



HAL
open science

Contribution à la réduction des émissions de NO_x des moteurs Diesel : formulation du carburant et post-traitement catalytique

Stéphane Raux

► **To cite this version:**

Stéphane Raux. Contribution à la réduction des émissions de NO_x des moteurs Diesel : formulation du carburant et post-traitement catalytique. Milieux fluides et réactifs. Ecole doctorale Génie des Procédés et Technologies Avancées (ED390), 2013. Français. NNT : . tel-03021089

HAL Id: tel-03021089

<https://hal.science/tel-03021089>

Submitted on 24 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Génie des Procédés et Technologies Avancées (ED390)

Contribution à la réduction des émissions de NO_x des moteurs Diesel : formulation du carburant et post-traitement catalytique

Par Stéphane RAUX

Dossier de VAE en vue de l'obtention d'un doctorat

Partie « Retour d'expérience de recherche » dirigée par Pascale Massiani

Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2013

Devant un jury composé de :

M. DELAHAY Gérard	Directeur de Recherche	Président du Jury	ICG
M. VERNOUX Philippe	Directeur de Recherche	Rapporteur	IRCELYON
M. CAVADIAS Siméon	Professeur	Rapporteur	UPMC
M. BLANCHARD Gilbert	Docteur d'Etat	Examineur	PSA
Mme MASSIANI Pascale	Directeur de Recherche	Directeur de thèse	LRS
Mme UEBERSFELD France	Responsable du Pôle Reprise d'Etudes et Validation des Acquis		UPMC

GLOSSAIRE.....	5
-----------------------	----------

<u>1 INTRODUCTION</u>	<u>7</u>
------------------------------------	-----------------

1.1 NOX : DEFINITION ET SOURCES D'EMISSION.....	8
1.2 CE EN QUOI LES NOX SONT INDESIRABLES.....	10
1.3 LES REGLEMENTATIONS : QUALITE DE L'AIR ET EMISSIONS DUES AU TRANSPORT	12
1.4 LES NOX ISSUS DE LA COMBUSTION DANS UN MOTEUR THERMIQUE.....	15
1.5 LA LIMITATION DES REJETS AU MOYEN DE LA TECHNOLOGIE MOTEUR	16
1.6 OBJECTIF ET STRUCTURE DU DOCUMENT.....	18

<u>2 LIMITATION DES EMISSIONS DE NOX DES DIESELS : LE CARBURANT</u>	<u>21</u>
--	------------------

2.1 LES CARBURANTS CONVENTIONNELS.....	21
2.1.1 ADEQUATION CARBURANTS – MOTEURS DE VEHICULES LEGERS	22
2.1.2 ADEQUATION CARBURANTS – MOTEURS DE VEHICULES LOURDS	26
2.2 LES BIOCARBURANTS.....	28
2.3 LES EMULSIONS D'EAU DANS LE GAZOLE (EEG).....	30
2.4 CONCLUSIONS RELATIVES AUX TRAVAUX D'ADEQUATION MOTEURS - CARBURANTS.....	32

<u>3 LE POST-TRAITEMENT DES NOX DES MOTEURS A MELANGE PAUVRE : LE PIEGE A NOX ET LE CATALYSEUR 4-VOIES</u>	<u>33</u>
---	------------------

3.1 PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT.....	33
3.1.1 LE STOCKAGE DES NOX	33
3.1.2 LA REDUCTION DES NOX	38
3.1.3 MISE EN ŒUVRE	39
3.2 OPTIMISATION DE LA GESTION D'UN PIEGE A NOX.....	39
3.2.1 CONDITIONS REDUCTRICES ISSUES DE LA SEULE COMBUSTION DANS LE MOTEUR	39
3.2.2 CONDITIONS REDUCTRICES ISSUES DU COUPLAGE IGE / COMBUSTION DANS LE MOTEUR	42
3.2.3 CONDITIONS REDUCTRICES ISSUES DE LA SEULE IGE	47
3.2.4 REGLAGE DES PARAMETRES DE COMMANDE D'UN PIEGE A NOX	50
3.3 FACTEURS DE DEGRADATION DES PERFORMANCES DES PIEGES A NOX.....	51
3.3.1 EMPOISONNEMENT PAR LE SOUFRE	51
3.3.1.1 CONTRIBUTION DES LUBRIFIANTS ET CARBURANTS A LA SULFATATION	52
3.3.1.2 ETUDE DU PROCESSUS DE DESULFATATION	56
3.3.1.3 REDUCTION DES NOX AVEC DES PIEGES SULFATES OU NON	62
3.3.2 VIEILLISSEMENT THERMIQUE	65
3.4 CAS PARTICULIER DU CATALYSEUR QUATRE-VOIES : L'INTERACTION AVEC LES SUIES.....	67
3.5 ÉMISSIONS D'ESPECES AZOTEES INDESIRABLES.....	74
3.6 CONCLUSIONS SUR LE PIEGE A NOX ET LE CATALYSEUR 4-VOIES.....	77

<u>4 LE POST-TRAITEMENT DES NOX DES MOTEURS A MELANGE PAUVRE : LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE PAR LES HC</u>	<u>78</u>
---	------------------

4.1 REDUCTEURS ISSUS DE LA COMBUSTION NORMALE : CAS DU DOC.....	78
---	----

4.1.1	ROLE DU DOC DANS LA MODIFICATION DU RAPPORT MOLAIRE NO/NO ₂	78
4.1.2	REDUCTION DES NOX PAR LE DOC	82
4.1.3	SELECTIVITE DE LA REDUCTION DES NOX SUR LE DOC	84
4.2	REDUCTEURS SPECIFIQUEMENT APPORTES A UN CATALYSEUR HC-SCR.....	86
4.2.1	HYDROCARBURES	86
4.2.2	ÉTHANOL	88
4.2.3	DUAL SCR A L'ETHANOL	91
4.3	CONCLUSIONS SUR LA SCR PAR LES HYDROCARBURES ET PAR L'ETHANOL	93

5 LE POST-TRAITEMENT DES NOX DES MOTEURS A MELANGE PAUVRE : LA SCR PAR L'AMMONIAC 95

5.1	INTRODUCTION	95
5.1.1	GENERALITES	95
5.1.2	LEVIERS D'OPTIMISATION	97
5.2	LA VISUALISATION DE L'INJECTION D'ADBLUE	98
5.2.1	TECHNIQUES DE MESURE	99
5.2.2	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	100
5.2.3	ETUDE EXPERIMENTALE	102
5.3	LE DIMENSIONNEMENT DU SYSTEME SCR.....	107
5.3.1	VEHICULE INDUSTRIEL	107
5.3.2	VEHICULE PARTICULIER	110
5.3.3	LES EMISSIONS INDESIRABLES	115
5.3.3.1	LES NITRO-HAP	115
5.3.3.2	LE N ₂ O	116
5.4	LA FORMULATION CATALYTIQUE.....	118
5.5	CONCLUSIONS RELATIVES A LA SCR DES NOX PAR L'AMMONIAC	119

6 CONTROLE ET DIAGNOSTIC DES SYSTEMES DE REDUCTION DES NOX : LA SONDE A NOX 120

6.1	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA SONDE ET INTERFERENCE DE L'AMMONIAC	120
6.2	MISE EN EVIDENCE DE NOUVELLES INTERFERENCES	121

7 CONCLUSIONS 127

7.1	SYNTHESE DES TRAVAUX.....	127
7.2	PERSPECTIVES : LES ENJEUX FUTURS DE LA CATALYSE DE REDUCTION DES NOX	129
7.2.1	LES VEROUS SCIENTIFIQUES A LEVER	129
7.2.2	LES AXES DE RECHERCHE	132
7.2.2.1	VERS UNE SCR DES NOX TRES SELECTIVE EN N ₂ : LIEN ENTRE PROPRIETES DES ZEOLITHES ET PROCESSUS CATALYTIQUES	132
7.2.2.2	INTERACTION SUIE-SCR DANS LES FILTRES A PARTICULES CATALYSES SCR	133

BIBLIOGRAPHIE 135

ANNEXE I : CYCLES D'HOMOLOGATION ET NIVEAUX D'EMISSION 144

ANNEXE II : GENERALITES SUR LE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS..... 148

PRODUCTION SCIENTIFIQUE..... 153

RAPPORTS CONFIDENTIELS IFPEN	153
ARTICLES PUBLIES DANS REVUES A COMITE DE LECTURE.....	155
AUTRES ARTICLES SCIENTIFIQUES	156
CONFÉRENCES SANS PUBLICATION.....	156
BREVET	157

