

LES ÉMISSIONS PAR PERMÉABILITÉ À TRAVERS LES CANALISATIONS DES VÉHICULES AUTOMOBILES

B. DEWIMILLE, G. DURIEZ et J.-M. RABILLOUD

Institut français du pétrole¹

F. BONHOURE

PSA²

P. MOULINIER et C. BEZIAU

Renault³

Un des objectifs de la politique environnementale de l'Union européenne est de réduire les émissions des véhicules automobiles. Les normes Euro 96 et Euro 2000 s'intéressent en particulier aux émissions par évaporation dues à la perméation du carburant à travers les matériaux polymères.

Dans ce papier, nous exposons la méthode d'essai des lignes de carburant développée à l'IFP avec PSA et Renault. Nous présentons également des résultats obtenus avec divers types de canalisations et plusieurs fluides d'essai. Au vu de ces résultats et de la sévérité des nouvelles normes, les équipementiers et les fournisseurs de matières doivent développer de nouvelles solutions afin d'améliorer la résistance à la perméation.

EMISSIONS DUE TO PERMEATION THROUGH THE VEHICLE FUEL LINES

The aim of the environmental policy of the European Union is to reduce the automotive hydrocarbon emissions. The Euro 96 and future Euro 2000 standards are particularly dealing with the emissions due to fuel permeation through polymeric materials.

In this paper, the testing procedure for fuel lines developed at IFP, PSA, and Renault, is described. Results obtained with various types of fuel lines and several fuels are detailed. According to these results and to the new stringent standards, equipment and material suppliers will have to develop new solutions with improved permeation resistance.

LAS EMISIONES POR EFECTO DE PERMEABILIDAD A TRAVÉS DE LAS CANALIZACIONES DE LOS VEHÍCULOS AUTOMÓVILES

Uno de los objetivos de la política medioambiental de la Unión Europea reside en reducir las emisiones procedentes de los vehículos automóviles. Las normas Euro 96 y Euro 2000 tratan fundamentalmente, de las emisiones por evaporación derivadas de la penetración del carburante a través de los materiales polímeros.

En el presente artículo, los autores exponen el método de ensayo de las líneas de carburante que se han desarrollado por el IFP con PSA y Renault. También se presentan los resultados conseguidos con diversos tipos de canalizaciones y varios fluidos en ensayo. Habida cuenta de estos resultados y del grado de severidad de las nuevas normas, los fabricantes de equipos y los proveedores de materias deben desarrollar nuevas soluciones con objeto de mejorar la resistencia a la penetración.

1 1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

2 DETA/Matériaux et Technologies,
Route de Gisy,
78140 Velizy-Villacoublay

3 DIMAT/Polymères et Mise en œuvre
67, rue des Bons Raisins,
92500 Rueil-Malmaison

INTRODUCTION – LIMITATION DES ÉMISSIONS

L'Union européenne a défini une politique environnementale visant à améliorer la qualité de l'air et notamment à réduire les émissions d'hydrocarbures par les véhicules automobiles.

Malgré les importants progrès techniques qui ont permis une réduction sensible des émissions, l'augmentation constante du trafic routier impose de nouvelles avancées, et un durcissement des règlements européens est prévu à l'horizon 2000.

La réglementation européenne prévoit notamment une mesure plus sévère des émissions, inspirée d'une méthode californienne et qui consiste à déterminer dans une chambre d'essai (dite VT SHED) le niveau d'hydrocarbures émis par évaporation pour un véhicule à l'arrêt [1]. La figure 1 donne les déroulements simplifiés de l'essai Euro 96 et de la proposition d'essai Euro 2000.

