HAP (phases gazeuse et particulaire) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 51.



Figure 51 : Facteurs d'émission (EF) moyens en HAP totaux (Σ_{22} HAP, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés (all cycles : ensemble des échantillons ; no DPF reg. : échantillons n'incluant pas de phase de régénération SCRF ; barres d'erreur : écart type sur nombre total d'échantillons pour chaque condition d'évaluation)

Les émissions avec démarrage à température ambiante sont bien plus importantes que celles observées pour les cycles démarrés à chaud. Même si les résultats montrent de très grandes variabilités, quelle que soit la base de biocarburant introduit, une augmentation des émissions totales de HAP est observée avec l'augmentation du taux d'introduction. Les émissions les plus faibles sont observées avec le carburant B10-GTL et sont plus faibles qu'avec le carburant de base B7-RME. Les surémissions sont en lien avec la régénération du filtre à particules (« all cycles »).

3.2.13.2. Emissions totales du B[a]P (gaz + particules)

La comparaison des facteurs d'émissions (EF) obtenus pour les émissions totales de B[a]P, HAP de référence et le seul règlementé dans l'air ambiant, selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 52.



Figure 52 : Facteurs d'émission (EF) moyens en B[a]P total (benzo[a]pyrène, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

Pour ce composé spécifique aussi, les émissions avec démarrage à température ambiante sont bien plus importantes que celles observées pour les cycles démarrés à chaud. Une augmentation des émissions totales en B[a]P est observée avec l'augmentation du taux d'introduction mais seulement pour la base RME notamment à 19 %. Des émissions plus faibles que celles obtenues pour le carburant de base B7-RME sont observées avec les formulations incluant GTL ou HVO, notamment seuls. La régénération du filtre à particules (« all cycles ») n'entraîne pas de surémissions marquées étant donné que ce composé est essentiellement particulaire (cf. 3.2.13.3).

3.2.13.3. Emissions en phase particulaire de Σ_{22} HAP

La comparaison des facteurs d'émissions (EF) obtenus pour les émissions particulaires de HAP selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 53.



Figure 53 : Facteurs d'émission (EF) moyens en HAP particulaires (Σ_{22} HAP) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

Comme pour les HAP totaux (phase gazeuse et particulaire), les émissions avec démarrage à température ambiante sont bien plus fortes que celles observées pour les cycles démarrés à chaud. La nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction ne semblent pas induire d'impact significatif sur les émissions de HAP particulaires. Seule une augmentation pourrait être notée pour la base RME à 19 % si tant est que la différence soit significative. La régénération du filtre à particules (« all cycles ») n'entraîne pas de surémissions marquées.

Il est difficile de comparer ces résultats à ceux de la littérature car ceux-ci sont rapportés pour des véhicules plus anciens (normes Euro 2 à Euro 5) mais surtout les taux d'introduction de biodiesel testés sont beaucoup plus importants (de l'ordre de 50 à 100 %) ou les comparaisons réalisées le sont sur la base d'un carburant Diesel exempt de biocarburant (BO). Cependant de façon générale, le bénéfice sur les émissions de HAP particulaires n'est pas évident notamment pour des faibles taux d'introduction de biodiesel (augmentation et réduction des émissions peuvent être observées). A plus forte proportion (>30 %), le bénéfice semble conséquent mais à 100 % d'introduction les émissions sont plus importantes qu'avec un carburant BO (Borillo et al., 2018; Karavalakis et al., 2009a, b, 2010b, c, a, 2011; Bakeas et al., 2011; Yilmaz and Davis, 2016; Agarwal et al., 2015; Shibata, 2019; Nyström et al., 2016; Agarwal et al., 2013).

3.2.13.4. Partage gaz/particules des HAP

La comparaison des fractions en HAP totaux associées à la phase particulaire (F_p) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 54.



Figure 54 : Fraction des HAP totaux (Σ₂₂ HAP) associée à la phase particulaire (F_p) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

En moyenne, la proportion des HAP en phase gazeuse est supérieure à 90 %. Ces proportions sont comparables quelle que soit la formulation de carburant utilisée. Seules les émissions observées pour la base B10-GTL semblent un peu plus associées à la phase particulaire mais les différences ne semblent pas significatives.

3.2.13.5. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en HAP

Les profils chimiques en HAP obtenus pour les émissions totales (phases gazeuse et particulaire) sont présentés sur la Figure 55 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 55 : Profils chimiques moyens en HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg])

Comme généralement reporté dans la littérature (incluant le projet RHAPSODIE), les émissions totales en HAP sont largement dominées par le naphtalène (de l'ordre de 50 à 70 %) suivi par le phénanthrène et les méthyl-naphtalènes. La nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction ne semblent pas induire d'impact significatif sur le profil des émissions de HAP totaux. Seules des proportions en méthyl-naphtalènes plus importantes peuvent être notées pour les bases B19-RME et B26-GTL.

3.2.13.6. Profils chimiques des émissions particulaires en HAP

Les profils chimiques en HAP obtenus pour les émissions en phase particulaire sont présentés sur la Figure 56 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 56 : Profils chimiques moyens en HAP particulaires selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg.] ; composés essentiellement associés à la phase particulaire uniquement)

Comme observé lors du projet RHAPSODIE, les émissions de HAP en phase particulaire sont dominées par les benzofluoranthènes, composés caractéristiques des émissions Diesel (Nielsen, 1996; Li and Kamens, 1993; Rogge et al., 1993). La nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction ne semblent pas induire d'impact significatif sur le profil des émissions de HAP particulaires.

3.2.14. Emissions des oxy-HAP

3.2.14.1. Emissions totales (gaz + particules) de Σ_{23} Oxy-HAP

La comparaison des facteurs d'émissions (EF) obtenus pour les émissions totales d'oxy-HAP (phases gazeuse et particulaire) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 57.



Figure 57 : Facteurs d'émission (EF) moyens en oxy-HAP totaux (Σ_{23} Oxy-HAP, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés (all cycles : ensemble des échantillons ; no DPF reg. : échantillons n'incluant pas de phase de régénération SCRF ; barres d'erreur : écart type sur nombre total d'échantillons pour chaque condition d'évaluation)

Les émissions avec démarrage à température ambiante sont bien plus importantes que celles observées avec démarrage à chaud mis à part, de façon surprenante, pour la base B7-RME (notamment pour le cycle urbain où elles sont comparables). Compte tenu de la grande variabilité des émissions, seule la base B28-HVO semble avoir un effet prononcé sur les émissions des oxy-HAP avec une réduction significative de celles-ci. L'introduction de GTL pourrait aussi induire une réduction des émissions mais les résultats sont moins prononcés. Enfin, notons que les facteurs d'émission (EF) pour les oxy-HAP totaux sont 2 à 25 fois plus importants que ceux observés pour les HAP parents. Les surémissions sont en lien avec la régénération du filtre à particules (« all cycles »).