Glossaire

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
BGS : Banc de Gaz Synthétique
CAA : Clean Air Act
CADC : Common Artemis Driving Cycle
CLD : Chemi-Luminescence Detector
CRT : Continuously Regenerating Trap
DI-AIR : Diesel NOx after-treatment by Adsorbed Intermediate Reductants
DOC : Diesel Oxidation Catalyst
DPNR : Diesel Particulate and NOx Reduction
DRX : Diffraction des Rayons X
ECE : Economic Commission for Europe
EEG : Emulsion d'Eau dans le Gazole
EGR : Exhaust Gas Recirculation
2-EHN : 2-Ethyl Hexyl Nitrate
EMC : Ester Méthylique de Colza
EMHV : Ester Méthylique d'Huile Végétale
EMT : Ester Méthylique de Tournesol
EPA : Environmental Protection Agency
EPEFE : European Programme on Emissions, Fuels, and Engine Technology
EPI : Exhaust Port Injection
ESC : European Steady-state Cycle
ETC : European Transient Cycle
EUDC : Extra-Urban Driving Cycle
FSN : Filtered Smoke Number
FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GSM : Groupement Scientifique Moteur
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HFO : Heavy Fuel Oil
IDE : Injection Directe d'Essence
IGE : Injection de Gazole à l'Echappement

LCO : Light-Cycle Oil
MET : Microscopie Electronique à Transmission
NECD : National Emission Ceilings Directive
NEDC : New European Driving Cycle
NMVOC : Non-Methane Volatile Organic Compounds
NRTC : Non-Road Transient Cycle
NSC : NO_x Storage Capacity
OBD : On-Board Diagnostic
OSM : Oxygen Storage Material
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
PM : Particulate Matter
PM_{2.5} : Particulate Matter, diamètre inférieur à 2.5 µm
PM₁₀ : Particulate Matter, diamètre inférieur à 10 µm
PME : Pression Moyenne Effective
PMB : Point Mort Bas
PMH : Point Mort Haut
ppb : part per billion
ppm : part per million
SAE : Society of Automotive Engineers
SAPS : Sulfated Ash, Phosphorous, Sulfur
SCR : Selective Catalytic Reduction
TAR : Third Assessment Report – publié par le GIEC
TSPs : Total Suspended Particulates – particules de moins de 100 µm de diamètre
VVH : Vitesse Volumique Horaire
WHSC : Worldwide Harmonized Steady-state driving Cycle
WHTC : Worldwide Harmonized Transient driving Cycle
WLTC : Worldwide harmonized Light-duty Test Cycle

1 Introduction

Les mesures de protection de la qualité de l'air ont parfois dû attendre, pour voir le jour, que des épisodes de pollution atmosphérique dramatiques se produisent. Par exemple, le grand *smog* (issu de *smoke*, fumée, et *fog*, brouillard) de Londres en 1952, qui provoqua au moins 4 000 décès en quelques jours¹, donna naissance au Clean Air Act britannique de 1956. De ce type d'évènement est née la prise de conscience de la nocivité potentielle des divers rejets issus d'activité anthropiques dont fait partie le transport automobile.

Aux États-Unis d'Amérique, le Motor Vehicle Air Pollution Control Act de 1965 fut la première mesure fédérale prise pour limiter les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures des véhicules à moteur. En 1971, l'agence de protection de l'environnement (EPA) fut ensuite créée après l'adoption du Clean Air Act (CAA) de 1970. L'EPA édicta dès 1971 des règles ambitieuses en matière de limitation de la teneur en certains polluants dans l'air, en particulier pour le NO₂ dont le seuil moyen annuel est alors fixé à 53 ppb (100 µg/m³). Toujours en 1971, l'Air Resources Board de Californie adopte les premières normes en matière d'émission de NO_x par les automobiles. Mais c'est avec l'amendement de 1990 du CAA que les premières limites d'émission de NO_x sont fixées au niveau national, avec une entrée en vigueur progressive à partir de 1994.

En France, la création d'un réseau de surveillance de la qualité de l'air date des années 1970. L'association AirParif voit le jour en 1979 pour la région Île-de-France. Il faut ensuite attendre 1996 et la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie) pour que soit inscrit « le droit de respirer un air qui ne nuise pas à la santé ». Côté limitation des émissions des véhicules, l'homologation européenne exige depuis 1992 le respect de seuils pour les principaux polluants que sont les hydrocarbures, le monoxyde de carbone, les particules et les oxydes d'azote. Depuis lors, les valeurs limites d'émission n'ont cessé de baisser.

C'est dans ce contexte général que s'inscrivent les travaux décrits dans ce document de thèse, qui retracent les avancées auxquelles j'ai contribué depuis 1997, dans le cadre mon activité de recherche au sein d'IFP Energies nouvelles, en matière de réduction des émissions d'oxydes d'azote des moteurs à combustion interne. Avant de définir dans le paragraphe 1.6 la problématique précise abordée dans ce document et la stratégie adoptée pour nos travaux, je rappelle dans un premier temps (paragraphe 1.1 à 1.5) les motivations de la lutte contre les émissions de NO_x du secteur automobile.

1.1 NOx : définition et sources d'émission

Dans le domaine de la pollution atmosphérique, les oxydes d'azote sont communément regroupés sous le vocable NO_y. Cette terminologie comprend non seulement les différentes molécules constituées d'azote et d'oxygène, qui se distinguent les unes des autres par la valeur que peut prendre $y - 1/2$ pour l'hémioxyde d'azote N₂O, encore appelé protoxyde d'azote, monoxyde de diazote ou oxyde nitreux ; 1 pour le monoxyde d'azote NO ; 3/2 pour le trioxyde de diazote N₂O₃ ; 2 pour le dioxyde d'azote NO₂, encore appelé peroxyde d'azote et associé à son dimère N₂O₄ ; 5/2 pour le pentoxyde de diazote N₂O₅ – mais encore des composés chimiques tels que les acides nitreux HNO₂ et nitrique HNO₃ ou le nitrate de peroxyacétyle (PAN) C₂H₃NO₅, pour ne citer qu'eux².

L'inter-conversion chimique rapide entre NO et NO₂ fait qu'on regroupe souvent ces deux espèces sous la forme d'une espèce unique notée NO_x. C'est donc dans cette acception que le terme NO_x sera utilisé dans la suite du document.

A température ordinaire, NO est un gaz incolore. Il a la particularité d'être peu soluble dans l'eau. A l'inverse, NO₂ est soluble dans l'eau, et présente une couleur brunâtre qui est conférée aux atmosphères polluées par ce gaz, comme fréquemment observé au-dessus des grandes mégalo-poles. NO₂ est plus lourd que l'air, ce qui participe à sa concentration à proximité de la population près des sources d'émission ; il se polymérise partiellement en son dimère N₂O₄ entre des températures de -11 °C (100 % de dimère) et 158 °C (100 % de monomère).

Les NO_x résultent de deux processus principaux, qui sont d'une part les étapes de « nitrification - dénitrification » des sols³, d'autre part la combinaison à haute température entre l'azote et l'oxygène contenus dans l'air. Dans les deux cas, la production de NO_x a des origines naturelles et anthropiques.

La contribution des sols à la production de NO_x s'élèverait, selon les estimations du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat)⁴, à 5.6.10⁹ grammes d'azote par an (gN/an) tandis que d'autres chercheurs⁵ la situent à 21.10⁹ gN/an. La production de NO s'opère lors de deux phases particulières du cycle de l'azote (Figure 1-1) : d'une part la nitrification qui consiste en l'oxydation d'ammonium en nitrate et dont NO est un sous-produit, d'autre part la dénitrification qui procède par réduction anaérobie de nitrates en gaz azotés et dont NO est un intermédiaire réactionnel. La formation de NO libre est prépondérante lors de la phase de nitrification où le rapport molaire NO/N₂O est proche de 1. Ce rapport serait en revanche très inférieur, de l'ordre de 0.01, lors de la phase de

dénitrification pendant laquelle les masses de NO émises seraient cependant plus importantes en valeur absolue⁶, du fait des grandes quantités de matière concernées. Parmi les leviers d'action potentiels pour la réduction de cette source d'émission figurent l'amélioration de l'efficacité d'utilisation des fertilisants, de façon à réduire les quantités mises en œuvre, ou encore le remplacement des produits d'amendement des sols.