Le durcissement consiste à soumettre le véhicule préconditionné à 25 heures de mesure, ce qui est à comparer aux 2 heures du test Euro 96. Le carburant d'essai est, dans un premier temps, un fluide sans plomb et non alcoolisé, mais il n'est pas impossible que les directives européennes évoluent dans les années à venir. En effet, il semble qu'éventuellement la réglementation puisse s'appliquer à des véhicules usagés et surtout la présence de produits oxygénés pourrait encore rendre l'essai plus sévère. Le niveau d'exigence sur les émissions demeure inchangé : 2 g maximum de perte par évaporation lors de l'essai pour l'ensemble du véhicule.

Les travaux menés par les constructeurs au sein de l'ACEA montrent que les véhicules doivent nécessairement progresser afin de satisfaire à cette future réglementation. Les progrès à réaliser concernent prioritairement l'ensemble du circuit à carburant estimé responsable des trois quarts des évaporations constatées, mais des progrès sont également nécessaires sur les peintures plastiques et autres fluides du moteur.

Les matières plastiques composant les réservoirs et canalisations du circuit à carburant sont sujettes à des phénomènes de perméabilité [2] qu'il est nécessaire de quantifier afin de pouvoir les réduire efficacement, sous peine de devoir revenir à des solutions métalliques.

Des chambres d'essai réduites ont été préalablement mises au point pour étudier la perméabilité et/ou l'étanchéité des réservoirs et des circuits complets.

PSA, Renault et l'IFP se sont particulièrement intéressés à la mise au point d'un dispositif permettant d'évaluer la contribution des canalisations et des connexions aux émissions d'un véhicule. Le dispositif porte le nom d'AMEC (Appareillage de Mesure des Émissions de Carburant).

1 APPAREILLAGE DE MESURE DES ÉMISSIONS DE CARBURANT (AMEC)

1.1 Objectifs

La nécessité de maîtriser les émissions de carburant à travers les différents éléments du circuit carburant, ici entre le réservoir et le moteur (canalisations, raccords,

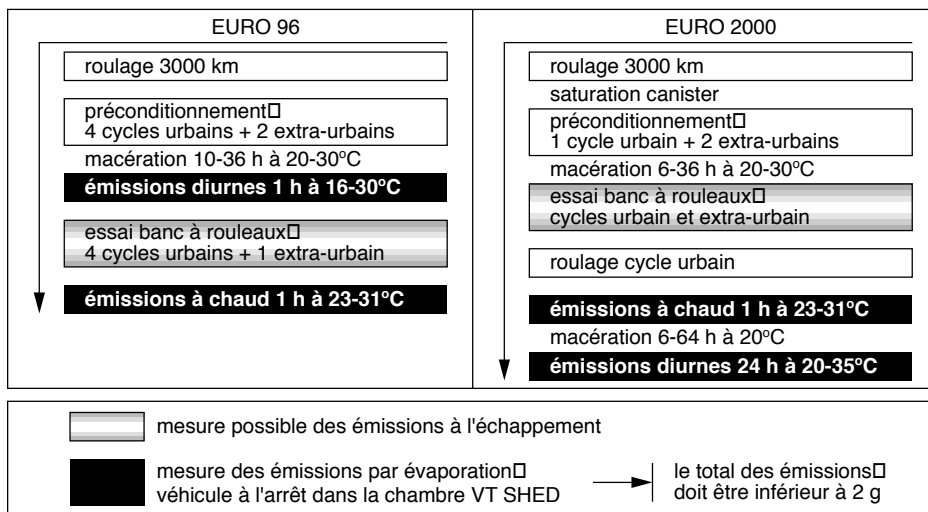


Figure 1

Déroulements simplifiés des procédures Euro 96 et Euro 2000.

Succinct development of the Euro 96 and Euro 2000 procedures.

rampe d'injection), a conduit *PSA* et *Renault* à se doter d'un outil de caractérisation et d'étude. Les constructeurs français et *l'IFP* ont donc financé à partir de 1994 la réalisation d'un appareillage (l'AMEC) permettant la mesure des émissions sur des éléments du circuit soumis à une circulation de carburant sous pression et température.

