

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 14.09.01.

30) Priorité : 16.09.00 DE 10045939.

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.03.02 Bulletin 02/12.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : DAIMLERCHRYSLER AG Aktiengesellschaft — DE.

72) Inventeur(s) : HURLAND ARMIN, KEMMLER ROLAND, MOOS RALF, PLOG CARSTEN, STENGEL THOMAS et VOIGTLANDER DIRK.

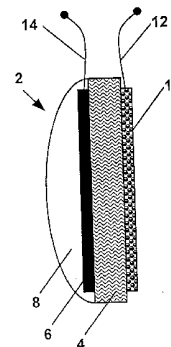
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54) **SONDE POUR DETERMINER LA CONCENTRATION EN COMPOSES SOUFRES DANS UN LIQUIDE.**

57) L'invention concerne une sonde (2) pour déterminer la concentration en composés soufrés dans un liquide. Elle comprend:

- une électrode de travail (10) en contact avec le liquide à analyser;
- une électrode de référence (6) isolée du liquide à analyser;
- une membrane (4) imperméable au liquide disposée entre l'électrode de travail (10) et l'électrode de référence (6), mais perméable à un ion capable de former une liaison chimique avec les composés soufrés présents dans le liquide à analyser;
- un matériau de référence (8), qui est en contact avec l'électrode de référence (6) ou qui la constitue.



L'invention concerne une sonde pour déterminer la concentration en composés soufrés dans un liquide, une installation pour déterminer le niveau d'un absorbeur de soufre installé sur une conduite de carburant et  
5 un dispositif d'utilisation d'une telle sonde.

La source principale des émissions des oxydes d'azote (NOx) dans les pays industrialisés sont le trafic routier, les installations industrielles et les centrales électriques alimentées avec des combustibles fossiles. Alors  
10 que les émissions des installations industrielles et des centrales électriques diminuent continuellement, la part du trafic dans ces émissions devient de plus en plus manifeste.

On peut réduire de manière considérable les émissions des NOx des  
15 moteurs à carburateur en les faisant fonctionner avec un rapport d'air  $\lambda = 1$  et en pratiquant une épuration des gaz d'échappement en aval du moteur au moyen de catalyseurs à triple effet. Ceci n'est plus vrai dans le cas des moteurs diesel alimentés avec un mélange ajusté au-dessus du point stoechiométrique. Compte tenu de la proportion élevée en oxygène  
20 dans leurs gaz d'échappement, il n'existe à l'heure actuelle aucun catalyseur qui soit capable de diminuer les émissions des NOx sans l'utilisation d'un milieu réducteur, comme par exemple d'hydrocarbures ou de composés générateurs d'ammoniac.

25 Il en est de même pour les moteurs à carburateur fonctionnant avec un mélange maigre. Toutefois, les véhicules en question ont depuis longtemps dans le circuit des gaz d'échappement un catalyseur qui fonctionne pendant une certaine durée avec un mélange maigre ( $\lambda > 1$ ) et qui peut pendant ce temps retenir les oxydes d'azote. A cette « phase d'adsorption » pendant laquelle le catalyseur se « remplit » d'oxydes  
30 d'azote, succède une très courte phase de désorption au cours de

laquelle le catalyseur « se vide ». Pendant la phase de désorption, le moteur est alimenté avec un mélange riche ( $\lambda < 1$ ). Dans « New Developments in Lean NOx Catalysis for Gasoline Fueled Passenger Cars in Europe », SAE-paper 962047 (1996), Strehlau W., Leyer J., Lox E. S., Kreuzer T., Hori M. et Hoffmann M. décrivent un catalyseur qui convient à une telle application. Dans la littérature, on utilise également les expressions « NOx-trap » ou de « piège à NOx ».

Les matériaux des catalyseurs utilisés pour les pièges à NOx contiennent, entre autres, des composés de métaux alcalins ou alcalino-terreux qui assurent l'adsorption des oxydes d'azote. Malheureusement, de tels composés réagissent de manière préférentielle avec les oxydes de soufre qui peuvent être présents dans les gaz d'échappement et qui apparaissent lors de la combustion de carburants contenant des composés soufrés (par exemple mercaptans, thiophènes, thioéthers, thioesters et disulfures) et forment des sulfates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Après un certain temps de service - qui dépend de la concentration en composés soufrés dans le combustible - un tel catalyseur adsorbant perd sa capacité d'adsorption. Il doit alors être désulfaté. Des procédés permettant de désulfater ces catalyseurs sont décrits, par exemple, dans EP 0 858 837 A2, EP 0 860 595 A2 ou dans EP 0 899 430 A2. Durant la phase de régénération, les moteurs ne sont plus alimentés avec le régime alterné maigre / riche, mais plutôt et de manière prolongée avec un mélange riche pendant que la température est augmentée à une certaine température minimale nécessaire pour la désulfatation.

Pendant une telle phase de désulfatation, la consommation en carburant est augmentée considérablement à cause de l'alimentation avec un mélange riche et pour cette raison, cette opération n'est effectuée que quand elle est absolument nécessaire. Il est vrai que le moment optimum

pour une opération de désulfuration peut en fait être sélectionné conformément à EP 0 860 595 A2 « en tenant compte de la quantité de composés soufrés présents dans le carburant utilisé, du débit effectif du carburant dans le moteur à combustion et de la température mesurée des gaz d'échappement arrivant dans le piège à NOx ». Toutefois, la teneur en composés soufrés dans le carburant est habituellement inconnue. On ne connaît pas actuellement de sonde permettant de déterminer la concentration en composés soufrés dans un carburant convenant à une utilisation dans un véhicule automobile fabriqué en série.

10

Pour protéger le piège à NOx des composés soufrés, on avait proposé dans DE 198 13 654 A1, un dispositif qui contient un composé retenant les composés soufrés et qui est disposé en amont du piège à NOx, pour que tout le soufre soit retenu dans le piège à SOx et pour qu'il n'affecte pas le fonctionnement du piège à NOx. Assurément, il faut régénérer de temps en temps le piège à SOx ou le changer lorsque sa capacité d'adsorption est suffisamment élevée. Pour déterminer le niveau en soufre d'un tel piège à SOx, il faudrait une sonde à soufre permettant de déterminer cela sur la base de la valeur fournie par la sonde et à l'aide d'un procédé intégratif.

15  
20

L'état de saturation d'un dispositif de désulfatation pour des carburants, comme celui décrit dans DE 198 45 397 A1, pourrait être déterminé avec une sonde à soufre et à l'aide d'un procédé intégratif.