3.2.14.2. Emissions en phase particulaire de Σ_{23} Oxy-HAP

La comparaison des facteurs d'émission (EF) obtenus pour les émissions particulaires d'oxy-HAP selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 58.



Figure 58 : Facteurs d'émission (EF) moyens en oxy-HAP particulaires (Σ_{23} Oxy-HAP) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés (Le graphe interne encadré présente un zoom pour les carburants B7-RME à B26-GTL)

La différence entre les émissions avec démarrage à température ambiante et celles observées pour les cycles démarrás à chaud est bien marquée, comme pour les oxy-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire). Les émissions observées sont largement plus importantes pour la base B10-RME+HVO même si la variabilité observée est grande. L'impact de la nature de la base biodiesel ou de son taux d'introduction est bien plus limité pour les autres carburants. L'introduction de HVO ou GTL à 10 % semblerait réduire les émissions d'oxy-HAP particulaires tandis que les émissions sont plus importantes pour la base GTL à 26 %. Les facteurs d'émission (EF) pour les oxy-HAP particulaires sont 4 à 15 fois plus importants que ceux observés pour les HAP parents, sauf dans le cas de la base B10-RME+HVO pour lequel les émissions sont 130 fois plus importantes. Les surémissions sont en lien avec la régénération du filtre à particules (« all cycles ») notamment pour le carburant B7-RME.

Comme pour les HAP, la comparaison avec la littérature est difficile compte tenu des types de véhicules testés et des taux d'introduction de biocarburant. Généralement, l'introduction de biocarburant à des faibles taux a un impact limité sur les émissions d'oxy-HAP particulaires. L'augmentation du taux d'introduction induit une augmentation des émissions de ces composés et d'autant plus dans le cas de biodiesels oxydés (utilisation d'huile de friture ; UFOME : used frying oil methyl ester) (Karavalakis et al., 2010b, c, a, 2011; Nyström et al., 2016).

3.2.14.3. Partage gaz/particules des oxy-HAP

La comparaison des fractions en oxy-HAP totaux associées à la phase particulaire (F_p) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 59.



Figure 59 : Fraction des oxy-HAP totaux (Σ_{23} Oxy-HAP) associée à la phase particulaire (F_p) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

La proportion des oxy-HAP en phase gazeuse est supérieure à 90 %. Ces proportions sont comparables quelle que soit la formulation de carburant utilisée. Seules les émissions observées pour les bases B26-GTL et B10-RME+HVO présentent des proportions d'oxy-HAP en phase particulaire plus importantes explicitant les émissions plus importantes observées pour ces carburants.

3.2.14.4. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en oxy-HAP

Les profils chimiques en oxy-HAP obtenus pour les émissions totales (phases gazeuse et particulaire) sont présentés sur la Figure 60 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 60 : Profils chimiques moyens en oxy-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg])

De façon similaire au projet RHAPSODIE, les émissions sont dominées par le phthalic anhydride, 9-fluorenone, 1napthaldehyde et 9-10-phenanthrenequinone. Les proportions de ces composés semblent évoluer avec le taux d'introduction des bases biodiesel mais sans suivre un schéma clair. La proportion de 9,10-phenanthrenequinone est notamment plus importante avec l'augmentation du taux de RME et HVO seuls. Ce phénomène n'est pas observé une fois en mélange (B10-RME+HVO). La contribution de ce composé semble diminuer avec une plus forte proportion de GTL.

3.2.14.5. Profils chimiques des émissions particulaires en oxy-HAP

Les profils chimiques en oxy-HAP obtenus pour les émissions en phase particulaire sont présentés sur la Figure 61 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 61 : Profils chimiques moyens en oxy-HAP particulaires selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg.])

Les émissions d'oxy-HAP en phase particulaire sont dominées par phthalic anhydride, 1,2-naphthalic anhydride, 2,3naphthalenedicarboxilic anhydride et 9,10-phenanthrenequinone. Ce résultat est similaire à celui observé lors du projet RHAPSODIE. Les proportions sont variables et il est difficile d'établir un lien direct entre celles-ci et la nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction.

3.2.15. Emissions de nitro-HAP

3.2.15.1. Emissions totales (gaz + particules) de Σ_{16} Nitro-HAP

La comparaison des facteurs d'émission (EF) obtenus pour les émissions totales de nitro-HAP (phases gazeuse et particulaire) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 62.



Figure 62 : Facteurs d'émission (EF) moyens en nitro-HAP totaux (Σ_{16} Nitro-HAP, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés (all cycles : ensemble des échantillons ; no DPF reg. : échantillons n'incluant pas de phase de régénération SCRF ; barres d'erreur : écart type sur nombre total d'échantillons pour chaque condition d'évaluation)

Dans ce cas aussi, les émissions avec démarrage à température ambiante sont plus importantes que celles observées pour les cycles démarrés à chaud. Même si la variabilité des résultats est importante, l'introduction de RME à des taux plus importants (10 et 19 %) semble induire une augmentation des émissions en nitro-HAP. Les autres bases seules, HVO ou GTL, ne semblent pas induire d'impact sur les émissions de ces composés. Enfin, notons que les facteurs d'émission (EF) pour les nitro-HAP totaux peuvent être, selon les carburants, de deux fois plus faibles à deux fois plus importants que ceux observés pour les HAP parents. Les surémissions sont en lien avec la régénération du filtre à particules (« all cycles »).

3.2.15.2. Emissions en phase particulaire de Σ_{16} Nitro-HAP

La comparaison des facteurs d'émission (EF) obtenus pour les émissions particulaires de nitro-HAP selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 63.



Figure 63 : Facteurs d'émission (EF) moyens en nitro-HAP particulaires (Σ₁₆ Nitro-HAP) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

La différence entre les émissions avec démarrage à température ambiante et celles observées pour les cycles démarrás à chaud est bien marquée comme pour les nitro-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire). Comme pour les oxy-HAP particulaires, les émissions observées sont plus fortes pour la base B10-RME+HVO même si la variabilité observée est grande. L'impact de la nature de la base biodiesel ou de son taux n'est pas notable pour les autres carburants. Les facteurs d'émission (EF) pour les nitro-HAP particulaires sont comparables à ceux observés pour les HAP parents. La régénération du filtre à particules (« all cyles ») n'entraîne pas de surémissions marquées.

La comparaison avec la littérature est limitée compte tenu des types de véhicules testés et des taux d'introduction de biocarburant. Le bénéfice, avec des émissions un peu plus faibles, n'est constaté qu'à de forts taux d'introduction de biocarburant (supérieures ou égales à 50 %). Une augmentation très significative des émissions de ces composés est par contre observée dans la cas d'utilisation de biodiesel oxydés (huile de friture, UFOME) (Karavalakis et al., 2010b, c, a, 2011; Borillo et al., 2018).