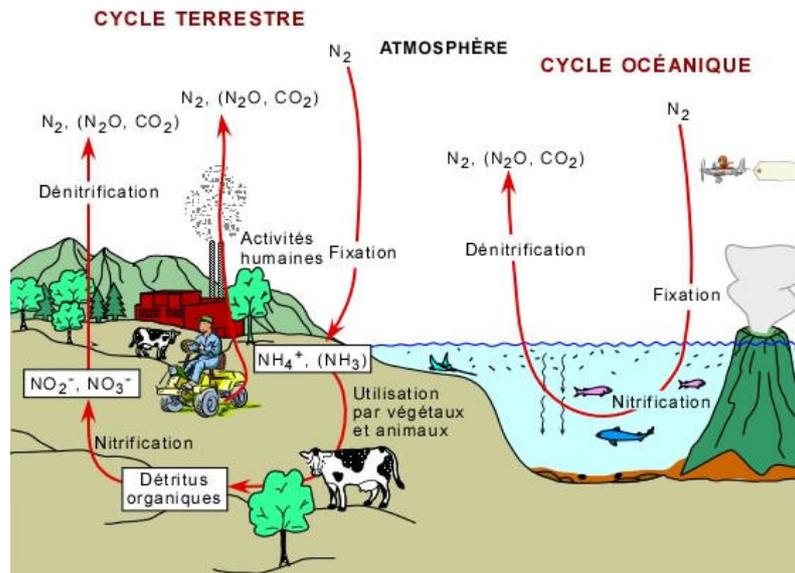


Figure 1-1 : Cycle simplifié de l'azote⁷

La production de NOx à haute température d'origine naturelle provient essentiellement des éclairs, des incendies et du volcanisme. Toujours selon les estimations du GIEC, cette production naturelle est inférieure à la production anthropique qui consiste principalement en la combustion de carburant fossile (cf. Tableau 1-1, colonne TAR, pour Third Assessment Report) : ainsi la contribution des éclairs s'élèverait à $5.0 \cdot 10^9$ gN/an et celle de la combustion de la biomasse à $7.1 \cdot 10^9$ gN/an contre $33 \cdot 10^9$ gN/an pour la combustion de carburant. Le seul secteur des transports interviendrait quant à lui à hauteur de 40 % des émissions totales de NOx issues de la combustion de carburant fossile⁴. Nous y reviendrons plus en détail au paragraphe 1.3.

Tableau 1-1 : Estimation par le GIEC des sources de NOx troposphérique en TgN/an⁴

Reference:	TAR	Ehhalt (1999)	Holland <i>et al.</i> (1999)	Penner <i>et al.</i> (1999)	Lee <i>et al.</i> (1997)
Base year	2000	~1985	~1985	1992	
Fossil fuel	33.0	21.0	20 – 24	21.0	22.0
Aircraft	0.7	0.45	0.23 – 0.6	0.5	0.85
Biomass burning	7.1	7.5	3 – 13	5 – 12	7.9
Soils	5.6	5.5	4 – 21	4 – 6	7.0
NH ₃ oxidation	–	3.0	0.5 – 3	–	0.9
Lightning	5.0	7.0	3 – 13	3 – 5	5.0
Stratosphere	<0.5	0.15	0.1 – 0.6	–	0.6
Total	51.9	44.6			44.3

1.2 Ce en quoi les NOx sont indésirables

Les NOx ne sont pas classés cancérigènes, ni mutagènes, ni reprotoxiques. Cependant, NO et NO₂ sont tous deux des irritants des muqueuses oculaires et respiratoires⁸, et les effets délétères d'une exposition au NO₂ sont fréquemment reportés⁹. Les oxydes d'azote participent de plus à l'acidification des sols et de l'eau, dont les conséquences environnementales ont été largement attestées¹⁰.

Dans l'atmosphère, le NO est assez rapidement oxydé en NO₂ par des radicaux peroxydes, qu'ils soient organiques (provenant de l'oxydation des COV, composés organiques volatiles) ou non (Figure 1-2). La vitesse d'oxydation de NO décroît toutefois très vite lorsque sa concentration dans l'air diminue^{11, 12}. En effet, dans un milieu à forte teneur en oxygène, la réaction de NO avec O₂



présente une cinétique du troisième ordre¹³ :

$$-d[\text{NO}]/dt = d[\text{NO}_2]/dt = k.[\text{NO}]^2.[\text{O}_2]$$

La vitesse d'oxydation de NO est donc proportionnelle au carré de la concentration de NO. A titre d'exemple, convertir 90 % de quelques parties par million de NO nécessite une durée de l'ordre de quelques heures à la température de 25 °C.

Le NO₂ ainsi formé par oxydation de NO dans l'air ou bien directement émis, reforme du NO sous l'action des rayonnements solaires, conduisant ainsi au cycle schématisé sur la Figure 1-2, et ce, tout en générant simultanément de l'ozone (O₃).

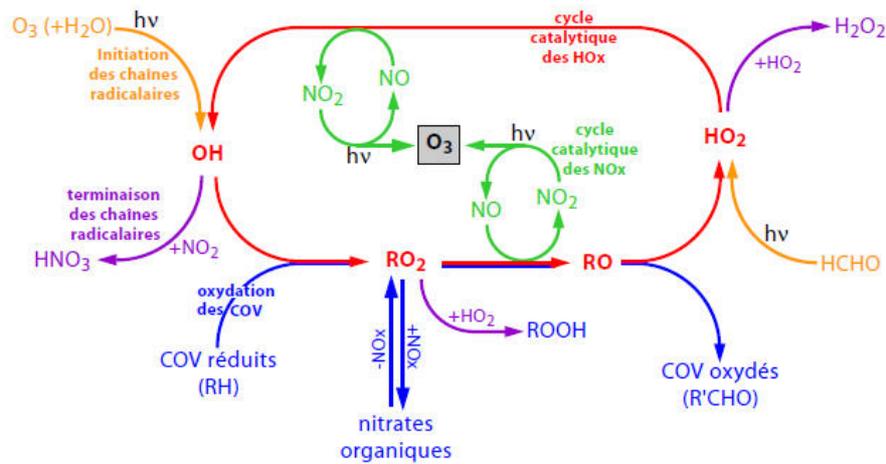


Figure 1-2 : Cycle d'oxydation et de réduction des NOx¹⁴

L'ozone est un irritant très puissant des muqueuses respiratoires¹⁵. L'exposition à l'ozone troposphérique à des teneurs de plus de 100 ppb sur de brèves périodes d'une durée de l'ordre de l'heure a notamment été reliée aux symptômes d'irritation de la gorge, de toux et de maux de tête ; de même, le lien entre une exposition chronique à l'ozone et un vieillissement prématuré accéléré des poumons a été reporté¹⁶. Dans les basses couches de la troposphère, O₃ est ainsi un polluant secondaire ; sa durée de vie est de l'ordre de quelques jours à température ambiante.

En outre, si l'ozone stratosphérique est nécessaire pour la filtration des rayons ultra-violet et la régulation thermique de la Terre, il en va différemment de la présence additionnelle d'ozone troposphérique qui accroît le forçage radiatif. Exprimé en W.m², le forçage radiatif indique la variation d'énergie transmise par le système solaire à l'ensemble du système Terre-atmosphère : positif, il tend à réchauffer la surface terrestre et la basse atmosphère. Le quatrième rapport d'évaluation du GIEC¹⁷ fait état d'une contribution très significative de l'ozone troposphérique au forçage radiatif, évaluée à 0.35 W.m², tandis que celles du CO₂, du CH₄ et du N₂O sont respectivement estimées à environ 1.66, 0.48 et 0.16 W.m². Le N₂O est quant à elle une espèce chimique qui peut être formée, comme nous le montrerons aux paragraphes 3.5, 4.1.2 et 5.3.3.2, lors des processus catalytiques visant la réduction des émissions polluantes des moteurs. Or le N₂O est caractérisé par un pouvoir de réchauffement global à 100 ans qui est égal à 296 fois celui du CO₂. Sa durée de vie dans l'atmosphère, estimée à 150 ans, plus importante que celle du CO₂, permet au N₂O d'atteindre la stratosphère où il se transforme par réaction avec l'oxygène excité en oxydes d'azote qui interviennent ensuite dans les processus de destruction de l'ozone¹⁸.

Pour les deux raisons évoquées ci-dessus, sanitaire et environnementale, il convient donc de lutter contre toutes les sources anthropiques d'oxydes d'azote. Le paragraphe 1.3 suivant fait le point sur les concentrations de NOx constatées dans l'atmosphère et sur les mesures visant à en abaisser les niveaux.

1.3 Les réglementations : qualité de l'air et émissions dues au transport

Suite au protocole de Göteborg de 1999, une directive de l'union européenne¹⁹, dont l'acronyme anglais est NECD pour National Emission Ceilings Directive, a été mise en place depuis 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, parmi lesquels figurent les NOx. En 2010, onze des vingt sept états membres ont déclaré émettre des masses de NOx supérieures aux masses allouées, parmi lesquels sept états ont de nouveau enfreint les plafonds en 2011, dont la France et l'Allemagne²⁰. Pourtant, les mesures prises jusqu'à présent se sont déjà traduites par des réductions de près de 50 % des émissions de NOx annuelles, qui sont passées dans l'union européenne d'environ 17 000 tonnes en 1990 à moins de 8 800 tonnes en 2011 (Figure 1-3). L'analyse par catégories contributrices montre toutefois que la part du transport est restée stable sur la période, représentant environ 40 % des émissions totales de NOx²¹.