25

La connaissance de la teneur en soufre dans le carburant présente un intérêt non seulement dans le cas des moteurs à carburateur, mais également dans celui des moteurs diesel, en particulier lorsque l'on souhaite utiliser certains nouveaux catalyseurs qui sont capables d'adsorber les NOx ou NH<sub>3</sub> pour épurer les gaz d'échappement et qui sont sensibles au soufre.

30

Egalement, il pourrait être intéressant de pouvoir connaître la concentration en composés soufrés dans le méthanol dont l'utilisation est envisagée dans les piles à combustible pour véhicules automobiles.

5

Egalement, il serait intéressant de pouvoir connaître la concentration en composés soufrés dans d'autres combustibles, par exemple dans l'éthanol ou le gaz combustible liquéfié.

10 Egalement, il peut être intéressant de pouvoir connaître la concentration en composés soufrés dans le mazout de chauffage utilisé dans les installations de chauffage fixes.

Un premier objectif de l'invention est de fournir une sonde permettant de  
15 déterminer la teneur en composés soufrés dans un liquide, en particulier dans un carburant pour moteur, qui soit peu encombrante, peu coûteuse à fabriquer et susceptible d'être produite en série.

La sonde selon l'invention pour déterminer la concentration en composés  
20 soufrés dans un liquide est réalisée comme décrit ci-après. Elle comprend :

- une électrode de travail en contact avec le liquide à analyser ;
- une électrode de référence isolée du liquide à analyser ;
- 25 - une membrane imperméable au liquide disposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, mais perméable à un ion capable de former une liaison chimique avec les composés soufrés présents dans le liquide à analyser ;
- un matériau de référence qui est en contact avec l'électrode de  
30 référence ou qui la constitue.

La sonde pour le soufre selon l'invention est réalisée de manière à être peu coûteuse, elle est peu encombrante et elle est peu compliquée, si bien qu'elle peut être montée en série, en particulier dans des véhicules automobiles.

5

Elle peut être installée, en particulier, pour déterminer l'état de saturation en soufre d'un piège à NOx dans un système d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à carburant fonctionnant sur un mélange pauvre. Egalement, la sonde selon l'invention peut être utilisée dans des applications totalement différentes de celles mentionnées dans l'introduction de la présente description.

10

Avantageusement, le matériau de référence est un ion ou peut être oxydé en un ion, qui est identique à l'ion auquel la membrane est perméable.

15

Avantageusement, le matériau de référence est l'argent ou un composé renfermant de l'argent.

La membrane est avantageusement constituée en un conducteur pour les ions argent, par exemple en Ag- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgCl, AgI.

20

Avantageusement, le matériau de référence est un matériau contenant du soufre ou un liquide avec une teneur définie en soufre.

La sonde est avantageusement conçue pour pouvoir effectuer la mesure par potentiométrie ou par ampérométrie.

25

La sonde porte avantageusement un revêtement en un matériau isolant de manière à ce que seule l'électrode de travail soit mise en contact avec le liquide à analyser.

30

Une troisième électrode connectée par une source de tension à l'électrode de travail est avantageusement disposée sur la membrane.

5 Avantageusement, le liquide à analyser est un carburant, comme par exemple l'essence, le carburant diesel, le mazout de chauffage, le gaz combustible liquéfié, le méthanol, l'éthanol.

10 Un deuxième objectif de l'invention est de fournir une installation qui permet de déterminer le niveau d'un adsorbeur de soufre installé sur une conduite de carburant de manière simple.

15 En amont et en aval de l'adsorbeur, il y a respectivement avantageusement une sonde d'un type précité. La comparaison des signaux de sortie de ces deux sondes permet alors de déterminer le niveau de l'adsorbeur de soufre.

20 Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'électrode de référence d'une sonde installée en aval de l'adsorbeur est en contact avec le carburant non traité en amont de l'adsorbeur.

25 Avantageusement, une sonde d'un des types précités est présente, dont la première électrode est en contact avec le carburant en amont de l'adsorbeur et dont la seconde électrode est en contact avec le carburant en aval de l'adsorbeur.

Un troisième objectif de l'invention est d'indiquer une utilisation d'une sonde d'un des types précités.

30 Avantageusement, une sonde d'un des types précités est utilisée pour déterminer le niveau en soufre d'un piège à NOx d'un système d'épuration

des gaz d'échappement d'un moteur à carburateur fonctionnant sur un mélange pauvre.

L'invention est décrite de manière plus détaillée dans la suite, à l'aide  
5 d'exemples de réalisation et en se référant aux figures. Dans ces figures :

La fig. 1 représente une première forme de réalisation de la sonde selon l'invention ;

la fig. 2 illustre le procédé de mesure de la tension de sortie d'une sonde  
10 selon la fig. 1 quand elle est exposée à une essence contenant des composés soufrés à différentes concentrations ;

la fig. 3 illustre la relation entre la tension de sortie d'une sonde selon la fig. 1 et la concentration en composés soufrés dans le combustible ;

15 la fig. 4 illustre le procédé de mesure de la tension de sortie d'une sonde selon la fig. 1, quand elle est exposée à différents combustibles contenant des composés soufrés à différentes concentrations ;

les figs. 5 à 8 représentent d'autres formes de réalisation avantageuses de la sonde selon l'invention ; et

20 les figs 9 et 10 illustrent un exemple concret de mise en œuvre d'une sonde selon l'invention.

La fig. 1 illustre une première forme de réalisation de la sonde 2 selon l'invention. Un côté d'une membrane 4 qui est conductrice pour les ions  
25 argent, mais imperméable aux liquides, porte une couche d'argent 6 constituant l'électrode de référence. La couche 6 est couverte d'une couche de revêtement imperméable aux liquides ou - comme représenté sur la fig. 1 - d'un élément couvrant 8. Une électrode de travail 10 est placée sur l'autre côté de la membrane 4. Cette électrode est réalisée, de  
30 préférence, en un matériau conducteur poreux qui ne doit pas contenir de composés d'argent et elle doit constamment être en contact avec le

liquide. L'électrode 10 et la couche d'argent 6 sont pourvues chacune d'un conducteur, respectivement 12 et 14. On mesure la tension de la sonde entre les conducteurs 12 et 14. Lorsqu'on plonge la sonde 2 dans un liquide, un côté de la sonde est en contact avec le liquide, pendant que  
5 l'autre côté n'est pas en contact avec le liquide.

Pour réaliser la sonde de la forme de réalisation de la fig. 1, on peut utiliser, par exemple, les matériaux suivants : Ag-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la membrane 4 conductrice des ions argent, de l'or poreux pour l'électrode  
10 de travail 10 et une résine époxyde pour l'élément couvrant 8.