Les objectifs principaux sont les suivants :

- permettre aux constructeurs de disposer d'un outil indépendant ;
- réaliser la mise au point des procédures d'essai, en particulier grâce à des essais interlaboratoires ;
- évaluer et comparer les solutions proposées par les fournisseurs ;
- réaliser des études de base sur les mécanismes de perméation, les effets des paramètres, l'analyse des émissions, etc. ;
- et bien entendu, de mettre à la disposition des fournisseurs cet appareillage d'essai.

1.2 Méthode d'essai

Cette méthode est en cours de définition et elle est basée sur les travaux déjà réalisés chez la plupart des producteurs de matières plastiques dont les produits sont, ou peuvent être, utilisés pour la réalisation des canalisations [3] [4] [5].

Des communications précédentes ont fait le point sur les interactions entre les matériaux polymères et les fluides automobiles [6] [7], nous y décrivons en particulier la perméation des carburants à travers ces matières.

Nous ne donnerons ici qu'un résumé du principe de l'appareillage et de la méthodologie.

La canalisation à tester (de préférence d'une longueur de 2 m) soumise à une circulation de carburant, est placée dans une cellule régulée en température dans laquelle circule un flux d'azote qui entraîne les vapeurs de carburant qui ont diffusé à travers les parois de la canalisation. Ces vapeurs sont ensuite adsorbées sur des charbons actifs, lesquels sont régulièrement pesés pour en déduire la masse de carburant captée.

Le circuit de carburant comprend, outre la canalisation à tester, une pompe et un réservoir régulé en température sous pression d'azote. Des capteurs de température, de débit et de pression permettent de réguler et contrôler les différents paramètres de fonctionnement de l'appareillage.

L'essai se déroule de la façon suivante :

- Afin de limiter le temps d'essai sur l'appareillage, les canalisations peuvent être préconditionnées en étuve après avoir été remplies de carburant, ceci pendant 500 heures à la température de l'essai. On effectue des pesées et des renouvellements de fluide.
- Les canalisations sont ensuite montées dans les cellules étanches avec leurs raccordements à l'extérieur. La mesure proprement dite des émissions peut être lancée.
- Le calcul de la vitesse de perméation s'effectue après obtention de l'équilibre, sur une période d'émissions stables d'au moins 300 heures. Les variations dimensionnelles sont également observées.

Les émissions de carburant, ou vitesses de perméation sont exprimées en masse de carburant par unité de temps et par unité de longueur des tubes ou de surface en contact avec le fluide. Le véritable coefficient de perméabilité devrait, lui, être calculé en tenant compte de l'épaisseur de la paroi.

1.3 Appareillage AMEC

L'installation réalisée à *l'IFP* comporte deux ensembles séparés comprenant chacun trois cellules. Chaque ensemble dispose d'un réservoir à carburant et des moyens de chauffage et de pompage du fluide d'essai ainsi que d'azote. La figure 2 donne le schéma de principe d'un poste de l'installation et la photographie de la figure 3 montre trois des six postes.

1.4 Étalonage et analyses par chromatographie

Nous avons vérifié dans les conditions habituelles de mesure que l'efficacité des charbons actifs se situait entre 95 et 98 %. D'autre part, nous avons expérimenté des prélèvements sur le circuit de récupération des vapeurs afin d'effectuer des analyses détaillées par chromatographie en phase gazeuse sur les vapeurs de carburant qui ont traversé les parois de la canalisation. Des analyses peuvent également être effectuées sur le liquide d'essai.