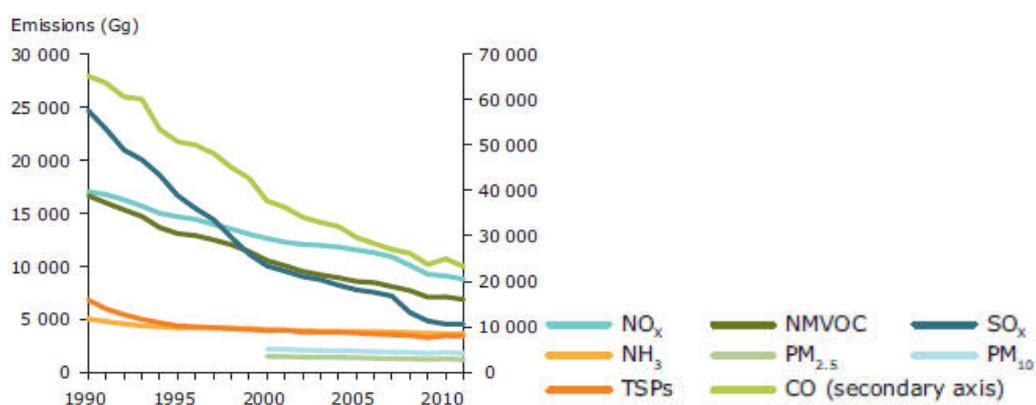


Figure 1-3 : Évolution des émissions des principaux polluants (cf. Glossaire) dans les 27 pays de l'Union Européenne entre 1990 et 2011²¹

Les mesures de concentration dans l'atmosphère indiquent par ailleurs que le NO₂ est l'un des principaux polluants présents en excès par rapport aux normes sanitaires en Europe, où 22 des 27 états membres enregistraient en 2010 des dépassements des valeurs limites dans au moins un point de mesure²². Or les valeurs limites relatives à la qualité de l'air fixées pour le dioxyde d'azote sont juridiquement contraignantes depuis le 1^{er} janvier 2010²³. En 2012, la République française a notifié à la Commission européenne un report du délai prévu pour respecter la valeur limite annuelle fixée pour le NO₂ dans vingt-quatre zones de qualité de

l'air et la valeur limite horaire fixée pour le NO₂ dans trois de ces zones. Les autorités françaises ont indiqué que la circulation routière était la principale source de pollution contribuant aux concentrations élevées de NO₂ à l'échelle locale et urbaine dans toutes les zones²⁴. En Île-de-France, les relevés d'Airparif²⁵ indiquent que la population potentiellement concernée par une exposition à des concentrations de NO₂ supérieures à la valeur limite est de trois millions de personnes, parmi lesquelles 90 % des parisiens. C'est principalement le long des axes routiers que ces dépassements sont constatés, comme en attestent les illustrations de la Figure 1-4. Le graphe montre les concentrations moyennes annuelles maximales atteintes parmi les stations de mesure hors agglomération (en vert) et en agglomération, à distance du trafic automobile (en bleu clair) ou proche de ce trafic (en bleu foncé). Pour ces dernières, des dépassements de l'ordre du double de la valeur limite sont en effet enregistrés depuis que les mesures ont été mises en place. Quant à la carte, elle fait apparaître en rouge les zones de dépassement de la valeur limite, qui s'avèrent être proches des axes routiers.

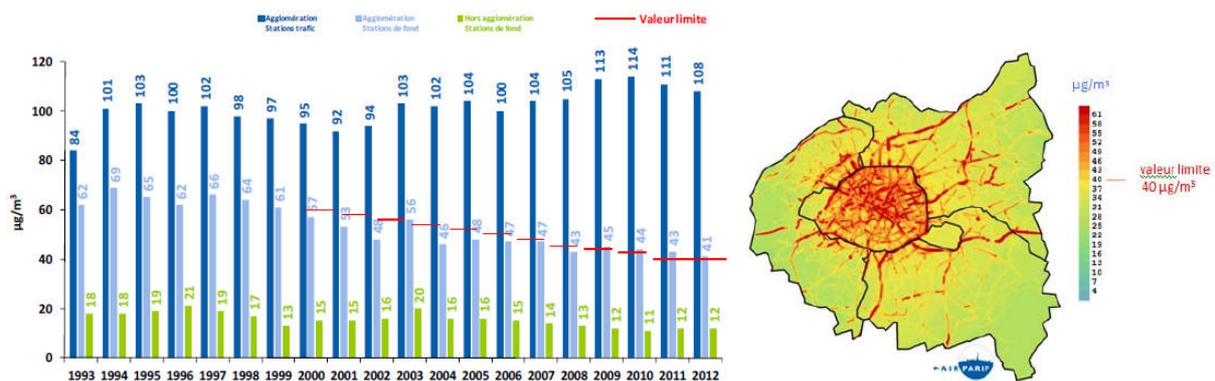


Figure 1-4 : Plus fortes concentrations moyennes annuelles de NO₂ en Île-de-France (gauche) et zones de dépassement de la limite de 40 µg.m⁻³ (droite)²⁵

Pourtant, les véhicules mis sur le marché se doivent d'observer des limites d'émissions polluantes qui baissent régulièrement, au rythme d'une nouvelle norme tous les quatre à cinq ans en moyenne. Entre 2000²⁶ et 2014²⁷, les seuils d'émission de NO_x pour les véhicules particuliers à motorisation Diesel ont baissé de 84 %, passant de 500 à 80 mg.km⁻¹, et ceux pour les véhicules lourds de 92 % entre 2002²⁸ et 2013²⁹, de 5.0 à 0.4 g.kW⁻¹.h⁻¹.

Mais la vitesse de renouvellement du parc n'est pas aussi rapide que l'introduction de nouvelles normes d'émission de polluants. L'âge moyen des véhicules particuliers en Europe en 2010 était de 8.3 ans, le parc automobile se répartissant en trois catégories d'âge, véhicules de moins de cinq ans, véhicules de cinq à dix ans et véhicules de plus de dix ans, chaque catégorie représentant sensiblement un tiers du parc³⁰. De plus, les niveaux d'émission constatés des véhicules – ici Diesel - en usage réel diffèrent sensiblement de ceux

d'homologation³¹. La Figure 1-5 présente les émissions de NO et de NO₂ de véhicules à moteur Diesel homologués selon les différentes normes européennes entrées successivement en vigueur depuis vingt ans. Ces émissions ont été mesurées sur le cycle de roulage européen pour l'homologation dit NEDC pour New European Driving Cycle (en bleu), et sur un cycle représentant mieux un usage réel du véhicule nommé CADC pour Common Artemis Driving Cycle (en orange). On remarque premièrement l'augmentation de la part de NO₂ dans les NOx à partir des normes Euro 3, résultant de l'introduction de catalyseurs d'oxydation dans la ligne d'échappement. Ces catalyseurs sont devenus nécessaires afin de respecter les seuils d'émission de CO, qui sont passés de 1.0 à 0.64 g.km⁻¹, et de HC, limités à 0.9 g.km⁻¹ pour Euro 2 puis comptabilisés avec les NOx à partir d'Euro 3, la somme devant être inférieure à 0.56 g.km⁻¹. Deuxièmement, on observe que les émissions réelles de NOx mesurées sur le cycle CADC sont sensiblement identiques que le véhicule ait été homologué Euro 2, 3, 4 ou 5 (Cf. Annexe I). Seule la norme Euro 6, avec l'introduction de systèmes catalytiques de réduction des NOx, devrait faire baisser significativement les émissions lors d'un usage réel comme semblent l'indiquer les résultats, disponibles à la date de l'étude, de l'évaluation de trois véhicules observant cette norme.

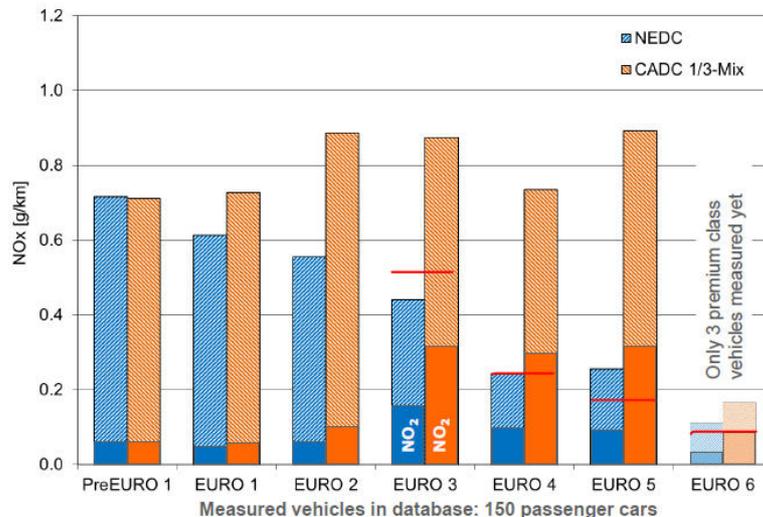


Figure 1-5 : Moyenne des émissions réelles de NO et NO₂ de 150 véhicules à motorisation Diesel particuliers sur cycles d'homologation NEDC et d'usage CADC ; en rouge figurent les limites pour l'homologation³¹

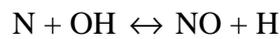
Il convient donc de mettre au point des technologies permettant d'abaisser les niveaux d'émission de NOx des groupes motopulseurs non seulement dans les conditions de roulage requis par les procédures d'homologation, mais également quels que soient les modes d'utilisation des véhicules.