Sur la fig. 2, on a illustré la mise en œuvre d'une méthode typique de mesure avec un tel détecteur. Les points représentent les valeurs de mesure individuelles et la ligne continue est une représentation « lissée ».  
15 La sonde a d'abord été immergée dans une essence dont la concentration en composés soufrés déterminée par analyse était de 20 ppm. Ensuite, elle a été immergée dans d'autres essences ayant d'autres concentrations en composés soufrés, en vérifiant d'abord la reproductibilité par une immersion alternée dans une essence à 40 ppm et dans l'essence à  
20 20 ppm. Ensuite, elle a été immergée dans une essence à 188 ppm, puis dans une essence à 20 ppm et finalement dans une essence dont la concentration en composés soufrés déterminée analytiquement était inférieure à 10 ppm. On voit clairement que la sonde réagit à la teneur en soufre du carburant. Egalement, comme on obtient des valeurs finales  
25 pratiquement constantes, on peut tracer une courbe étalon pour la sonde. La fig. 3 représente la courbe étalon de la sonde de la fig. 2, donnant la tension de sortie de la sonde en fonction de la concentration en composés soufrés dans le carburant. Sur un graphique semi-logarithmique, les valeurs mesurées se trouvent avec une bonne  
30 approximation sur une droite avec une pente de 59,5 mV / (décade de soufre).

Le fonctionnement de la sonde peut être expliqué comme suit : La réaction des composés soufrés du carburant avec l'argent représente la réaction de demi-cellule de l'électrode de travail. La seconde réaction de  
5 demi-cellule est l'oxydation de l'argent en ion argent sur l'électrode de référence. La mise en contact des deux électrodes par un conducteur pour les ions argent a pour effet l'apparition d'une tension de Nernst, dont la magnitude constitue une mesure de la concentration en composés soufrés. Dans une représentation semi-logarithmique on obtient une droite  
10 avec la pente :

$$2,303 \cdot k \cdot T / e = 59,5 \text{ mV (décade de soufre)}$$

(1)

15 où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $e$  la charge élémentaire et  $T$  la température absolue en degrés Kelvin. Le facteur 2,303 permet la conversion de logarithmes naturels en logarithmes décimaux.

La fig. 4 illustre la mesure de la tension de sortie de la sonde selon  
20 l'invention, obtenue avec différents carburants ayant différentes teneurs en composés soufrés. Initialement, la sonde a été immergée dans une essence avec une teneur en soufre déterminée par analyse inférieure à 10 ppm. Ensuite, on l'a immergée dans un carburant diesel conventionnel renfermant environ 50 ppm de soufre, puis dans un carburant diesel  
25 renfermant environ 450 ppm de soufre, puis dans un carburant diesel renfermant environ 50 ppm de soufre et enfin dans une essence ayant une teneur en soufre déterminée par analyse inférieure à 10 ppm. Ici aussi, la dépendance du signal de la sonde vis-à-vis de la concentration en soufre et sa reproductibilité sont évidentes. Contrairement aux  
30 mesures de la fig. 3, les mesures ont été effectuées ici avec une polarité

inversée, de sorte que le signal de la sonde diminue lorsque la teneur en soufre augmente.

Fondamentalement, on peut utiliser pour constituer la membrane 4 tout  
5 conducteur d'ions capables de former des composés chimiques  
exclusivement avec le soufre du carburant. Un conducteur d'ions d'argent  
convient particulièrement bien. Il peut s'agir de matériaux inorganiques  
tels que  $\text{Ag-}\beta\text{'-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$  ou d'autres composés. Il peut  
également s'agir de conducteurs d'ions argent organiques, comme par  
10 exemple de matières plastiques conductrices d'ions argent. Il faut  
toutefois veiller à ce que la conductivité ionique à la température de travail  
soit suffisamment importante pour que le potentiel électrique entre les  
deux conducteurs 12 et 14 (fig. 1) puisse être mesuré sans perturbations.

15 Comme représenté schématiquement sur la fig. 5, l'agencement de sonde  
2 peut être réalisé de manière à ce que l'élément couvrant 8 arrive  
jusqu'aux bords de l'électrode frontale, de sorte que seule l'électrode 10  
est exposée au liquide à analyser. Ceci a pour avantage que la réaction  
avec le soufre se fait uniquement aux limites des trois phases membrane /  
20 électrode de travail / liquide.

A la place d'une couche d'argent 6 (figs. 1, 2), on peut utiliser différents  
composés du soufre pour l'électrode de référence. Un agencement selon  
l'invention de ce type est représenté schématiquement sur la fig. 6. Cet  
25 agencement est similaire à celui de la fig. 1, avec comme différence que  
l'agencement de sonde 2 est réalisé de manière à ce qu'à la place de la  
couche d'argent 6, il y ait une couche 16 en un composé de l'argent, tel  
que le sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) et à ce qu'une électrode 18 pourvue d'un  
conducteur 14 soit présente, cette électrode étant constituée, par  
30 exemple, d'or ou d'un autre métal.

On peut renoncer complètement à la couche d'argent 6 de la fig. 1 ou à la couche de composé d'argent 16 de la fig. 6, lorsqu'on utilise comme référence un liquide ayant une concentration connue en composés du soufre. On mesure alors la différence du potentiel électrochimique entre le  
5 liquide à analyser et le liquide de référence, étant entendu que le potentiel du liquide de référence reste constant.

Un exemple de cette forme de réalisation est représenté sur la fig. 7. L'agencement de la sonde 2 est similaire à celui de la sonde de la fig. 1.  
10 Toutefois, l'électrode de référence 74 se trouvant sur le côté opposé à celui exposé au liquide à analyser n'est pas en argent ou en un composé d'argent, mais en un autre métal approprié quelconque, par exemple l'or et elle est poreuse. Cette électrode est recouverte par une chambre 76 qui est remplie avec un liquide de référence contenant du soufre. Pour  
15 que ce liquide de référence n'entre pas en contact avec le liquide à analyser, on prévoit en outre un couvercle 78. Le liquide de référence peut être un liquide avec une concentration déterminée en composés de soufre. Le produit présent dans la chambre 76 peut également être un liquide, un gel ou un solide ayant une activité d'argent ou de soufre  
20 définie. On peut également introduire dans la chambre 76 un produit de référence gazeux, mais à ce moment, il faut réaliser le couvercle 78 de manière à ce qu'il soit non seulement imperméable au liquides mais également imperméable aux gaz, ce qui impose des contraintes techniques plus importantes entraînant une augmentation des coûts.

25 Il ressort de la relation (1), qu'il est avantageux que l'agencement de sonde soit muni d'une sonde de température. Celle-ci peut être constituée par un thermoélément, être une sonde de température à résistance ou une sonde de température à semi-conducteur.