2 EXEMPLE DE RÉSULTATS

La figure 4 montre une courbe type de perméabilité d'un fluide passant à travers une paroi. La phase 1

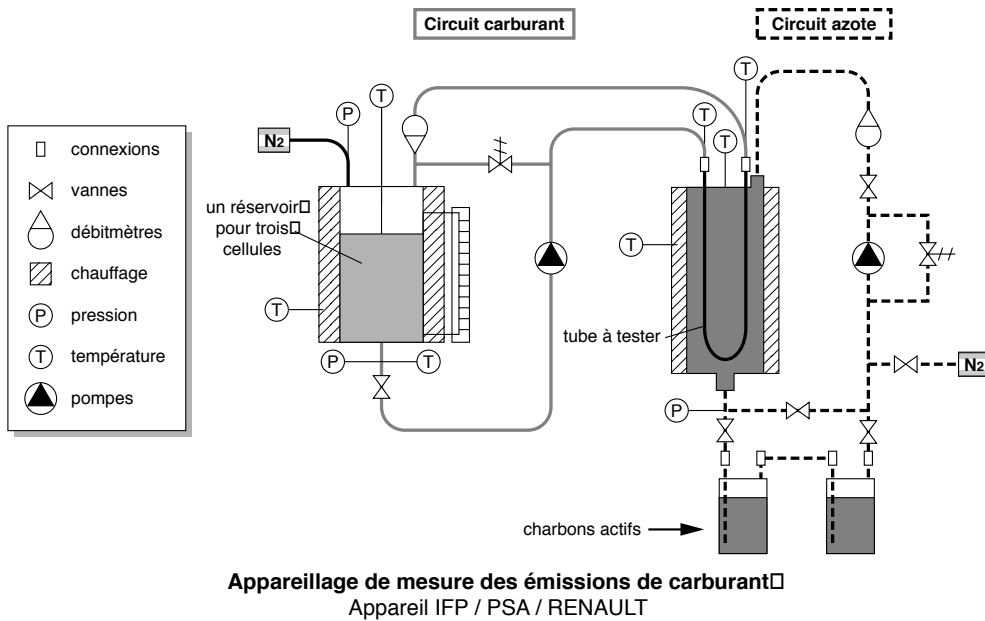


Figure 2

Schéma d'un des six postes de mesure de l'AMEC (le réservoir alimente 3 postes).

The testing apparatus AMEC: one of the six cells (the fuel tank supplies 3 cells).



Figure 3

Vue partielle (3 postes) de l'installation AMEC :

- baie de commande et de contrôle à gauche ;
- 3 cellules d'essai en haut et réservoir de carburant en haut à droite ;
- piégeage des émissions par charbons actifs, pompes N2 et carburant au centre ;
- bains de chauffage des cellules et du réservoir en bas.

Partial view (3 cells) of the AMEC apparatus:

- control on the left;
- 3 cells at the top and fuel tank at the top right;
- activated carbon traps, N2 and fuel pumps on the center;
- thermostated baths for the cells and the fuel tank below.

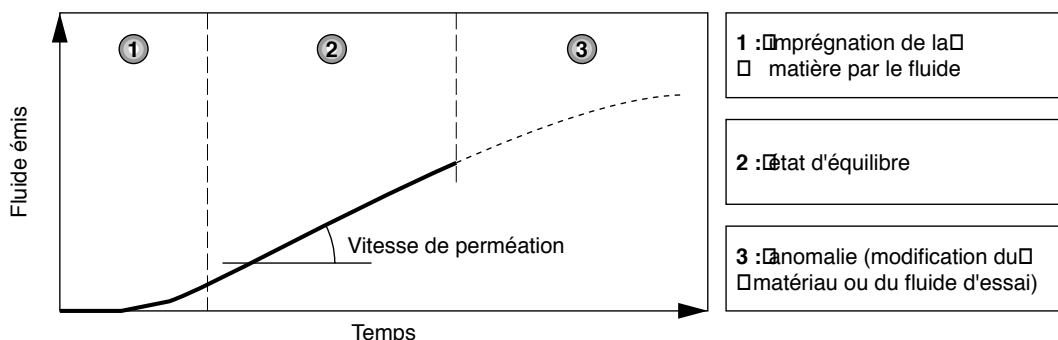


Figure 4

Courbe type de perméabilité.