3.2.15.3. Partage gaz/particules des nitro-HAP

La comparaison des fractions en nitro-HAP totaux associées à la phase particulaire (F_p) selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés est présentée sur la Figure 64.



Figure 64 : Fraction des nitro-HAP totaux (Σ_{16} Nitro-HAP) associée à la phase particulaire (Fp) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testés

La proportion des nitro-HAP en phase gazeuse est supérieure à 95 %, en lien avec le composé dominant qui est le 1nitronaphtalène (voir ci-dessous). Ces proportions sont comparables quelle que soit la formulation de carburant utilisée.

3.2.15.4. Profils chimiques des émissions totales (gaz + particules) en nitro- HAP

Les profils chimiques en nitro-HAP obtenus pour les émissions totales (phases gazeuse et particulaire) sont présentés sur la Figure 65 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 65 : Profils chimiques moyens en nitro-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg])

Les émissions sont largement dominées par le 1-nitronaphtalène (> 80 %). En effet, les systèmes de filtres à particules Diesel, avec des concentration en NO_x plus importantes avant traitement, induisent la formation de ce type de composé (Heeb et al., 2008). On ne distingue pas d'effet notable de la base biodiesel incorporée.

3.2.15.5. Profils chimiques des émissions particulaires en nitro-HAP

Les profils chimiques en nitro-HAP obtenus pour les émissions en phase particulaire sont présentés sur la Figure 66 selon les différentes formulations de carburants et les cycles de roulage testés.



Figure 66 : Profils chimiques moyens en nitro-HAP particulaires selon la formulation du carburant (moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules [no DPF reg.])

Pour les émissions de nitro-HAP en phase particulaire, aucun composé spécifique n'est prédominant. Ce résultat est similaire à celui observé lors du projet RHAPSODIE. La nature de la base biodiesel ou son taux d'introduction ne semblent pas impacter le profil d'émission de ces composés en phase particulaire. Il est uniquement possible de noter des proportions plus importantes de 5-nitroacenapthene et 9-nitroanthracene dans le cas du carburant B10-RME+HVO.

4. Valorisations

Characterization of polycyclic aromatic compounds emitted by EURO 6b and d-TEMP passenger cars: emission factors, gas/particle partitioning and source markers, A. Albinet, M. Leblanc, S. Raux, congrès IAC 2022 International Aerosol Conference, Athènes, Grèce du 4 au 9 septembre, <u>https://iac2022.gr/</u>

5. Conclusions / Perspectives

Le projet Rhapsodie 2 s'inscrit dans une série de travaux de recherche constituée de projets CORTEA antérieurs nommés Cappnor2 et Rhapsodie. Cappnor2 avait permis de dresser des bilans d'émissions de véhicules Diesel Euro 6b équipés de technologies de dépollution différentes, tandis que Rhapsodie établissait ceux de véhicules Diesel et essence Euro 6dTEMP. Rhapsodie 2 se distinguait donc de ces projets en ciblant les émissions d'un véhicule Diesel Euro 6d-ISC alimenté par des carburants incorporant diverses bases de biodiesel à plusieurs teneurs. Les protocoles d'essais des trois projets présentant des points communs, il est possible de comparer les masses de plusieurs substances émises par kilomètre sur cycle WLTC démarrés à température ambiante. Les véhicules Diesel partageant le même type de technologie de dépollution des NO_x présentent des émissions de HC et de CO très proches, tandis que les émissions de NOx diminuent avec les niveaux d'homologation. Les émissions de particules du véhicule le plus récent, en nombre, ainsi que pour EC et OC, sont les plus basses (cf. Figure 67 et Figure 68).



Figure 67 : Comparaison d'émissions issues des projets Cappnor2, Rhapsodie et Rhapsodie 2 (carburant B7-RME)



Figure 68 : Comparaison d'émissions non réglementées issues des projets Cappnor2, Rhapsodie et Rhapsodie 2 (carburant B7-RME)

A l'inverse, les émissions d'ammoniac croissent avec les niveaux d'homologation (cf. Figure 68) en raison probablement du plus grand recours à la SCR des NOx. Les émissions de protoxyde d'azote et de formaldéhyde n'évoluent pas. Les émissions de dioxyde de soufre dépendent avant tout de la teneur en soufre du carburant. Les mesures des autres espèces chimiques ne sont pas significatives.

Les émissions de HAP et de leurs dérivés sont principalement en phase gazeuse (> 80-90 %). Les émissions totales de HAP sont les plus faibles pour le véhicule Diesel le plus récent. Elles sont comparables pour les oxy-HAP, entre les deux véhicules Diesel testés mais plus importantes que pour les véhicules essence et notamment Euro 6d-TEMP. De plus, les émissions de nitro-HAP sont largement plus importantes pour le véhicule Diesel Euro-6d-ISC et les véhicules essence. Les différences s'expliquent par la formation de 1-nitronaphtalène (nitro-HAP largement prépondérant) en lien avec les émissions (avant traitement) de NOx, plus importantes pour les véhicules Diesel équipés de filtres à particules favorisant la formation de ce type de composé à partir du naphtalène (HAP prédominant). Comme indiqué auparavant, les émissions de NO_x du véhicule Diesel le plus récent sont plus faibles grâce à une utilisation accrue d'injection AdBlue qui se traduit par des émissions de NH₃ plus importantes. Avant traitement, les émissions de NO_x pour ce véhicule sont probablement équivalentes voire plus importantes. En assumant des émissions initiales de naphtalène équivalentes pour les deux véhicules Diesel, un bilan de masse molaire montre que la différence d'émission de 1-nitronaphtalène (2 nmoles/km) entre les deux véhicules proviendrait en grande partie, de la transformation de naphtalène (3 nmoles/km) par réaction avec les NO_x présents avant traitement. Ainsi, si les émissions de HAP parents sont largement réduites pour les véhicules les plus récents, cela se traduit par des émissions en dérivés de HAP plus importantes. L'impact en terme sanitaire est cependant bien difficile à apprécier car les équivalents toxiques ou simplement des données toxicologiques, ne sont disponibles pour ce type de composé que pour quelques-uns d'entre eux et avec un très faible degré de confiance.

Le projet Rhapsodie 2 a permis la quantification des émissions de nombreuses espèces chimiques d'un véhicule Diesel Euro 6d-ISC dans des conditions de roulage de type urbain et homologation. Environ 7 500 km ont été parcourus sur un banc d'essais véhicule au cours desquels 224 essais valides ont été produits (129 WLTP, 95 phases urbaines) et 19 régénérations de filtre à particules ont été observées. Les protocoles ont bénéficié d'améliorations issues de l'expérience acquise lors du projet Rhapsodie, tout particulièrement pour le prélèvement des échantillons en vue de l'analyse ultérieure des HAP et de leurs dérivés nitrés et oxygénés, ainsi que pour la mesure des particules de moins de 23 nm de diamètre.