30

Il est également possible de chauffer l'agencement de sonde de manière contrôlée ou régulée à une certaine température de travail. En particulier, lorsque la température du liquide, dont la concentration en composés soufrés est à déterminer varie fortement, comme cela est le cas avec le carburant d'un véhicule automobile, il convient de chauffer l'agencement de sonde. Lorsque la conductivité ionique de la membrane, qui est activée par la chaleur, est trop petite, la résistance électrique interne de la membrane devient trop importante pour pouvoir lire de manière fiable le signal de la sonde. En particulier, dans le cas d'un abaissement de la température, comme par exemple lors de l'utilisation hivernale d'un véhicule automobile, la conductivité ionique de l'agencement non chauffé peut être trop petite pour que la sonde puisse fonctionner de manière fiable.

Egalement, l'agencement de sonde selon l'invention peut être conçu pour pouvoir effectuer la mesure par ampérométrie. La fig. 8 illustre la manière dont un agencement de sonde effectuant les mesures par ampérométrie peut être mis en œuvre. Une membrane 4 conduisant les ions argent porte sur les deux côtés des électrodes poreuses 10 et 86, connectées, respectivement, aux conducteurs 12 et 14. Sur le côté opposé au liquide à analyser couvert par un élément couvrant 8, on trouve une couche additionnelle 88 en un composé d'argent et de soufre, par exemple en AgS. Une autre forme de réalisation (non représentée) est possible, dans laquelle la couche 88 est directement en contact avec la membrane 4. Quand la sonde est brièvement connectée à une source de courant 84, une force électromotrice s'établit comme décrit ci-dessus et un courant circule, qui varie de manière linéaire en fonction de la concentration en composés soufrés présents dans le liquide à analyser. Le côté de l'agencement de sonde 2 faisant face au liquide, une couche d'AgS va se former graduellement. Aussi longtemps que la couche d'AgS reste poreuse, le fonctionnement de la sonde n'est pas perturbé. Cet

agencement convient particulièrement bien aux concentrations faibles en soufre, car le courant est alors faible et il faut alors beaucoup de temps pour que le côté faisant face au liquide soit recouvert d'AgS.

- 5 La présence sur la membrane d'une troisième électrode (non représentée ; disposée en particulier sur la surface faisant face au liquide à analyser) connectée par une source de tension avec l'électrode faisant face au liquide, stabilise le potentiel de l'électrode faisant face au liquide et a un effet positif sur la stabilité du signal de la sonde et sur sa
- 10 sensibilité.

Dans DE 198 45 397 A1, on décrit un adsorbant qui est placé dans le carburant et qui est capable de désulfurer ce carburant. Selon la concentration en composés soufrés dans le carburant, on peut utiliser une

15 seule sonde selon l'invention pour déterminer la concentration en composés soufrés dans le carburant et, à partir de cette concentration, déterminer par un procédé intégratif l'état de charge de l'adsorbant de composés soufrés.

- 20 Pour déterminer la quantité de soufre adsorbée dans un piège à NOx, on détermine la teneur en soufre dans le carburant au moyen de la sonde décrite et conforme à l'invention. Le débit massique du carburant permet de calculer la quantité de soufre arrivant avec les gaz d'échappement au piège à NOx. La quantité de soufre entrant à chaque unité de temps dans
- 25 le piège à NOx est cumulée et la valeur cumulée est comparée avec la quantité admissible. Quand la quantité admissible est dépassée, la nécessité d'une désulfatation est signalée. Dans une autre forme de réalisation, on peut également tenir compte d'autres facteurs que l'accumulation du soufre à chaque unité de temps dans le piège à soufre.
- 30 Par exemple, on peut tenir compte du rapport d'air, de la température du piège à NOx et de la charge effective en soufre dans le piège à NOx.

Cette accumulation du soufre à chaque unité de temps dans le piège à NOx constitue une variante précise, mais elle est assez coûteuse à mettre en œuvre.

- 5 L'agencement de sonde selon l'invention peut également servir à mettre en service une installation de désulfuration uniquement quand on mesure une quantité excessive de soufre dans le carburant, de manière à augmenter la durée de vie du piège à NOx.
- 10 La fig. 9 illustre schématiquement une autre mise en oeuvre de la sonde selon l'invention. L'adsorbent 102 pour le soufre est pourvu d'une conduite d'arrivée 104 et d'une conduite de sortie 106. La conduite d'arrivée 104 et la conduite de sortie 106 ont chacune un agencement de sonde S1 et S2 selon l'invention, fournissant chacun un signal de sortie
- 15 de sonde. La comparaison des deux signaux (par exemple leur différence) peut être utilisée pour déterminer le niveau de soufre de l'adsorbent 102 en soufre ou la capacité d'élimination du soufre encore disponible. L'agencement de sonde S1 donne la concentration en composés soufrés dans le carburant et l'agencement de sonde S2 donne la concentration en
- 20 composés soufrés dans le carburant purifié.

Dans une autre mise en oeuvre, la sonde peut être réalisée de manière à ce que son électrode de référence soit mise en contact avec le carburant non traité dans le réservoir du véhicule. Le carburant constitue dans ce

25 cas le matériau de référence. Une telle sonde correspond à la forme de réalisation décrite en relation avec la fig. 7. Dans ce cas toutefois, le couvercle 78 est constitué par le réservoir à carburant (fig.7). Dans la mise en oeuvre la fig. 9, l'électrode de référence de la sonde S2 peut être exposée, par exemple, directement au carburant du réservoir à carburant.

Une mise en oeuvre particulièrement élégante est représentée schématiquement sur la fig. 10. La conduite d'arrivée 104 et la conduite de sortie 106 sont disposées de manière à ce que chaque côté de l'agencement de sonde S soit en contact avec une des conduites. Dans ce cas, le plus simple est que l'agencement soit constitué seulement par la membrane conductrice d'ions argent et d'une électrode poreuse (par exemple en or). Le signal de tension mesuré donne le rapport des concentrations de composés soufrés avant et après l'adsorbeur 102. La tension mesurée constitue une mesure du rapport des concentrations des composés soufrés avant et après l'adsorbeur 102. Lorsque la tension de sortie de la sonde est nulle, cela signifie qu'il n'y a plus de différence entre la concentration en composés soufrés dans les deux liquides, en d'autres termes que l'adsorbeur 102 est saturé.

On peut envisager de placer une sonde additionnelle, réalisée selon l'invention, comme par exemple décrit en relation avec les figs 1 à 8, en une position appropriée quelconque du réservoir ou de la conduite d'arrivée 104 ou encore de la conduite de sortie 105 de celui-ci, et l'utiliser comme dispositif de surveillance et d'alarme éventuelle.