Typical curve of a permeation testing.

durant laquelle la matière s'imprègne du liquide d'essai est de préférence réalisée lors du préconditionnement. La phase 2 permet la mesure de la vitesse de perméation et est parfois suivie d'une troisième phase montrant un comportement anormal. Cette anomalie peut être due à une évolution du matériau (par exemple la disparition d'un plastifiant) ou du fluide d'essai (épuiement du ou des constituants qui présentent les vitesses de perméation les plus élevées) et se caractérise souvent par une baisse de la perméabilité.

2.1 Résultats obtenus avec des canalisations commerciales

La figure 5 donne les courbes obtenues avec 4 types de canalisation en présence d'un fluide synthétique contenant du méthanol (fluide O) à 60 °C. Ces conditions d'essai sont sévères et induisent des comportements très différents.

La canalisation sous châssis la plus classique est ici représentée par le polyamide PA 11 : la courbe présente deux pentes probablement liées au départ du plastifiant. Le polyamide PA 12 est ici beaucoup plus plastifié que le précédent ce qui provoque une augmentation importante de la perméabilité.

Une façon de réduire la perméabilité est d'utiliser un tube multicouche, ici PVDF/PA 12, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) favorisant moins le passage du méthanol que les polyamides.

La quatrième canalisation (étudiée pour être utilisée près du moteur) est un multicouche d'élastomères, la couche interne étant un élastomère fluoré beaucoup plus performant que les caoutchoucs habituels. Une canalisation à base de caoutchouc nitrile

aurait une perméabilité au fluide O beaucoup plus élevée que celle de ce fluoroélastomère (dans un rapport 10 environ).

La figure 6 montre l'effet du type de fluide d'essai. La canalisation à base d'élastomère fluoré voit son taux d'émissions passer de 13,4 g/m.24 h avec le fluide synthétique O (contenant 15 % de méthanol) à 3 g/m.24 h avec le carburant L (sans plomb et sans alcool, actuellement utilisé pour les essais SHED). De même les polyamides ont un bien meilleur comportement en l'absence de méthanol.

Afin de mieux illustrer la sélectivité des matériaux vis-à-vis des constituants des carburants, nous avons pratiqué des analyses détaillées par chromatographie des vapeurs émises par les canalisations. La figure 7 donne pour les quatre canalisations (déjà mentionnées sur la figure 5) la répartition des 3 constituants du fluide d'essai.

Le fluide O circulant dans la canalisation a pour composition : 15 % de méthanol, 42,5 % de toluène et 42,5 % d'isooctane en volume (les teneurs en masse après analyse du liquide étaient respectivement 15,4 %, 47,3 % et 37,3 %). Nous retrouvons dans les émissions de tous les tubes le méthanol comme constituant majoritaire. Le toluène (hydrocarbure aromatique) passe ensuite nettement mieux que l'isooctane (hydrocarbure isoparaffinique).

Les polyamides sont très sensibles au méthanol et la forte plastification du PA 12 (ici doublée par rapport à celle du PA 11) augmente fortement la perméabilité globale et en particulier celle au toluène. Si la couche PVDF du multicouche a un effet important sur le niveau d'émission, elle est, elle aussi, préférentiellement perméable au méthanol. Dans le cas de

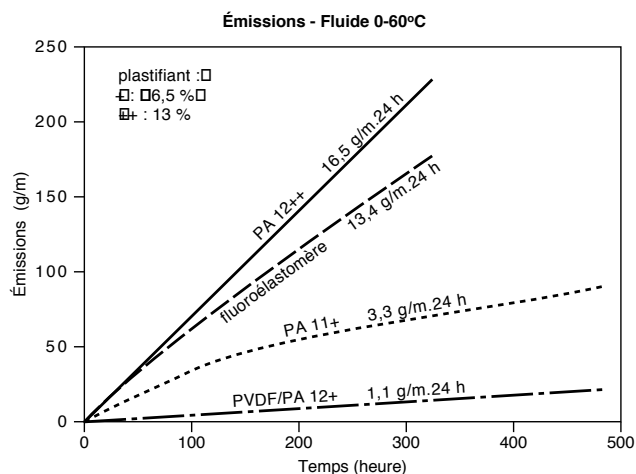


Figure 5

Émissions de carburant mesurées à 60 °C sur des canalisations utilisées sur les véhicules.