1.4 Les NOx issus de la combustion dans un moteur thermique

La voie principale de production de NOx dans un moteur thermique est la réaction à haute température de O₂ avec N₂, tous deux provenant de l'air admis dans le moteur. La combustion d'hydrocarbures dans un moteur porte la température à des niveaux pouvant dépasser localement 1400 °C, température au-delà de laquelle le mécanisme majoritaire de formation de NO, dit NO thermique, est celui proposé initialement par Zel'dovich³² faisant intervenir la dissociation du dioxygène et du diazote de l'air selon le mécanisme :



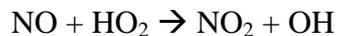
Ce mécanisme a ensuite été étendu par Lavoie³³ qui invoque une réaction avec le radical OH (provenant de la dissociation de H₂O) :



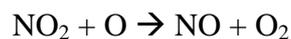
La dissociation du diazote, du fait de la force de la triple liaison, requiert une énergie d'activation importante qui en fait l'étape limitante du processus de formation du NO : la vitesse de production de NO est ainsi plus lente que la combustion du carburant. NO est toutefois produit à hauteur de quelques dizaines à quelques milliers de ppm.

L'équilibre thermodynamique indique que pour les gaz brûlés à des températures typiques de flamme, les ratios NO₂/NO devraient être négligeables. Ceci est vrai pour les moteurs à allumage commandé alimentés par un mélange air-essence stœchiométrique homogène, mais pour les Diesels, dont la combustion est caractérisée par une forte hétérogénéité spatiale de la distribution du carburant, le NO₂ peut représenter de 10 à plus de 50 % des émissions totales de NOx.

Le mécanisme est le suivant : le NO formé dans la flamme peut être rapidement converti en NO₂ par des réactions telles que celle avec le radical hydroperoxyde :

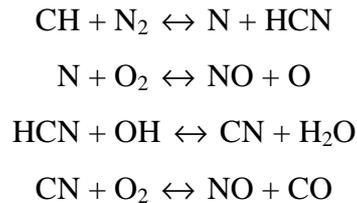


NO₂ est ensuite réduit en NO via :



sauf si le NO₂ formé dans la flamme est figé par le mélange avec un fluide plus froid, comme cela peut être le cas avec une combustion Diesel³⁴. Pour un moteur donné, le rapport molaire NO₂/NO varie avec le régime de rotation et le couple : chaque point de fonctionnement est en effet caractérisé par une richesse (cf. Annexe II : Généralités sur le fonctionnement des moteurs), un niveau thermique et une aérodynamique interne différents.

Une autre voie potentielle de formation de NOx, bien que peu contributrice aux émissions de NOx des moteurs Diesel, est celle nommée prompt NO en raison du faible temps de résidence nécessaire pour que la réaction ait lieu. Celle-ci opère à des températures inférieures à celles requises pour la formation de NO thermique, particulièrement en mélange riche en hydrocarbures³⁵. La dissociation du diazote résulte alors de l'attaque de la molécule par le radical libre CH, puis aboutit à la formation de NO par réactions avec le radical OH et le dioxygène, selon le mécanisme suivant :



Enfin, la troisième origine potentielle des NOx est le combustible lui-même, s'il contient de l'azote. Or, même si les pétroles bruts peuvent contenir de 0.1 à 0.5 % d'azote, les carburants liquides employés dans le secteur des transports terrestres en sont presque totalement dépourvus eu égard aux hydrotraitements nécessaires pour satisfaire les spécifications, notamment en matière de teneur en soufre. Cette voie de formation, dite fuel NOx, apparaît ainsi marginale dans ce contexte d'application. On relève à l'inverse des teneurs en azote proches de 0.5 % pour certains carburants, type HFO (Heavy Fuel Oil), utilisés dans le domaine de la propulsion marine³⁶.

1.5 La limitation des rejets au moyen de la technologie moteur

L'une des voies d'action sur les émissions des moteurs thermiques réside dans les solutions architecturales et technologiques adoptées. Bien d'autres critères que les seuls rejets polluants entrent toutefois dans le cahier des charges que doit remplir un moteur : rendement énergétique global, bruit de combustion, agrément de conduite, performances, coût, pour ne citer que les principaux. Les choix à opérer pour la définition technique du moteur peuvent être opposés selon l'importance que le constructeur confère à chacun de ces critères.

Quand un post-traitement catalytique des émissions efficace, fiable et durable est permis à coût modéré, la contrainte liée à la limitation des émissions polluantes peut être reportée du moteur sur la ligne d'échappement. Parmi les moteurs à allumage commandé, ceux dont la combustion du mélange carburé peut être réalisée pour des proportions stœchiométriques de carburant et d'air présentent l'avantage de pouvoir être dépollués de façon très efficace par un catalyseur appelé « trois-voies ».

A l'inverse, pour les moteurs dont la combustion est réalisée en excès d'air, de type Diesel (allumage par compression) pour la quasi-totalité, un tel catalyseur devient inopérant pour traiter les émissions de NOx (cf. chapitres 3 à 5).

Des efforts conséquents ont été menés depuis l'introduction des premières normes pour réduire la formation des NOx, mais aussi de particules, par une maîtrise accrue de la combustion. Dans ce but, des évolutions technologiques des composants des moteurs ont été mises au point. Toutefois, les voies pour atteindre simultanément ces objectifs apparaissent souvent antagonistes : réduire les émissions de NOx signifie généralement augmenter les émissions de particules, et réciproquement.

Pour les véhicules particuliers, le besoin d'un système spécifique de post-traitement des NOx ne sera nécessaire qu'en 2014 : jusqu'alors, la réduction des émissions de NOx a été obtenue en combinant plusieurs des solutions technologiques décrites ci-après.

La recirculation des gaz d'échappement vers l'admission du moteur, dont EGR (Exhaust Gas Recirculation) est l'acronyme anglais, permet de baisser les émissions de NOx dans de larges proportions. Ce procédé agit sur les deux principaux leviers de la formation des NOx, à savoir la réduction de la pression partielle d'oxygène et celle de la température de combustion. Cette dernière est étroitement liée à la teneur en oxygène mais pas seulement : on note en effet avec l'EGR un accroissement de la chaleur spécifique du mélange gazeux enfermé dans le cylindre en raison du remplacement d'une partie du dioxygène par du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau issus des gaz de combustion prélevés à l'échappement³⁷. L'EGR présente toutefois de nombreux inconvénients, dont la réadmission de particules de suie abrasives nuisibles à la durabilité du moteur, ou la formation de dépôts pouvant bloquer les vannes de contrôle du débit de gaz recirculé. Pour s'affranchir de ces problèmes, certains développements, encore au stade de la recherche, visent le remplacement de l'EGR par l'enrichissement en azote de l'air admis dans le moteur au moyen de membranes séparatrices³⁸, résultant ainsi en l'abaissement de la teneur en oxygène des gaz enfermés dans la chambre de combustion.

La mise au point de techniques d'injection directe et multiple à très haute pression, qu'il s'agisse d'injecteurs à commande électro-hydraulique et à rampe commune³⁹ ou d'injecteur-pompe⁴⁰, a également contribué à réduire la formation de NOx. La pré-injection de gazole que ces systèmes permettent, encore appelée injection pilote, permet de réduire à la fois le délai d'auto-inflammation, l'intensité des pics de pression et de température et la durée de la combustion, tous ces paramètres gouvernant la production de NOx thermiques. Ce type de

système d'injection a également permis d'abaisser les rapports volumétriques de compression des moteurs à des valeurs inférieures à 20:1, réduisant encore les pressions et températures maximales⁴¹. Dans le même but, le phasage variable de la commande de la soupape d'admission permet, par une fermeture précoce, de détendre et refroidir la charge⁴².

On peut enfin citer les améliorations apportées aux turbocompresseurs, aux géométries de chambre de combustion, aux perméabilités de culasse ou encore aux taux d'introduction, angle de nappe et pénétration de jet des injecteurs.

1.6 Objectif et structure du document

Après avoir défini ce que sont les oxydes d'azote et d'où ils proviennent, et expliqué en quoi ils sont néfastes, nous avons vu que la contribution de la source particulière d'oxydes azote que sont les moteurs thermiques demeure élevée, et ce, malgré les diverses dispositions réglementaires prises jusqu'à aujourd'hui. Les mécanismes globaux de formation des oxydes d'azote dans les moteurs ont été décrits de même que, succinctement, les leviers d'action au niveau des choix technologiques pour les composants du moteur.