20

### **Revendications**

1. Sonde (2, S, S1, S2) pour déterminer la concentration en composés soufrés dans un liquide comprenant :
  - 5 - une électrode de travail (10) en contact avec le liquide à analyser ;
  - une électrode de référence (6, 18, 74, 86) isolée du liquide à analyser ;
  - une membrane (4) imperméable au liquide disposée entre l'électrode de travail (10) et l'électrode de référence (6, 18, 74, 86), mais perméable à un ion capable de former une liaison chimique avec les  
10 composés soufrés présents dans le liquide à analyser ;
  - un matériau de référence (6, 16, 76, 88), qui est en contact avec l'électrode de référence (6, 18, 74, 86) ou qui la constitue.
  
2. Sonde selon la revendication 1, caractérisée en ce que le matériau  
15 de référence est un ion ou peut être oxydé en un ion, qui est identique à l'ion auquel la membrane (4) est perméable.
  
3. Sonde selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le  
20 matériau de référence (6, 16) est l'argent ou un composé renfermant de l'argent.
  
4. Sonde selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la  
membrane (4) est constituée en un conducteur pour les ions argent, par  
exemple en Ag-β''-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgCl, AgI.  
25
  
5. Sonde selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en  
ce que le matériau de référence (76, 88) est un matériau contenant du  
soufre.

6. Sonde selon les revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le matériau de référence (76) est un liquide avec une teneur définie en soufre.
- 5 7. Sonde selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'électrode de travail (10) et l'électrode de référence (6, 18, 74, 86) sont chacune pourvues d'un conducteur (12, 14), de sorte que la mesure de la tension entre les deux conducteurs (12, 14) permette d'effectuer la mesure de la concentration en composés soufrés dans un liquide par  
10 potentiométrie, ou que cette dernière mesure peut être effectuée par ampérométrie mesurant une force électromotrice générée dans la sonde lorsque les deux conducteurs (12, 14) sont reliés à une source de courant.
8. Sonde selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en  
15 ce qu'elle porte un revêtement en un matériau isolant (8) de manière à ce que seule l'électrode de travail (10) soit mise en contact avec le liquide à analyser.
9. Sonde selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en  
20 ce qu'une troisième électrode est disposée sur la membrane, laquelle électrode est connectée par une source de tension à l'électrode de travail.
10. Sonde selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en  
25 ce que la membrane (4) est imperméable à un carburant, comme par exemple l'essence, le carburant diesel, le mazout de chauffage, le gaz combustible liquéfié, le méthanol, l'éthanol.
11. Installation pour déterminer le niveau d'un adsorbeur (102) de soufre installé sur une conduite de carburant, caractérisée en ce qu'en  
30 amont et en aval de l'adsorbeur (102), il y a respectivement une sonde (S1, S2) selon l'une des revendications 1 à 10, la comparaison des

signaux de sortie des sondes permettant de déterminer le niveau de l'adsorbeur (102) de soufre.

5 12. Installation pour déterminer le niveau d'un adsorbeur (102) de soufre installé sur une conduite de carburant, caractérisée en ce que l'électrode de référence d'une sonde installée en aval de l'adsorbeur est en contact avec le carburant non traité en amont de l'adsorbeur.

10 13. Installation pour déterminer le niveau d'un adsorbeur (102) de soufre installé sur une conduite de carburant, caractérisée en ce qu'une sonde (S) selon l'une des revendications 1 à 10 est présente, dont la première électrode (10) est en contact avec le carburant en amont de l'adsorbeur et dont la seconde électrode (6, 18, 74, 86) est en contact avec le carburant en aval de l'adsorbeur.

15

14. Utilisation d'une sonde selon l'une des revendications 1 à 10 pour déterminer le niveau en soufre d'un piège à NOx d'un système d'épuration des gaz d'échappement d'un moteur à carburateur fonctionnant sur un mélange pauvre.