Permeation rates at 60°C of various commercial fuel lines.

Fuel O: 42.5% isooctane + 42.5% toluene + 15% methanol (% volume).

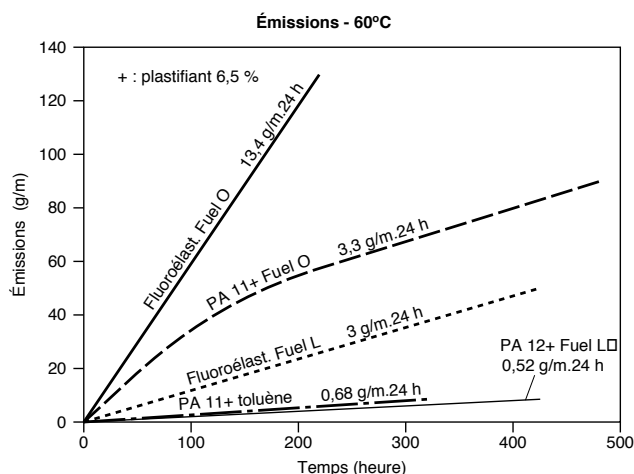


Figure 6

Effets de divers carburants sur les émissions à travers un élastomère fluoré et des polyamides.

Effects of various fuels on the permeation rates of a fluoroelastomer and two polyamides.

Fuel O: 42.5% isooctane + 42.5% toluene + 15% methanol (% volume).

Fuel L: unleaded fuel without alcohol.

l'élastomère, la part du toluène est presque aussi élevée que celle du méthanol.

Ces quelques exemples illustrent les informations qu'il est possible d'acquérir avec cet appareillage et ceci dans les conditions d'essai représentatives de l'utilisation sur véhicule.

CONCLUSION

La méthode d'essai que nous avons décrite demande des moyens assez importants, cependant le principe en est relativement simple, en particulier la mesure par adsorption sur des charbons actifs. Les mesures que nous avons effectuées jusqu'à présent donnent une gamme très large de perméabilité (de 0,02 à 20 g/m.24 h). Si l'on compare cette procédure avec la méthode de mesure de la perméabilité par pesée de petites cellules fermées par un disque du matériau à tester, elle présente plusieurs avantages : la surface de matière en contact avec le fluide est beaucoup plus importante (au moins 10 fois supérieure), de plus le grand volume de fluide permet de limiter l'évolution de sa composition et enfin, les conditions sont beaucoup plus représentatives, d'une part, de l'application réelle sur véhicule et d'autre part, du point de vue mise en œuvre de la matière (moulage et extrusion peuvent conduire à des propriétés différentes).

L'évolution prévue de notre appareillage d'essai est l'installation sur le site d'un système d'analyse par chromatographie gazeuse des émissions. Ces analyses devront permettre de faire des mesures globales avec un détecteur FID (méthode analogue à celle utilisée par le test SHED) mais aussi de détailler les constituants dans le cas des faibles émissions.