L'objectif de ce document est de décrire la manière dont les travaux expérimentaux auxquels j'ai contribué depuis 1997, en tant qu'ingénieur de recherche puis de chef de projet à IFP Energies nouvelles, ont participé à améliorer l'état des connaissances en vue de trouver des solutions innovantes pour réduire les émissions d'oxydes d'azote des moteurs à combustion interne, et ainsi faciliter l'application industrielle des plus pertinentes. La principale voie empruntée pour ces travaux a été celle du post-traitement catalytique des effluents gazeux ; une voie secondaire a été celle de la formulation du carburant.

Les différentes voies technologiques destinées à abaisser les niveaux d'émission de NOx des moteurs vont être abordées de manière successive dans les chapitres 2 à 5, au cours desquels j'explicitai la façon dont les travaux auxquels j'ai participé ont contribué à identifier, quantifier et optimiser les systèmes et les procédés.

Le chapitre 2 sera tout d'abord consacré aux recherches sur les effets de la formulation du carburant sur les émissions de NOx, pour les moteurs Diesel, et ce, selon plusieurs approches : propriétés physico-chimiques, procédés de raffinage, biocarburants, émulsions.

Les chapitres 3 à 5 porteront ensuite, successivement, sur les trois techniques catalytiques majeures de réduction des oxydes d'azote dans un milieu oxydant. D'une façon générale, chaque principe catalytique sera décrit des points de vue (i) des formulations adaptées, (ii) des

actionneurs et capteurs requis pour son fonctionnement, (iii) des contraintes et éventuelles limitations spécifiquement liées à l'interaction avec le moteur ou les autres fonctions de dépollution, (iv) et enfin des performances et sélectivité qui peuvent en être obtenues. La contribution de mes travaux à l'état actuel des connaissances sera intégrée à ce statut fait pour chaque technique.

Plus précisément, le chapitre 3 concernera la technologie nommée piège à NO_x consistant à temporairement stocker les oxydes d'azotes pour ensuite les réduire au moyen d'un bref apport de composés chimiques réducteurs. Plusieurs modes de gestion de ces pièges à NO_x ont fait l'objet d'une première partie de mes recherches, chacun présentant faiblesses et atouts qui ont été analysés afin de sélectionner les mieux adaptés. La seconde partie sera quant à elle centrée sur la compréhension des modes de dégradation du piège à NO_x que sont le vieillissement hydrothermal et l'empoisonnement par les sulfates, ce dernier étant partiellement réversible après application de procédures que nous avons également participé à améliorer. Le cas particulier du catalyseur dit quatre-voies - car la fonction piège à NO_x est intégrée dans les parois d'un substrat filtrant les suies et non pas seulement déposée sur les parois d'un substrat débouchant ne traitant que les effluents gazeux - sera également largement traité, notamment en raison de l'interaction entre suies et processus catalytiques. Nombre de nos travaux expérimentaux ayant contribué à la définition de catalyseurs et de modes de gestion appropriés seront décrits. Enfin, une attention particulière sera portée aux émissions des espèces chimiques indésirables que sont le protoxyde d'azote et l'ammoniac.

Le chapitre 4 suivant traitera d'une technique de réduction catalytique sélective des oxydes d'azote ou SCR (Selective Catalytic Reduction), utilisant ici des réducteurs hydrocarbonés dont nous montrerons le potentiel dès lors que l'éthanol est choisi pour réducteur. Nos travaux ont permis de démontrer le potentiel de l'application concrète à l'échappement d'un moteur de la SCR à l'éthanol, d'en analyser les limitations pour finalement en prescrire les règles de mise en œuvre.

Au chapitre 5 seront reportées nos contributions relatives à la mise en œuvre de la SCR par l'ammoniac cette fois. Un apport original est la caractérisation *in situ* de la qualité de pulvérisation, de vaporisation et de répartition du précurseur liquide d'ammoniac injecté à l'échappement, au moyen de techniques optiques de pointe, destinée à optimiser le fonctionnement de la SCR. Seront également décrites dans ce chapitre les règles de conception de la fonction de dépollution, depuis la sélection du pré-catalyseur d'oxydation jusqu'au volume et à l'agencement des briques catalytiques SCR. L'analyse de la sélectivité de

la réduction des NOx sera ensuite mise en regard de l'état des connaissances en matière de propriétés des matériaux catalytiques. Nos travaux ont par ailleurs cherché à lever les risques liés à la possible formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés.

Pour finir, une attention particulière sera portée au chapitre 6 sur la manière dont l'état de fonctionnement d'un système catalytique de type SCR peut être surveillé tout au long de la vie du véhicule ; pour cela, une méthode d'identification des défaillances du système sera décrite, qui est basée sur l'interférence que nous avons identifiée de certaines espèces chimiques sur le fonctionnement de la sonde à NOx.

Le document se conclut au chapitre 7 sur une synthèse des travaux effectués, suivie d'une ouverture sur les axes de recherche majeurs qui restent à explorer pour relever les attentes environnementales et sociétales à venir en matière de réduction des rejets d'oxydes d'azote. L'activité et surtout la sélectivité des systèmes catalytiques de réduction des NOx sont les axes de progrès à travailler. Pour le premier point, l'opérabilité à basse température est particulièrement ciblée, de même que l'interaction avec les suies dans le cas des filtres fonctionnalisés ; pour le second, une meilleure connaissance des liens entre structure du catalyseur et sélectivité est à acquérir de façon à prévenir la formation d'oxyde nitreux.

2 Limitation des émissions de NOx des Diesels : le carburant

L'introduction de nouveaux seuils d'émissions de polluants s'est accompagnée, sensiblement au même rythme, d'évolutions des spécifications que doivent observer les carburants. En effet, la formulation du carburant permet en elle-même de moduler les émissions de polluants et/ou de faciliter le développement de solutions de post-traitement catalytique.

Mes travaux ont débuté en 1997 alors que les normes des niveaux d'émissions en vigueur pour les véhicules à motorisation Diesel étaient Euro 2 pour les véhicules particuliers⁴³ et Euro II pour les poids lourds⁴⁴, avec pour ce qui concerne les NOx 0.7 g.km⁻¹ et 7.0 g.kW⁻¹.h⁻¹, respectivement (cf. Annexe I : Cycles d'homologation et niveaux d'émission). Les spécifications du gazole imposaient alors notamment un indice de cétane minimal de 49 et une teneur en soufre limitée à 2000 ppm⁴⁵.

Les normes suivantes introduites en 2000, Euro 3 et Euro III, demandaient une baisse relative des émissions de NOx équivalente pour les deux types d'applications, de l'ordre de 30 %, de façon à atteindre respectivement 0.5 g.km⁻¹ pour les véhicules particuliers²⁶ et 5.0 g.kW⁻¹.h⁻¹ pour les poids lourds²⁸. Conjointement, une diminution des émissions de particules de l'ordre de 35 % était exigée, afin de passer respectivement de 0.08 à 0.05 g.km⁻¹ et de 0.15 à 0.10 g.kW⁻¹.h⁻¹.

L'évolution de la formulation de carburants peut avoir un effet immédiat sur les émissions du parc automobile que son renouvellement progressif par des véhicules plus récents et moins émissifs ne saurait avoir. Il s'agit pour les chercheurs d'anticiper voire d'orienter les évolutions probables de la réglementation en matière de composition et de propriétés physico-chimiques des carburants, mais aussi d'optimiser le fonctionnement du couple « moteur – carburant ».

Dans cette perspective, nous avons mené des recherches expérimentales, sur banc d'essais moteur, analysant l'influence de la composition du carburant sur le rendement et les émissions de moteurs Diesel de véhicules légers d'une part, et de véhicules industriels lourds d'autre part, dans le but d'identifier des voies de réduction des émissions des moteurs, que celles-ci soient réglementées - NOx bien sûr, mais aussi CO, HC, PM (Particulate Matter) – ou non.

2.1 Les carburants conventionnels

Une vaste étude européenne de sensibilité des moteurs aux paramètres physico-chimiques des carburants nommée EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels, and Engine Technology) a été menée entre 1994 et 1996^{46,47}. Le volet de l'étude concernant les carburants

pour moteurs Diesel de véhicules légers et lourds a conclu qu'une diminution de la teneur en molécules poly-aromatiques du gazole réduit les émissions de NOx des deux types de véhicules, de même qu'une réduction de la densité du gazole réduit les émissions de NOx mais dans le seul cas des moteurs de poids-lourds. Une variation de l'indice de cétane, paramètre qui reflète l'aptitude à l'auto-inflammation du carburant (cf. Annexe II : Généralités sur le fonctionnement des moteurs), n'a pas d'effet significatif sur ces émissions.