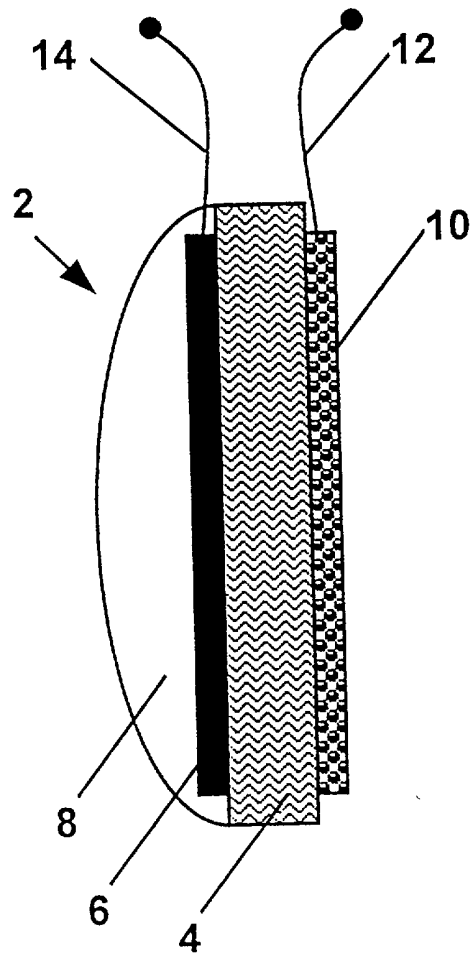
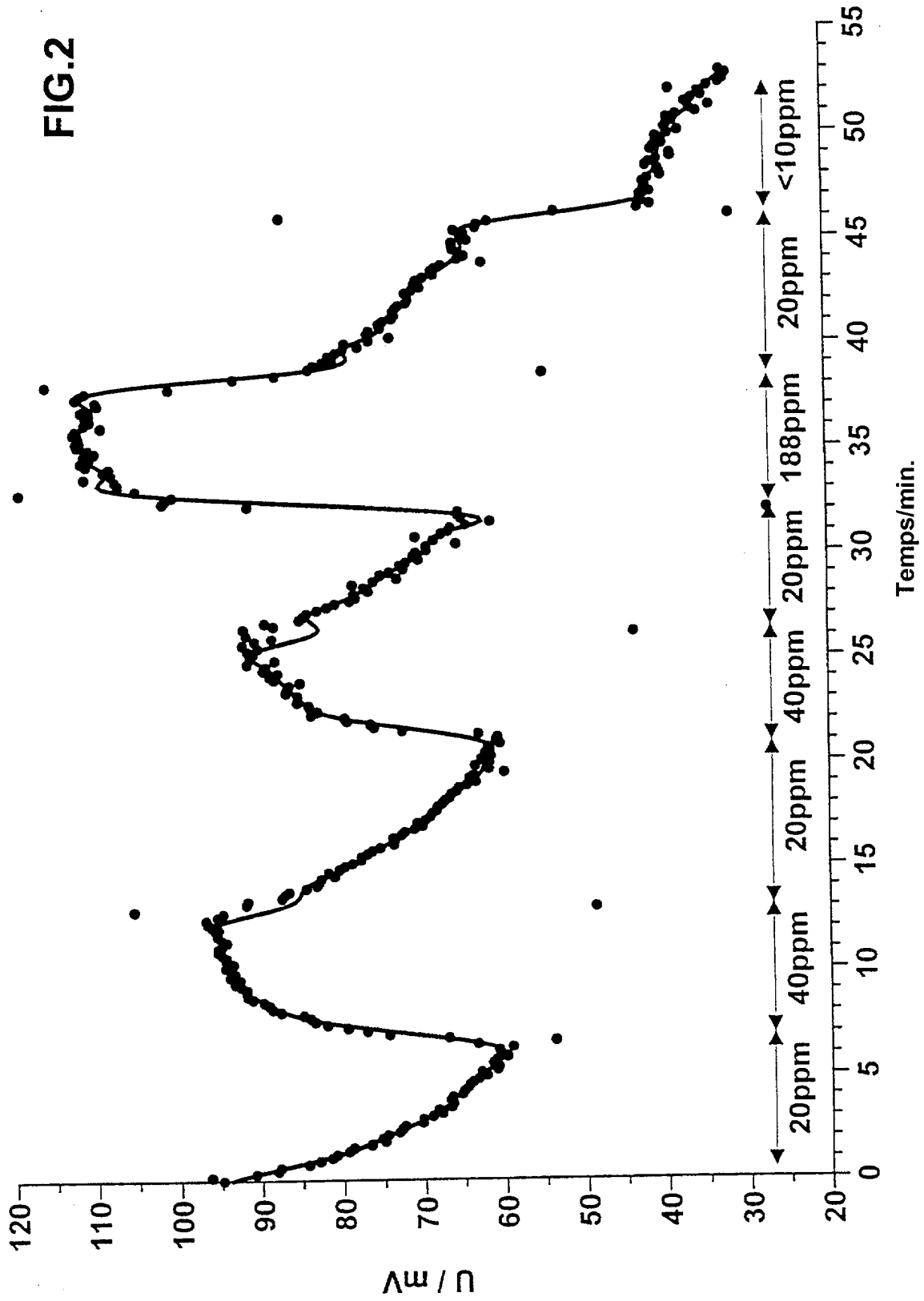