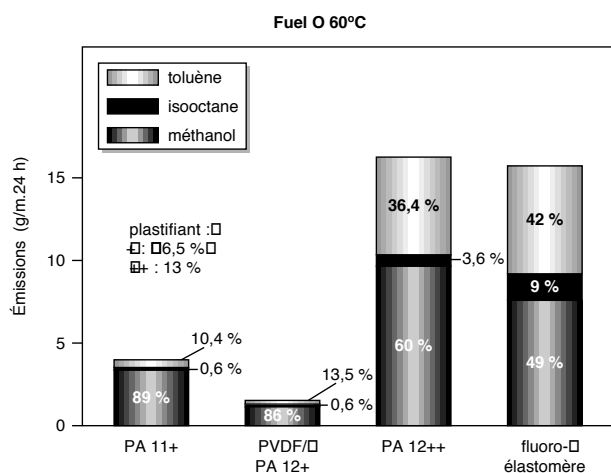


Figure 7

Analyse par chromatographie des émissions à travers des canalisations commerciales.

Chromatographic analysis of the emissions through commercial fuel lines.

Le choix des fluides d'essai est très important sur la perméabilité des matériaux. Il est clair que l'utilisation d'un carburant contenant du méthanol augmente sensiblement les émissions, or, dans le cadre des procédures Euro 96 et Euro 2000, c'est le fluide L (carburant sans plomb et sans alcool) qui est spécifié. C'est donc avec ce carburant que sont actuellement effectués les essais SHED sur véhicule et il en est de même pour les essais de qualification sur les éléments des circuits à carburant. Cependant, le choix des constructeurs français prendra également en compte les performances des nouvelles solutions avec des carburants oxygénés, en particulier pour l'exportation des véhicules dans des pays dont les normes sont différentes.

De plus, il semble possible que la procédure Euro 2000 évolue vers l'utilisation d'un carburant oxygéné, non seulement pour l'homologation des véhicules neufs mais peut-être pour des véhicules usagés.

Les nouvelles exigences demandent donc **une évolution sensible des canalisations actuelles** (typiquement en polyamide 11 ou 12 pour les tubes rigides, et à base de caoutchouc nitrile PVC pour les tubes souples). Les nouvelles solutions moins perméables (tubes multicouches, etc.) devront également satisfaire à l'ensemble des cahiers des charges (résistances aux chocs, aux vibrations, au feu, facilité de raccordement et de mise en place, étanchéité des raccords, etc.). Il est donc clair qu'un saut technologique non négligeable pourrait s'avérer nécessaire aussi bien au niveau des

matériaux employés que des structures des canalisations. Cependant un bilan économique devra prouver la supériorité des polymères par rapport aux matériaux métalliques absolument imperméables ; les constructeurs choisiront en effet les solutions qui présenteront le meilleur compromis performances/coût.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Détermination des émissions par évaporation provenant des véhicules à moteur à allumage commandé. Essai type IV. *JO des Communautés européennes*, n° C 81/87, 30 mars 1990.
- 2 Comportement des plastiques et des caoutchoucs au contact des carburants futurs. Étude Renault/Elf/Atochem/IFP. *Bulletin technique Renault*, n° 66, p. 22, juillet 1990.
- 3 Ries-Hüls H. (1995), *Advanced Multilayer Tubing to Cut Petrol Emissions*. British Plastics & Rubber, p. 28, février 1995.
- 4 Alternate fuel compatibility test data for engineering plastics. *Document Hochst-Celanese. SAE Cooperative Research Report*, septembre 1990.
- 5 Stahl W.M. et R.D. Stevens (1992), Fuel-Alcohol permeation rates of fluoroelastomers, fluoroplastics, and fuel resistant materials. DuPont. *SAE Technical Paper series 920163, SAE International Congress & Exposition*, Detroit, 24-28 février 1992.
- 6 Dewimille B., B. Flaconnèche, J. Jarrin, J.-M. Rabilloud, G. Serpe et P. Detournay (1994), Matériaux polymères et fluides automobiles. *JEMA 94*, Le Havre, 27-28 septembre 1994.
- 7 Jarrin J., B. Dewimille, B. Flaconnèche et E. Vinciguerra (1997), Perméabilité aux hydrocarbures d'associations de polymères. *Colloque SAGE*, 19-20 mars 1997, Paris.

Manuscrit définitif reçu en septembre 1997