2.1.1 Adéquation carburants – moteurs de véhicules légers

Afin de satisfaire les normes Euro 3 pour les voitures particulières décrites plus haut, les systèmes d'injection multiple haute pression utilisant une rampe commune, dont est issu le terme *common-rail*, ont été développés³⁹. Ces systèmes constituent une rupture technologique avec ceux de la génération précédente qui ne permettaient qu'une seule injection de carburant par cycle moteur, et à plus faible pression. Les enseignements de l'étude EPEFE, menée avec ces anciennes technologies, étaient à réexaminer de façon à évaluer l'impact de la formulation des gazoles sur non seulement les émissions de polluants mais aussi sur le rendement de la nouvelle génération de moteurs.

Pour cela, une étude a été initiée sur un moteur de véhicule léger de 2 litres de cylindrée équipé d'un système d'injection common-rail Bosch. Deux séries d'essais ont été réalisées, la première avec une version prototype du moteur dite de présérie, la seconde avec le moteur issu de la production en série. La cartographie des réglages des paramètres du moteur inclut l'emploi de l'EGR ainsi que d'une pré-injection, encore appelée injection pilote, sur la zone de sollicitation du moteur correspondant au cycle d'homologation européen NEDC.

Dans ces travaux, des matrices de test sont élaborées, composées de trois à quatre carburants chacune, qui font varier certaines de leurs propriétés clés telles que l'indice de cétane, la teneur en hydrocarbures naphthéniques ou di- et tri-aromatiques, la viscosité, la compressibilité ou la tension de surface. Parmi ces matrices carburant, celles conçues pour faire varier les paramètres viscosité, teneur en naphthènes ou densité sont composées de carburants résultant de mélanges de différents gazoles. Ces matrices présentent de ce fait des corrélations entre le paramètre d'étude et d'autres paramètres physico-chimiques. Il en va différemment des matrices carburants faisant varier l'indice de cétane dont l'augmentation est obtenue par adjonction de seulement quelques centaines à quelques milliers de ppm de nitrate de 2-éthyl hexyle (en anglais 2-ethyl hexyl nitrate, ou 2-EHN) dans une même base carburant.

Pour le type de moteur utilisé, nous avons pu mettre en évidence de nouvelles sensibilités à certains paramètres physico-chimiques des gazoles. Contrairement aux émissions de particules, de HC et de CO, qui se sont révélées sensibles à la plupart de ces paramètres, seule l'augmentation de l'indice de cétane, destinée à réduire le délai d'auto-inflammation du gazole, a été identifiée comme agissant fortement sur les émissions de NOx.

A titre d'exemple, deux gazoles issus de la même base carburant ont été testés avec le moteur de présérie, l'un sans additif ayant un indice de cétane 51.5, l'autre additionné de 2000 ppm de 2-EHN portant cet indice à 60.6. Pour le moteur de série, la matrice d'essais a été composée de trois carburants : un gazole d'indice de cétane 50.9, et ce même gazole additionné de 2-EHN à hauteur de 1000 ppm ou 2200 ppm, portant l'indice de cétane à 55.2 et 60.8, respectivement. La répétabilité des émissions du moteur, ainsi que celle de la chaîne de mesure, ont été surveillées tout au long de l'étude, au moyen de l'exécution quotidienne d'un point de fonctionnement dit de recouplement.

Sur la Figure 2-1 sont comparés les niveaux d'émissions de NOx du point de fonctionnement 2500 tr/min et 3 bar de PME (Pression Moyenne Effective) du moteur de présérie pour les deux indices de cétane du carburant testé, et pour des pressions d'injection (graphe de gauche), et des avances à l'injection principale (graphe de droite) variables. Dans les deux exemples, tout comme pour les autres cas testés et non présentés, l'augmentation de 9 points de l'indice de cétane induit un accroissement de l'ordre de 10 % des émissions de NOx, quel que soit le réglage moteur adopté. Le coefficient de variation des émissions de NOx, défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne des mesures de concentration d'un point dit de recouplement, est quant à lui inférieur à 3.7 %.

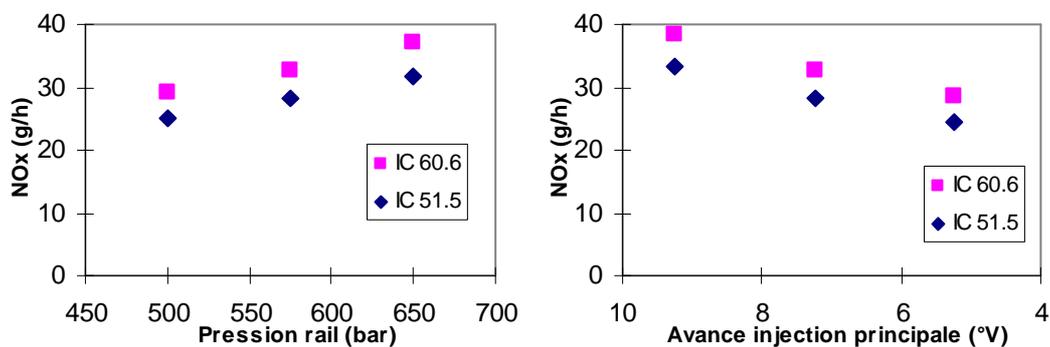


Figure 2-1 : Emissions de NOx selon l'indice de cétane à pression d'injection et avance à l'injection principale variables, 2500 tr/min et 3 bar de PME, moteur de présérie⁴⁸

Sur la Figure 2-2 sont reportés les niveaux d'émissions de NOx, du moteur de série cette fois, en fonction de l'indice de cétane du carburant testé, pour différentes avances à l'injection

principale du point de fonctionnement 2500 tr/min et 3 bar de PME (graphe de gauche), et pour différentes pressions d'injection sur le point 2000 tr/min et 5 bar de PME (graphe de droite). Pour ce moteur encore, mais également dans tous les autres cas testés et non reportés ici, l'augmentation des émissions de NOx apparaît fidèlement corrélée à celle de l'indice de cétane⁴⁸. Elle est de 8 à 13 % pour 10 points d'indice de cétane. Le coefficient de variation des émissions de NOx est ici inférieur à 2.6 %.

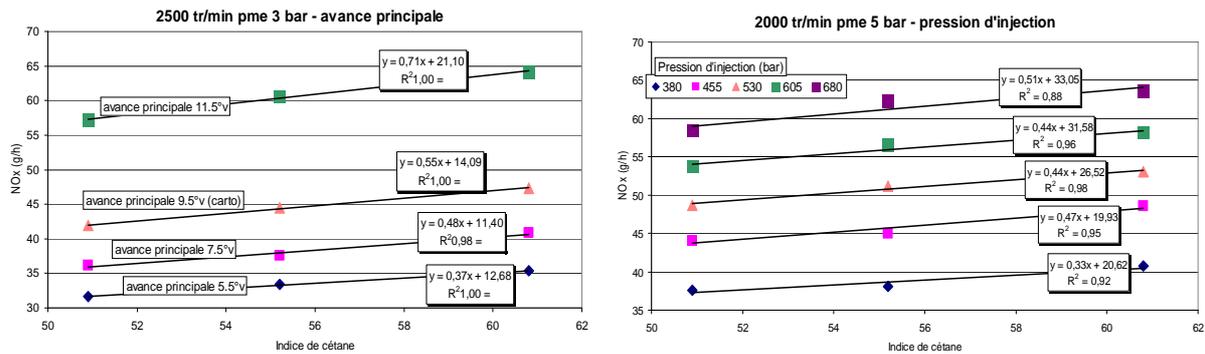


Figure 2-2 : Emissions de NOx selon l'indice de cétane à avance principale et pression d'injection variables, moteur de série⁴⁸

Le constat fait avec ces deux moteurs et deux gazoles additionnés de 2-EHN à des teneurs différentes se distingue de celui fait lors de l'étude EPEFE. La raison est à rechercher du côté du déroulement de la combustion. Pour accéder à cette connaissance, on enregistre, comme illustré sur la Figure 2-3, le signal d'un capteur de pression rapide - nommé ainsi en raison de sa résolution temporelle de l'ordre de la dizaine de milliseconde - implanté dans la chambre de combustion en lieu et place de la bougie de préchauffage. L'analyse thermodynamique de son évolution pendant le cycle du moteur permet d'accéder à la loi de dégagement d'énergie de la combustion. Les angles vilebrequin correspondant par exemple à l'initiation de la combustion ou à sa conclusion sont ainsi déterminés. En parallèle est également acquis le signal de levée de l'aiguille d'un des injecteurs de carburant. La différence entre l'angle vilebrequin auquel débute la levée d'aiguille de l'injection pilote ou principale et celui auquel s'initie la combustion correspondante donne accès au délai d'auto-inflammation, pilote ou principal, du carburant.