Figure 69 : Comparaison des facteurs d'émission (EF) moyens en EC, OC, HAP, oxy-HAP et nitro-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) pour les différents véhicules testés lors de RHAPSODIE 1 et 2 (carburant B7-RME et essais WLTC avec démarrage à température ambiante uniquement ; véhicules Diesel : régénérations DPF exclues ; barres d'erreur : écart type sur le nombre total d'essais réalisés pour chacune des conditions de tests)

Les tableaux ci-dessous synthétisent les principaux enseignements issus de l'analyse des résultats, pour les émissions gazeuses réglementées (cf. Tableau 9), les émissions gazeuses non réglementées (cf. Tableau 10) et les émissions particulaires (cf. Tableau 11). De façon générale, quelle que soit la base de biocarburant (EMHV, HVO ou GTL) incorporée à la base gazole, et quel que soit le taux d'introduction retenu dans notre matrice d'essai, on ne distingue pas d'effet significatif sur les substances mesurées. Seules les émissions en carbone organique (OC) semblent plus faibles avec l'incorporation de HVO ou de GTL. Les résultats relatifs aux HAP et à leurs dérivés sont synthétisés dans le Tableau 12. La meilleure configuration de biodiesel semble la base B28-HVO qui donne des émissions comparables en HAP et nitro-HAP par rapport à la base B7-RME, mais qui permet de réduire les émissions d'oxy-HAP et de minimiser le rapport d'émission entre dérivés et HAP parents. La

base B10-RME+HVO entraine une dégradation des performances avec des émissions de dérivés de HAP plus élevées en phase particulaire et un rapport d'émission entre dérivés et HAP parents très élevé.

Effects	Emissions	Base	Introduction rate	Best configuration
CO 2	\simeq declared value	HVO, GTL & RME+HVO seem to ≌emissions (not obvious considering results variability)	IR ぷseem to further ひemissions	B28-HVO or B26-GTL
со	<< Euro 6 limit & CoC values	No clear effect of RME, HVO & GTL seem to ਠ emissions	No effect	B10 & B28-HVO
NOx	<< Euro 6 limit & CoC values (Brief NO, storage after engine start)	No clear effect	No clear effect	*
HCs	<< Euro 6 limit & CoC values	Not obvious for RME & RME+HVO, HVO & GTL could slightly Symposium	Not clear & variable depending on base	B26-GTL

Tableau 9 : Analyse synthétique pour les émissions gazeuses réglementées

Effects	Emissions	Base	Introduction rate	Best configuration
NH ₃	Mainly > €7 proposed scenarios (10 mg/km)	No clear tendencies (SCRF impact)	No clear tendencies (SCRF impact)	-
N ₂ O	< €7 proposed scenarios (10 mg/km)	No clear tendencies (catalyst effect)	No clear tendencies (catalyst effect)	
SO ₂	\simeq Minimum detectable concentration (MDC)	Not distinguishable (too low emissions)	Not distinguishable (too low emissions)	
CH₂O	Emissions < €7 proposed scenarios (5 mg/km) (Brief delay between engine start & CH ₂ O release)	No clear effect of RME & RME+HVO, while HVO ↔ emissions	No clear effect	B28-HVO
C ₂ H ₄ O	\simeq MDC	Not significant emissions	Not significant emissions	-
HCN	\simeq MDC	Not significant emissions	Not significant emissions	-
нисо	<i>≃ MDC</i>	Not significant emissions	Not significant emissions	
HNO ₃	Low emissions	Not significant emissions	Not significant emissions	-

Tableau 10 : Analyse synthétique pour les émissions gazeuses non réglementées

Effects	Emissions	Base	Introduction rate	Best configuration
SPN ₂₃	<< Euro 6 limit & CoC values	Not obvious tendencies (SCRF effect)	Not obvious tendencies (SCRF effect)	*
SPN ₁₀	<< Euro 6 limit & CoC values	Not obvious tendencies (SCRF effect)	Not obvious tendencies (SCRF effect)	•
BC	Low emissions (SCRF effect)	Not significant emissions	Not significant emissions	-
EC	-	No clear effect	No clear effect	÷
ос		S With HVO & GTL	No effect	B10-HVO, B28-HVO, B10-GTL, B26-GTL

Tableau 11 : Analyse synthétique pour les émissions particulaires

Effects	Emissions	Base	Introduction rate	Best configuration
HAPato			₽ with %	B10-GTL
HAP	-	No clear effect	No clear effect	-
Oxy-HAP ato	-	2 with HVO (28%) & GTL	No clear effect	B28-HVO
Oxy-HAP _p	*	Ø Ø RME+HVO ≌ with HVO & GTL (10%)	No clear effect	B10-HVO, B10-GTL
Nitro-HAP ato	122	No clear effect	# with % for RME	-
Nitro-HAPp			No clear effect	*

Tableau 12 : Analyse synthétique pour les émissions en HAP et leurs dérivés oxygénés et nitrés





Figure 70 : Ratios moyens d'émission des dérivés de HAP par rapport aux HAP parents selon la formulation du carburant et en considérant les émissions totales (phases gazeuse et particulaire) (en haut), ou uniquement les émissions particulaires (en bas) (no DPF reg. : moyenne des échantillons n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbas, I., Badran, G., Verdin, A., Ledoux, F., Roumié, M., Courcot, D., and Garçon, G.: Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity, Environ. Chem. Lett., 1–37, https://doi.org/10.1007/s10311-017-0697-0, 2018.

ACEA: The automobile industry-pocket guide, 2021.