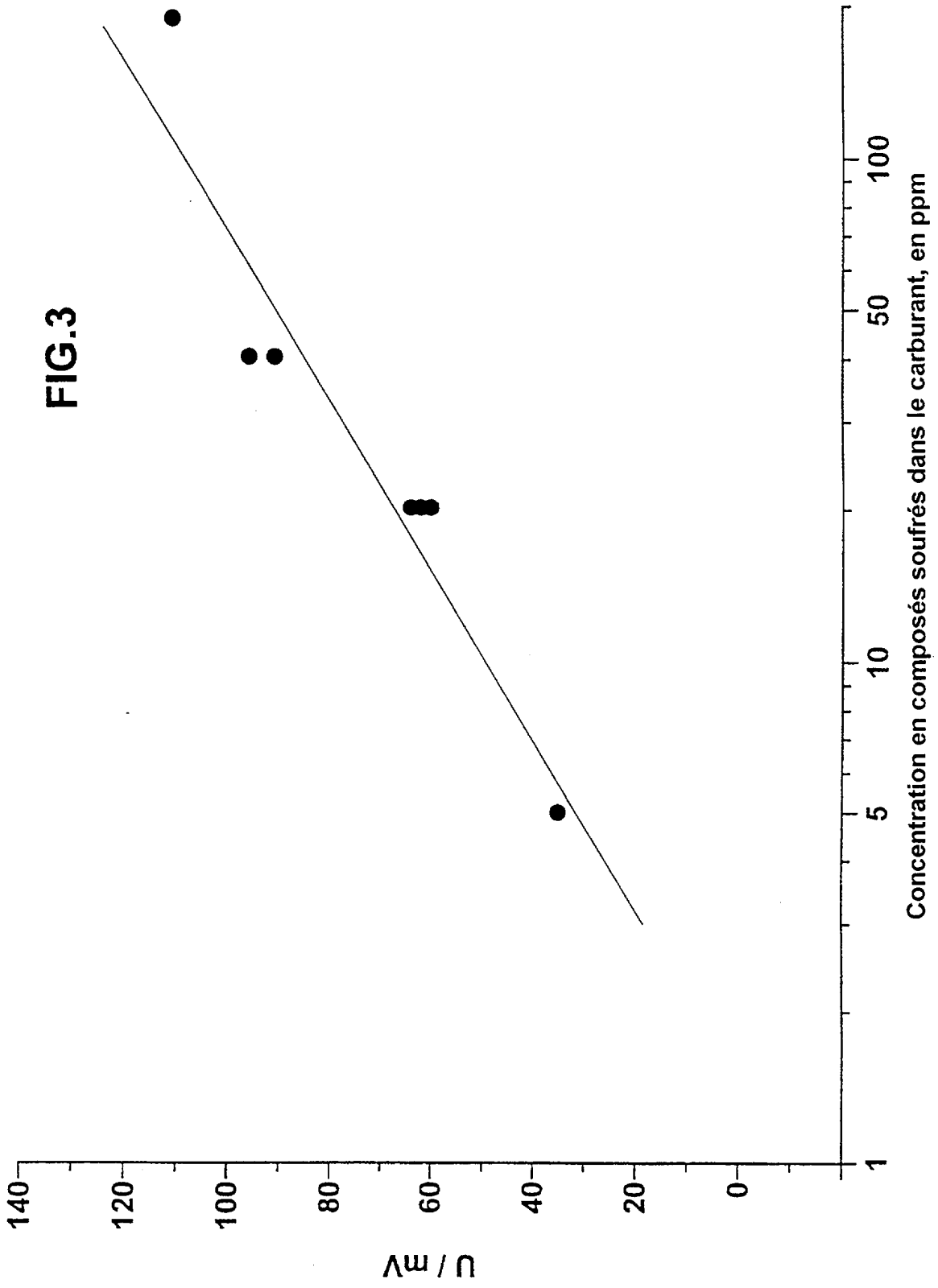
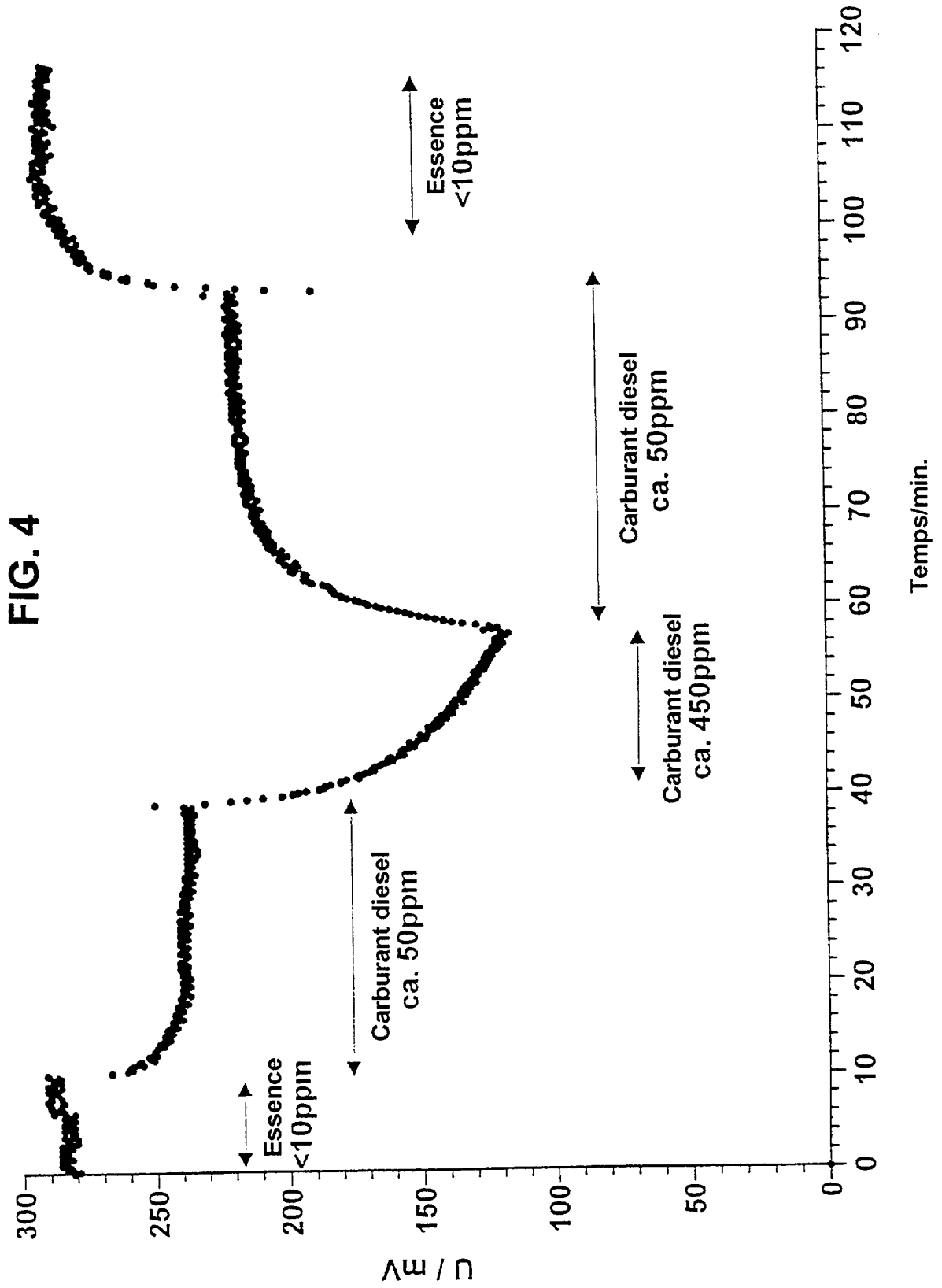