- Agarwal, A. K., Gupta, T., Dixit, N., and Shukla, P. C.: Assessment of toxic potential of primary and secondary particulates/aerosols from biodiesel vis-à-vis mineral diesel fuelled engine, Inhal. Toxicol., 25, 325–332, https://doi.org/10.3109/08958378.2013.782515, 2013.
- Agarwal, A. K., Gupta, T., Shukla, P. C., and Dhar, A.: Particulate emissions from biodiesel fuelled CI engines, Energy Convers. Manag., 94, 311–330, https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.094, 2015.
- Ahmed, T. M., Bergvall, C., and Westerholm, R.: Emissions of particulate associated oxygenated and native polycyclic aromatic hydrocarbons from vehicles powered by ethanol/gasoline fuel blends, Fuel, 214, 381–385, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.059, 2018.
- Albinet, A.: Synthèse bibliographique sur les métriques d'évaluation de la toxicité des PM : mesure du potentiel oxydant pour l'évaluation du stress oxydant, LCSQA, 2020.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, Sci. Total Environ., 384, 280–292, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.028, 2007.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., and Jaffrezo, J.-L.: Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning, Atmos. Environ., 42, 43–54, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.009, 2008.
- Albinet, A., Tomaz, S., and Lestremau, F.: A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, Sci. Total Environ., 450–451, 31–38, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.068, 2013.
- Albinet, A., Nalin, F., Tomaz, S., Beaumont, J., and Lestremau, F.: A simple QuEChERS-like extraction approach for molecular chemical characterization of organic aerosols: application to nitrated and oxygenated PAH derivatives (NPAH and OPAH) quantified by GC–NICIMS, Anal. Bioanal. Chem., 406, 3131–3148, https://doi.org/10.1007/s00216-014-7760-5, 2014.
- Alves, C. A. and L., Diogo J. and Calvo, Ana I. and Evtyugina, Margarita and Rocha, Sónia and Nunes, Teresa: Emissions from Light-Duty Diesel and Gasoline in-use Vehicles Measured on Chassis Dynamometer Test Cycles, Aerosol Air Qual. Res., 15, 99–116, https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.01.0006, 2015.
- Baeza, A. and Marano, F.: Pollution atmosphérique et maladies respiratoires Un rôle central pour le stress oxidant, médecine/sciences, 23, 497–501, https://doi.org/10.1051/medsci/2007235497, 2007.
- Bakeas, E., Karavalakis, G., and Stournas, S.: Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions, Sci. Total Environ., 409, 1670–1676, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.024, 2011.
- Bandowe, B. A. M. and Meusel, H.: Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment A review, Sci. Total Environ., 581–582, 237–257, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.115, 2017.
- Bates, J. T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R. J., Tolbert, P. E., Abrams, J., Sarnat, S. E., Klein, M., Mulholland, J. A., and Russell, A. G.: Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects, Environ. Sci. Technol., 53, 4003–4019, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03430, 2019.
- Baulig, A., Garlatti, M., Bonvallot, V., Marchand, A., Barouki, R., Marano, F., and Baeza-Squiban, A.: Involvement of reactive oxygen species in the metabolic pathways triggered by diesel exhaust particles in human airway epithelial cells, Am. J. Physiol.-Lung Cell. Mol. Physiol., 285, L671–L679, https://doi.org/10.1152/ajplung.00419.2002, 2003.
- Bessagnet, B., Allemand, N., Putaud, J.-P., Couvidat, F., André, J.-M., Simpson, D., Pisoni, E., Murphy, B. N., and Thunis, P.: Emissions of Carbonaceous Particulate Matter and Ultrafine Particles from Vehicles—A Scientific Review in a Cross-Cutting Context of Air Pollution and Climate Change, Appl. Sci., 12, 3623, https://doi.org/10.3390/app12073623, 2022.
- Bolton, J. L., Trush, M. A., Penning, T. M., Dryhurst, G., and Monks, T. J.: Role of Quinones in Toxicology, Chem. Res. Toxicol., 13, 135–160, https://doi.org/10.1021/tx9902082, 2000.
- Borillo, G. C., Tadano, Y. S., Godoi, A. F. L., Pauliquevis, T., Sarmiento, H., Rempel, D., Yamamoto, C. I., Marchi, M. R. R., Potgieter-Vermaak, S., and Godoi, R. H. M.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and nitrated analogs associated to particulate matter emission from a Euro V-SCR engine fuelled with diesel/biodiesel blends, Sci. Total Environ., 644, 675– 682, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.007, 2018.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Atmospheric Meas. Tech., 3, 79–89, https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- CEN: European Committee for Standardization, EN-16909: 2017 Ambient air Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters. CEN, Brussels (Belgium)., 2017.
- CITEPA, juin 2022. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France Format Secten.

- Clergé, A., Goff, J. L., Lopez, C., Ledauphin, J., and Delépée, R.: Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health, Crit. Rev. Toxicol., 0, 1–27, https://doi.org/10.1080/10408444.2019.1605333, 2019.
- Degrendele, C., Kanduč, T., Kocman, D., Lammel, G., Cambelová, A., Dos Santos, S. G., Horvat, M., Kukučka, P., Holubová Šmejkalová, A., Mikeš, O., Nuñez-Corcuera, B., Přibylová, P., Prokeš, R., Saňka, O., Maggos, T., Sarigiannis, D., and Klánová, J.: NPAHs and OPAHs in the atmosphere of two central European cities: Seasonality, urban-to-background gradients, cancer risks and gas-to-particle partitioning, Sci. Total Environ., 793, 148528, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148528, 2021.
- Dhalla, N. S., Temsah, R. M., and Netticadan, T.: Role of oxidative stress in cardiovascular diseases, J. Hypertens., 18, 655–673, 2000.
- Donaldson, K., Stone, V., Seaton, A., and MacNee, W.: Ambient Particle Inhalation and the Cardiovascular System: Potential Mechanisms, Environ. Health Perspect., 109, 523–527, https://doi.org/10.2307/3454663, 2001.
- Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W., and Crespi, C. L.: Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols, Mutat. Res. Toxicol., 371, 123–157, https://doi.org/10.1016/S0165-1218(96)90103-2, 1996.
- Durant, J. L., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Taghizadeh, K., Busby, W. F., and Thilly, W. G.: Human Lymphoblast Mutagens in Urban Airborne Particles, Environ. Sci. Technol., 32, 1894–1906, https://doi.org/10.1021/es9706965, 1998.
- Environmental Health Criteria (EHC) 229: Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons, WHO Library, 2003.
- Gao, D., Ripley, S., Weichenthal, S., and Godri Pollitt, K. J.: Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management, Free Radic. Biol. Med., 151, 7–25, https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028, 2020.
- Hakkarainen, H., Aakko-Saksa, P., Sainio, M., Ihantola, T., Rönkkö, T. J., Koponen, P., Rönkkö, T., and Jalava, P. I.: Toxicological evaluation of exhaust emissions from light-duty vehicles using different fuel alternatives in sub-freezing conditions, Part. Fibre Toxicol., 17, 17, https://doi.org/10.1186/s12989-020-00348-0, 2020.
- Heeb, N. V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., and Mayer, A.: Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: conversion of PAHs versus formation of nitro-pAHs, Env. Sci Technol, 42, 3773–3779, https://doi.org/doi: 10.1021/es7026949, 2008.
- IARC: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, 2010.
- IARC: Some Chemicals Present in Industrial and Consumer Products, Food and Drinking-water, 2012.
- IARC (Ed.): Diesel and gasoline engine exhaust and some nitroarenes, Lyon (France), 2013.
- Idowu, O., Semple, K. T., Ramadass, K., O'Connor, W., Hansbro, P., and Thavamani, P.: Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons, Environ. Int., 123, 543–557, https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051, 2019.
- Karavalakis, G., Stournas, S., and Bakeas, E.: Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles, Atmos. Environ., 43, 1745–1752, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.033, 2009a.
- Karavalakis, G., Stournas, S., and Bakeas, E.: Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels, Sci. Total Environ., 407, 3338–3346, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.063, 2009b.
- Karavalakis, G., Fontaras, G., Ampatzoglou, D., Kousoulidou, M., Stournas, S., Samaras, Z., and Bakeas, E.: Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions, Environ. Pollut., 158, 1584–1594, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.017, 2010a.
- Karavalakis, G., Bakeas, E., and Stournas, S.: Influence of Oxidized Biodiesel Blends on Regulated and Unregulated Emissions from a Diesel Passenger Car, Environ. Sci. Technol., 44, 5306–5312, https://doi.org/10.1021/es100831j, 2010b.
- Karavalakis, G., Deves, G., Fontaras, G., Stournas, S., Samaras, Z., and Bakeas, E.: The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles, Fuel, 89, 3876–3883, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.002, 2010c.
- Karavalakis, G., Boutsika, V., Stournas, S., and Bakeas, E.: Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions, Sci Total Env., 409, 738–747, 2011.
- Kelly, F. J.: Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects, Occup. Environ. Med., 60, 612–616, https://doi.org/10.1136/oem.60.8.612, 2003.
- Keyte, I. J., Harrison, R. M., and Lammel, G.: Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons a review, Chem. Soc. Rev., 42, 9333–9391, https://doi.org/10.1039/C3CS60147A, 2013.
- Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E., and Brown, R. J. C.: A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, Environ. Int., 60, 71–80, https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019, 2013.
- Kontses, A., Dimaratos, A., Keramidas, C., Williams, R., Hamje, H., Ntziachristos, L., and Samaras, Z.: Effects of fuel properties on particulate emissions of diesel cars equipped with diesel particulate filters, Fuel, 255, 115879, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115879, 2019.
- Leblanc, M., Noel, L., Raux, S., D'Anna, B., R'Mili, B., Projet CAPPNOR Caractérisation des Particules et des Polluants Non Réglementés émis par les véhicules rapport final (2014)
- Li, C. K. and Kamens, R. M.: The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, Atmospheric Environ. Part Gen. Top., 27, 523–532, https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90209-H, 1993.

- Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M. Y., Oberley, T., Froines, J., and Nel, A.: Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage, Environ. Health Perspect., 111, 455–460, https://doi.org/10.1289/ehp.6000, 2003.
- Misaki, K., Takamura-Enya, T., Ogawa, H., Takamori, K., and Yanagida, M.: Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives, Mutagenesis, 31, 205–213, https://doi.org/10.1093/mutage/gev076, 2016.
- Mudway, I. S., Kelly, F. J., and Holgate, S. T.: Oxidative stress in air pollution research, Free Radic. Biol. Med., 151, 2–6, https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.031, 2020.
- Muñoz, M., Heeb, N. V., Haag, R., Honegger, P., Zeyer, K., Mohn, J., Comte, P. and Czerwinski, J.: Bioethanol Blending Reduces Nanoparticle, PAH, and Alkyl- and Nitro-PAH Emissions and the Genotoxic Potential of Exhaust from a Gasoline Direct Injection Flex-Fuel Vehicle, Environ. Sci. Technol., 50(21), 11853–11861, doi:10.1021/acs.est.6b02606, 2016.
- Nel, A.: Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles, Science, 308, 804–806, https://doi.org/10.1126/science.1108752, 2005.
- Nielsen, T.: Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, Atmos. Environ., 30, 3481–3490, 1996.
- Nyström, R., Sadiktsis, I., Ahmed, T. M., Westerholm, R., Koegler, J. H., Blomberg, A., Sandström, T., and Boman, C.: Physical and chemical properties of RME biodiesel exhaust particles without engine modifications, Fuel, 186, 261–269, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.062, 2016.
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human-Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of Fractionated Samples, Environ. Sci. Technol., 38, 682–689, https://doi.org/10.1021/es0347282, 2004.
- Pedersen, D. U., Durant, J. L., Taghizadeh, K., Hemond, H. F., Lafleur, A. L., and Cass, G. R.: Human Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of Mutagens and Other Organic Compounds, Environ. Sci. Technol., 39, 9547–9560, https://doi.org/10.1021/es050886c, 2005.
- Prahalad, A. K., Inmon, J., Dailey, L. A., Madden, M. C., Ghio, A. J., and Gallagher, J. E.: Air Pollution Particles Mediated Oxidative DNA Base Damage in a Cell Free System and in Human Airway Epithelial Cells in Relation to Particulate Metal Content and Bioreactivity, Chem. Res. Toxicol., 14, 879–887, https://doi.org/10.1021/tx010022e, 2001.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, Environ. Sci. Technol., 27, 636–651, https://doi.org/10.1021/es00041a007, 1993.
- Rosenkranz, H. S. and Mermelstein, R.: The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Environ. Sci. Health Part C Environ. Carcinog. Rev., 3, 221–272, https://doi.org/10.1080/10590508509373334, 1985.
- Ruehl, C., Herner, J. D., Yoon, S., Collins, J. F., Misra, C., Na, K., Robertson, W. H., Biswas, S., Chang, M.-C. O., and Ayala, A.: Similarities and Differences Between "Traditional" and "Clean" Diesel PM, Emiss. Control Sci. Technol., 1, 17–23, https://doi.org/10.1007/s40825-014-0002-7, 2015.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks, Environ. Sci. Technol., 33, 1578–1587, 1999.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C-1-C-32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, Environ. Sci. Technol., 36, 1169–1180, 2002.
- Shakya K.M., Griffin R.J. Secondary aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 2010, 44 pp. 8134–8139
- Shibata, K. and E., Kenji and Ishikawa, Naoya and Sakamoto, Kazuhiko: EC/OC and PAHs Emissions from a Modern Diesel Engine with DPF Regeneration Fueled by 10% RME Biodiesel, Aerosol Air Qual. Res., 19, 1765–1774, https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.12.0476, 2019.
- Sies, H., Berndt, C., and Jones, D. P.: Oxidative Stress, Annu. Rev. Biochem., 86, 715–748, https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-061516-045037, 2017.
- Srivastava, D., Tomaz, S., Favez, O., Lanzafame, G. M., Golly, B., Besombes, J.-L., Alleman, L. Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Perraudin, E., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fraction does matter for source apportionment. Part 1: A one-year campaign in Grenoble (France), Sci. Total Environ., 624, 1598–1611, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.135, 2018.
- Tomaz, S., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E. and Albinet, A.: Sources and atmospheric chemistry of oxy- and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France), Atmospheric Environment, 161, 144–154, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.04.042, 2017.
- Tomaz, S., Shahpoury, P., Jaffrezo, J.-L., Lammel, G., Perraudin, E., Villenave, E., and Albinet, A.: One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France): Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation, Sci. Total Environ., 565, 1071–1083, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137, 2016.
- UNECE LRTAP: European Union emission inventory report 1990–2014 under the UNECE Convention on Long-range transboundary Air Pollution, 2016.
- Walgraeve, C., Demeestere, K., Dewulf, J., Zimmermann, R., and Van Langenhove, H.: Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence, Atmos. Environ., 44, 1831– 1846, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.004, 2010.