FIG.1







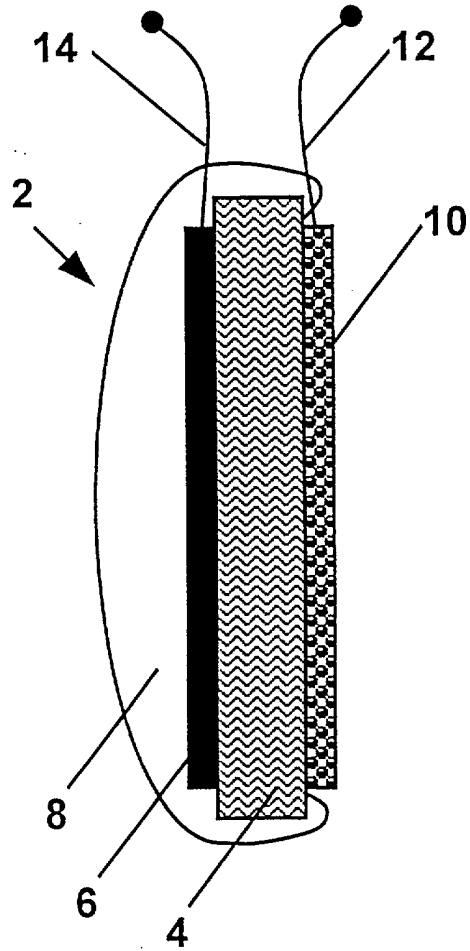


FIG. 5

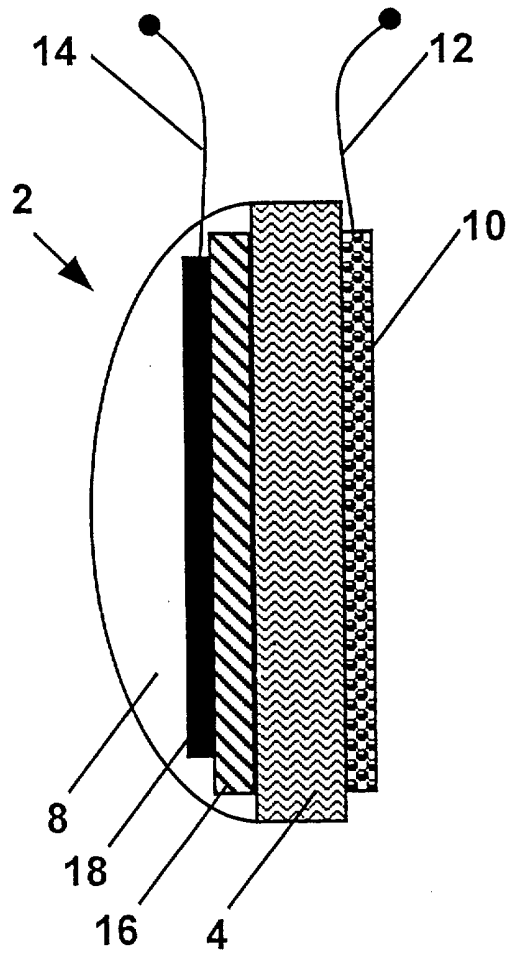
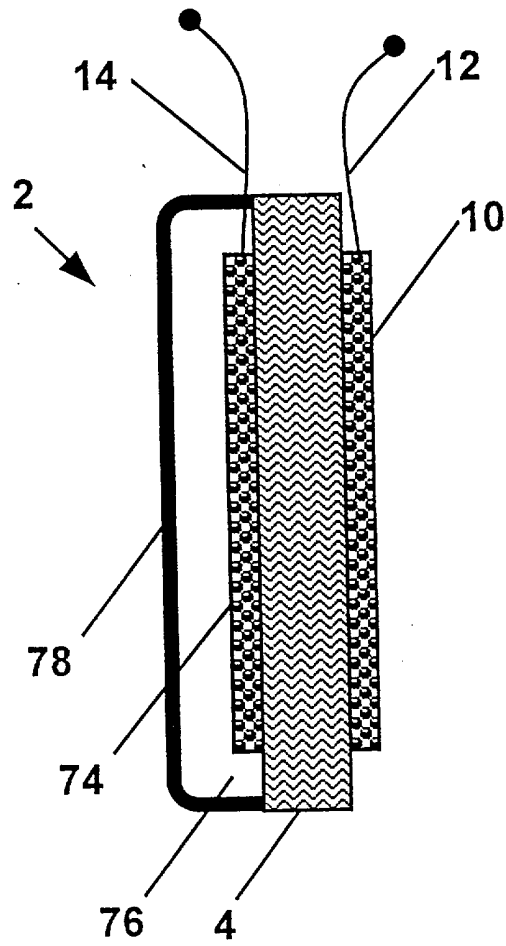


FIG. 6

FIG. 7



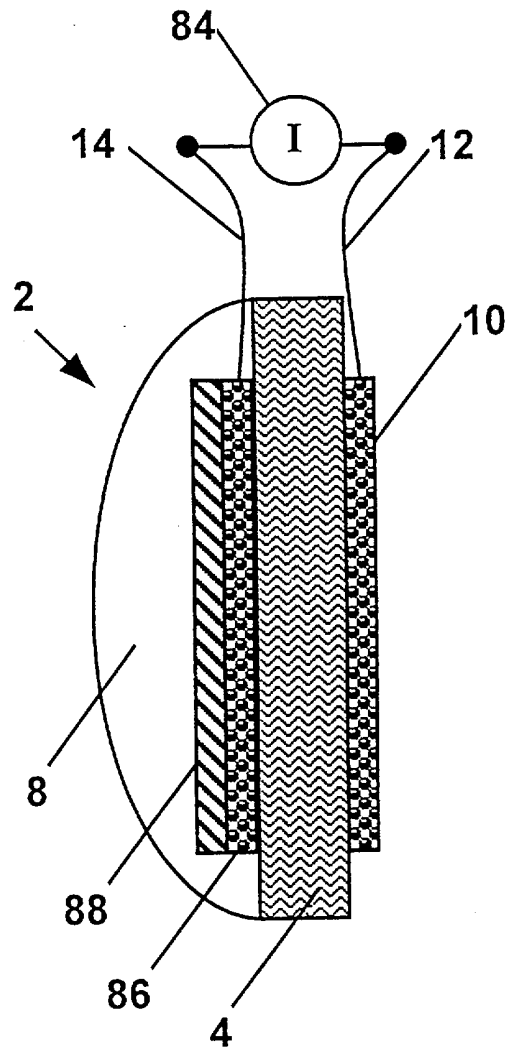


FIG. 8

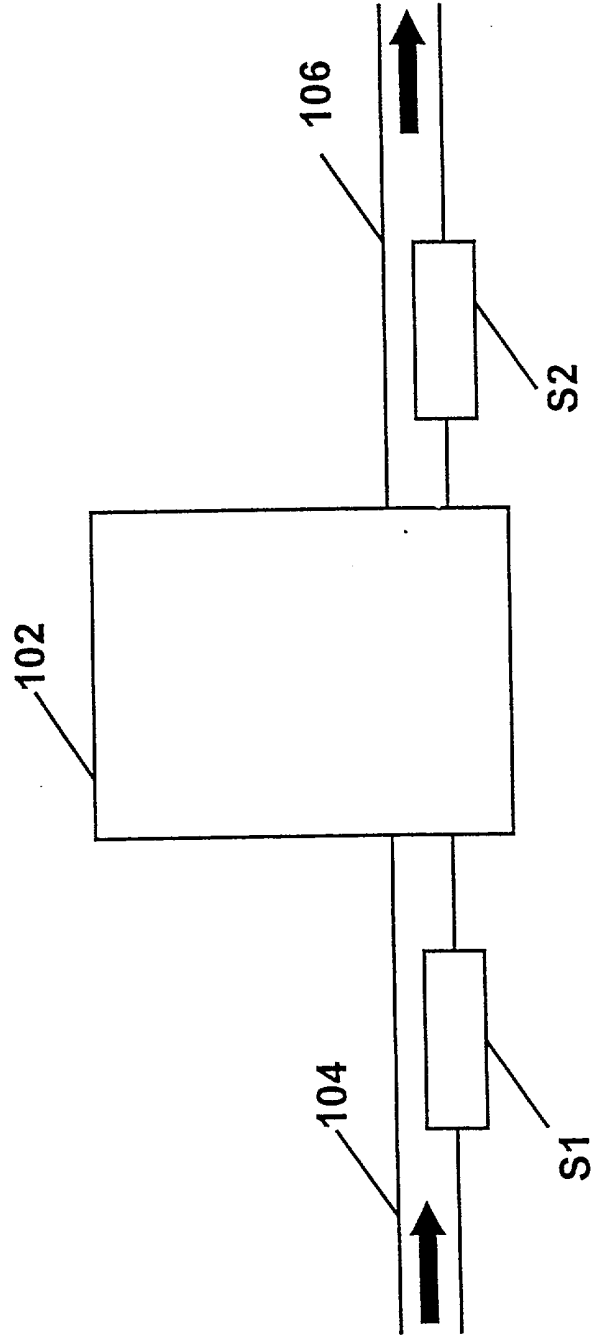


FIG. 9

FIG. 10