- Yan, J., Wang, X., Gong, P., and Wang, C.: Nitrated polycyclic aromatic compounds in the atmospheric environment: A review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 0, 1–27, https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1748486, 2020.
- Yilmaz, N. and Davis, S. M.: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in a diesel engine fueled with diesel, biodiesel and biodiesel/n-butanol blends, Fuel, 181, 729–740, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.059, 2016.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K., and Lawson, D. R.: Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, J. Air Waste Manag. Assoc., 54, 1138–50, 2004.

INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

-

9
. 11
. 12
. 12
. 13
. 13
. 17
. 23
. 60
. 60
. 60
. 60

FIGURES

Figure 1 : Organisation du projet par tâches	9
Figure 2 : Caractéristiques du véhicule de test	. 10
Figure 3 : Caractéristiques de la motorisation et du système de post-traitement des émissions	. 10
Figure 4 : Variabilité de l'activation du Stop&Start et impact sur les émissions	. 10
Figure 5 : PCI volumique selon la densité des produits	. 11
Figure 6 : Origine des bases biodiesel	. 11
Figure 7 : Caractéristiques des cycles de test	. 14
Figure 8 : Instrumentation pour mesures et prélèvements dans les gaz bruts	. 14
Figure 9 : Instrumentation pour mesure du carbone suie dans les gaz dilués	. 15
Figure 10 : Instrumentation pour mesure de polluants réglementés et la spéciation d'hydrocarbures	
dans les gaz dilués par CVS	. 15
Figure 11 : Instrumentation de l'injection d'AdBlue	. 16
Figure 12 : Essais réalisés, par produit testé	. 18
Figure 13 : Recensement des régénérations rencontrées, par produit testé et par procédure d'essai	18
Figure 14 : Consommation volumique de carburant	. 19
Figure 15 : Températures moyennes des gaz mesurées aux bornes des éléments de post-traitemer	nt
	. 20
Figure 16 : Consommation d'AdBlue	. 20
Figure 17 : Delai d'activation de l'injection d'Adblue	. Z I
Figure To . Exemple generique d'illustration des resultats . Trace temporelle d'emissions et repartitu	ບເ ວວ
par priase de cycle	. ZZ
rigure 19 Exemple generique à indistration des resultats . Analyse des emissions par produit et p	וםי 22
Figure 20 : Trace temporelle des émissions de CO2 et répartition par phase de cycle	. 23 24
Figure 21 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO ₂	24
Figure 22 : Trace temporelle des émissions de CO et répartition par phase de cycle	25
Figure 23 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO	25
Figure 24 · Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de CO - Focus sur la	. 20
première phase "low"	26
Figure 25 · Trace temporelle des émissions de CO ₂ et répartition par phase de cycle	26
Figure 26 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de HC	. 27
Figure 27 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de HC - Focus sur la	· ·
première phase "low"	. 27
1 1	

Figure 28 : Spéciation des hydrocarbures imbrûlés prélevés pendant les 5 premières minutes de	
cycles ambiants	28
Figure 29 : Trace temporelle des émissions de NOx et répartition par phase de cycle	28
Figure 30 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NOx	29
Figure 31 : Trace temporelle des émissions de NO2 et répartition par phase de cycle	29
Figure 32 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NO2	30
Figure 33 : Trace temporelle des émissions de NH ₃ et répartition par phase de cycle	30
Figure 34 : Trace temporelle des concentrations de NH ₃ (en ppm)	31
Figure 35 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de NH3	31
Figure 36 : Trace temporelle des émissions de N2O et répartition par phase de cycle	32
Figure 37 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de N ₂ O	32
Figure 38 : Trace temporelle des émissions de SO ₂ et répartition par phase de cycle	33
Figure 39 : Trace temporelle des concentrations de HCHO et répartition par phase de cycle	33
Figure 40 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de HCHO	34
Figure 41 : Trace temporelle des concentrations de particules, mesurées en nombre, et répartition	par
phase de cycle	35
Figure 42 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de particules de diamètre	
supérieur à 23 nm, mesurées en nombre	35
Figure 43 : Analyse par produit et par procédure d'essais de la proportion de particules de diamètre	Э
compris entre 10 nm et 23 nm	36
Figure 44 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de particules de diamètre	~ ~
supérieur à 10 nm, mesurées en nombre	36
Figure 45 : Trace temporelle des émissions de carbone sule et répartition par phase de cycle	37
Figure 46 : Analyse par produit et par procédure d'essais des émissions de carbone suie	37
Figure 47 : Facteurs d'émission (EF) moyens en carbone élémentaire (EC) selon la formulation du	
carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « A	AII
cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en	
compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais	
réalisés selon les différentes conditions de tests.	38
Figure 48 : Facteurs d'émission (EF) moyens en carbone organique (OC) selon la formulation du	
carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « A	AII
cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en	
compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais	
réalisés selon les différentes conditions de tests.	39
Figure 49 : Comparaison des rapports OC/EC selon la formulation du carburant et le cycle de roula	ige
teste. L'ensemble des essais effectues pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une	
phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres	
d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais realises selon les différentes condition	ns
	40
Figure 50 : Facteurs d emission (EF) moyens en HAP totaux (2_{22} HAP, phases gazeuse et	
particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage teste. L'ensemble des essais	
enectues est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de regeneration du	
filtre a particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les parres d'erreur representent l'écart	44
type sur le nombre total d essais realises selon les differentes conditions de tests.	. 41
rigure 51. Facteurs d'emission (Er) moyens en blajP total (benzolajpyrene, phases gazeuse et	
particulaire) seion la formulation du carburant et le cycle de roulage teste. L'ensemble des essais	
filtre à particular ne contrace pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de regeneration du	
tinte a particules ne sont pas pris en comple (no DPF reg). Les partes d'effeur représentent recart	40
Figure 52 - Easteure d'émission (EE) meuere en HAD particulaires (Sur HAD) soler la formulation d	4Z
arburent et le gyale de reulege testé. L'angemble des pageis effectués est pris en compte pour « A	10
valor ». Les passis incluent une phase de régénération du filtre à particules particules priser and	MI .
cycles ». Les essais incluant une phase de regeneration du intre a particules ne sont pas pris en	
réalisés solon les différentes conditions de tests	10
Figure 52 : Fraction des UAD totoux (See UAD) accessée à la phase particulaire (C) acter la	43
Figure 55. Fraction des HAF totaux (222 HAF) associeté à la phase particulaire (Fp) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en	
compte nour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules par	sont
compte peur «rai cyoles ». Les essais moldant une phase de regeneration du nue à particules ne s	5011

pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total Figure 54 : Profils chimiques moyens en HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du Figure 55 : Profils chimiques movens en HAP particulaires selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules (no DPF reg) est représentée. Ne sont considérés que les composés essentiellement associés à la phase Figure 56 : Facteurs d'émission (EF) moyens en oxy-HAP totaux (Σ_{23} Oxy-HAP, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart Figure 57 : Facteurs d'émission (EF) moyens en oxy-HAP particulaires (Σ₂₃ Oxy-HAP) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais réalisés selon les différentes conditions de tests. Le graphe interne encadré présente un Figure 58 : Fraction des oxy-HAP totaux (Σ_{23} Oxy-HAP) associée à la phase particulaire (F_p) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total Figure 59 : Profils chimiques moyens en oxy-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du Figure 60 : Profils chimiques moyens en oxy-HAP particulaires selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules (no DPF Figure 61 : Facteurs d'émission (EF) moyens en nitro-HAP totaux (Σ_{16} Nitro-HAP, phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart Figure 62 : Facteurs d'émission (EF) moyens en nitro-HAP particulaires (Σ_{16} Nitro-HAP) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais réalisés selon les différentes conditions de tests......53 Figure 63 : Fraction des nitro-HAP totaux (Σ_{16} Nitro-HAP) associée à la phase particulaire (F_p) selon la formulation du carburant et le cycle de roulage testé. L'ensemble des essais effectués est pris en compte pour « All cycles ». Les essais incluant une phase de régénération du filtre à particules ne sont pas pris en compte (no DPF reg). Les barres d'erreur représentent l'écart type sur le nombre total d'essais réalisés selon les différentes conditions de tests......54 Figure 64 : Profils chimiques movens en nitro-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du Figure 65 : Profils chimiques movens en nitro-HAP particulaires selon la formulation du carburant. La moyenne des essais réalisés n'incluant pas de phase de régénération du filtre à particules (no DPF Figure 66 : Comparaison d'émissions issues des projets Cappnor2, Rhapsodie et Rhapsodie 2 57 Figure 67 : Comparaison d'émissions non réglementées issues des projets Cappnor2, Rhapsodie et Figure 68 : Comparaison des facteurs d'émission (EF) moyens en EC, OC, HAP, oxy-HAP et nitro-HAP totaux (phases gazeuse et particulaire) pour les différents véhicules testés lors de RHAPSODIE 1 et 2. Seuls les essais WLTC avec démarrage à température ambiante sont considérés. Pour les

SIGLES ET ACRONYMES

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AE-33	Aethalometer model AE33
AGVES	Advisory Group on Vehicle Emission Standards
вс	Black Carbon
BTL	Biomass-To-Liquid
CLOVE	Consortium for ultra-Low Vehicle Emissions
CoC	Certificate of Conformity
COV	Composés organiques volatiles
CVS	Constant Volume Sampling
DNA	Deoxyribonucleic acid
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DPF	Diesel Particulate Filter
EC	Elemental Carbon
EF	Emission Factor
EHC	Environmental Health Criteria
EMAG	Ester Méthylique d'Acide Gras
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
EUSSAR-2	European Supersites for Atmospheric Aerosol Research 2
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FPS4000	Fine Particle Sampler 4000
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
GC	Gas Chromatography
GTL	Gas-To-Liquid
НАР	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
нс	Hydrocarbures imbrûlés
нио	Hydrotreated Vegetable Oil
IARC	International Agency for Research on Cancer
IFPEN	IFP Energies nouvelles
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
ISC	In-Service Conformity
LQ	Limite de Quantification
MDC	Minimum Detectable Concentration
NICI-MS	Negative ion Chemical ionization – Mass Spectrometry
NIST	National Institute of Standards and Technology
OC	Organic Carbon
OME-1	OxyMethylene Ether
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PLE	Pressurized Liquid Extraction
PM	Particulate Mass
PMP	Particle Measurement Programme
PN	Particle Number
PNA	Passive NOx Adsorber
ppm	Partie par million
PUF	Polyurethane Foam

QA	Quality Assurance
QC	Quality Control
QuEChERS	Quick Easy Rugged Effective and Safe
RDE	Real Driving Emissions
RME	Rapeseed oil Methyl Ester
ROS	Reactive Oxygen Species
S&S	Stop & Start
SCR	Selective Catalytic Reduction
SCRF	Selective Catalytic Reduction on Filter
SOA	Secondary Organic Aerosol
SRM	Standard Reference Materials
SUV	Sport Utility Vehicle
UFOME	Used Frying Oil Methyl Ester
UHPLC	Ultra High-Performance Liquid Chromatography
WLTC	Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle
L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique - nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, air, économie circulaire, alimentation, déchets, sols, etc., nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et solidaire et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.





Projet RHAPSODIE 2 Rapport final

Le projet RHAPSODIE 2 dresse une analyse approfondie des émissions d'un véhicule de type SUV Diesel compact homologué selon la norme la plus récente (Euro 6d-ISC), représentatif des marchés automobiles Français et Européens. Les nombreux polluants règlementés et non règlementés gazeux et particulaires étudiés en conditions de roulage mixtes et urbaines sur une distance cumulée supérieure à 7500 km mettent majoritairement en évidence l'absence ou le peu d'effets négatifs ou positifs de l'usage des carburants biodiesels évalués (issus de différentes bases : RME, HVO, GTL, et pour plusieurs teneurs (< 30 %), par rapport au gazole B7-RME de référence. Parmi ceux-ci, le carburant contenant 28 % d'huile végétale hydrogénée (B28-HVO) semble celui apportant les bénéfices les plus intéressants (e.g. réduction des émissions d'oxy-HAP) tandis que la configuration B10-RME+HVO entraine une dégradation de certaines émissions notamment des dérivés nitrés et oxygénés de HAP en phase particulaire.

Avec plus de 150 composés étudiés (dont plus de 80 HAPs et dérivés) et plus de 100 quantifiés (dont plus de 60 HAPs et dérivés) sur une distance cumulée supérieure à 7500 km, le projet RHAPSODIE 2 dresse un bilan étendu des émissions règlementées et non règlementées gazeuses et particulaires d'un véhicule Euro 6d-ISC et met majoritairement en évidence le peu d'effets négatifs ou positifs de l'usage des biocarburants Diesel (RME, HVO, GTL à des teneurs < 30 %) évalués, par rapport au gazole B7-RME de référence.