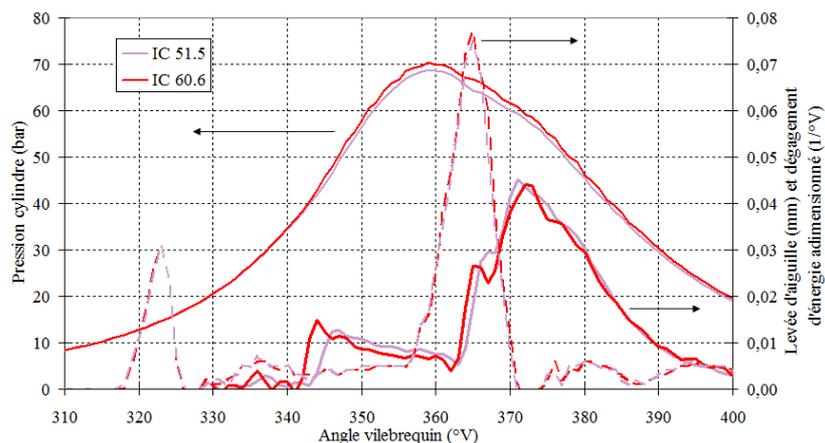


Figure 2-3 : Levée d'aiguille d'injecteur (pointillé), pression cylindre (trait continu) et dégagement d'énergie (gras) sur le point 2500 tr/min PME 3 bar

Par définition, un indice de cétane élevé correspond à un délai d'auto-inflammation du carburant réduit ; cela est vérifié sur la Figure 2-4 (gauche) pour la part de gazole injectée par l'injection principale, et ce, avec trois gazoles d'indice de cétane distincts et des pressions d'injection variables. Ce constat est également vrai pour une injection pilote (Figure 2-4, droite). Pour les deux parts de gazole injectées, pilote et principale, la combustion débute en effet plus précocement.

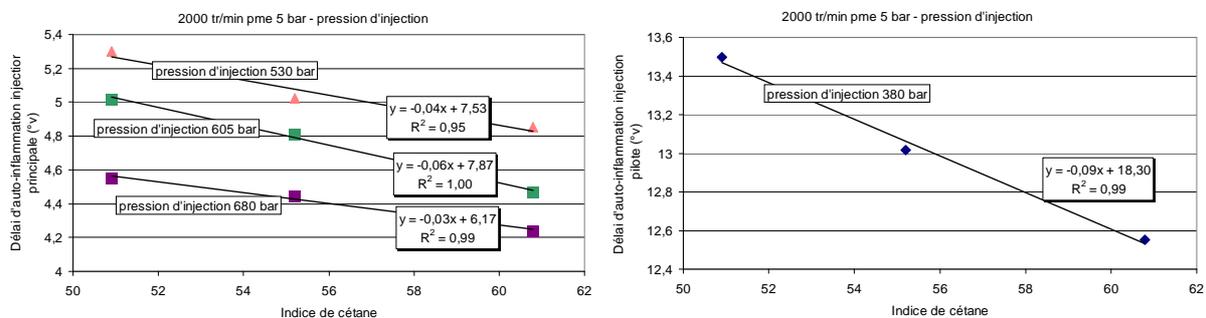


Figure 2-4 : Délai d'auto-inflammation de l'injection principale (gauche) et pilote (droite) selon l'indice de cétane et la pression d'injection, 2000 tr/min PME 5 bar, moteur de série

La combustion de la part de gazole issue de l'injection principale (qui représente plus de 80 % de l'énergie introduite par cycle moteur) est calée pour se dérouler lors de la phase de détente du cycle moteur. La réduction du délai d'auto-inflammation avance la combustion dans le cycle moteur. En conséquence, la combustion se déroule alors que le piston est plus proche du point mort haut, donc dans un volume réduit, ce qui induit des températures et pressions plus élevées. De ce fait, les émissions de NOx sont accrues : de 5 à 10 % dans notre cas, et ce, quel que soit le réglage de pression d'injection adopté.

Ces conclusions ne sont vraies que pour une combustion réalisée avec des injections multiples permettant, grâce à la pré-injection d'une très faible quantité de gazole, de brûler la quasi-totalité du carburant en phase de diffusion (cf. Annexe II : Généralités sur le fonctionnement des moteurs). Il en va différemment pour les systèmes de combustion à injection unique – comme rencontrés jusqu'en 2000 - où une part importante de carburant est oxydée dans une phase de la combustion dite de pré-mélange. Il en est question au paragraphe suivant avec les moteurs de véhicules lourds.

2.1.2 Adéquation carburants – moteurs de véhicules lourds

Afin d'anticiper les besoins futurs en matière d'adéquation « moteurs – carburants », un programme de recherches a été initié en 1998 avec les constructeurs français de véhicules particuliers et industriels. L'étude EPEFE mentionnée au paragraphe 2.1 proposait de faire varier différents paramètres physico-chimiques des gazoles de test de la façon la plus indépendante possible des autres. Il est toutefois impossible de s'affranchir de toute corrélation. Pour cette étude, nous avons adopté une méthode originale basée non sur les paramètres physico-chimiques de gazoles mais sur les procédés de raffinage dont sont issues les bases gazole.

Une matrice de mélange a été construite qui a permis de définir les carburants de test⁴⁹ à partir des six bases de raffinage retenues pour leur potentiels d'application ou d'intérêt pour les années alors à venir : un gazole de distillation directe encore appelé straight-run, un gazole d'hydrocraquage, un gazole de craquage catalytique nommé LCO (Light-Cycle Oil), un gazole obtenu par hydro-conversion d'un résidu de distillation sous vide, un kérosène et un gazole issu d'un procédé de synthèse Fischer-Tropsch. Densité, indice de cétane et teneur en soufre de chacun de ces carburants sont donnés dans le Tableau 2-1. Les pouvoirs calorifiques inférieurs (PCI) volumiques du gazole de synthèse Fischer-Tropsch et du kérosène sont respectivement 8 et 4 % inférieurs à celui du gazole de distillation directe, tandis que celui issu du résidu de distillation sous vide lui est 2.5 % supérieur.

Tableau 2-1 : Propriétés des bases carburants⁴⁹

Parameters (refinery bases)	Density (at 15°C)	Cetane number (measured on a CFR engine)	Sulfur content (ppm)
Straight-run	0.844	49.5	65
Hydro-cracked product	0.817	62.6	< 5
LCO	0.885	23.3	85
Hydro-conversion of vacuum distillation residue	0.852	44.4	60
Kerosene	0.790	46.5	50
Fischer-Tropsch	0.761	82.8	< 5

Pour chacune de ces bases, une plage de taux d'introduction est définie de façon à couvrir le plus large champ expérimental tout en garantissant le fonctionnement correct du moteur. Parce qu'il présente des caractéristiques proches d'un gazole commercial, le gazole de distillation directe entre à hauteur de 50 % au moins dans la composition de chaque mélange testé.

Le traitement des résultats vise à établir pour chaque polluant un modèle, issu d'une régression linéaire, de la forme

$$A = \sum_{i=1}^{i=6} \alpha_i C_i$$

où α_i est la contribution de la base de raffinage "i" aux émissions et C_i la concentration de la base de raffinage "i" dans le mélange de test, toutes deux exprimées en pourcent.

Le moteur de poids-lourd installé au banc d'essais, fabriqué par Renault, possède six cylindres pour une cylindrée totale de 9.8 litres. Il est équipé d'une pompe d'injection en ligne ne permettant qu'une seule injection par cycle moteur, et est par ailleurs dépourvu d'EGR. Il respecte les normes Euro II.

Parmi tous les modèles élaborés pour les mesures d'émissions de polluants, 30 % satisfont le critère de validité statistique. Les contributions aux émissions réglementées ou non des six bases de raffinage retenues dans la matrice d'expériences se sont avérées très différentes^{50, 51}. Par exemple, certaines bases contribuent peu aux émissions de NOx : c'est le cas tout d'abord, et ce, quelles que soient les conditions de fonctionnement moteur, du gazole obtenu par synthèse Fischer - Tropsch, caractérisé par une faible densité et, ici, par un indice de cétane particulièrement élevé. Ce résultat est corroboré par une étude visant le remplacement d'un gazole standard par un produit de synthèse Fischer-Tropsch de caractéristiques physico-

chimiques proches, avec lequel des réductions de 12 à 14 % des émissions de NOx sont constatées⁵².

Deux autres bases conduisent à une faible production de NOx, mais pour des conditions de fonctionnement du moteur différentes :

- premièrement, la base d'hydrocraquage, dans les conditions de faible charge : cette base présente un indice de cétane élevé, 62.6, qui reflète une bonne aptitude à l'auto-inflammation du carburant. Cette propriété est particulièrement discriminante aux faibles charges du moteur, c'est-à-dire en conditions faiblement oxydantes. Plus l'indice de cétane est élevé, moins la masse de carburant présente dans la chambre de combustion et brûlant en phase de pré-mélange est importante. Le gradient de pression résultant de la combustion pré-mélangée est moindre, de même que les conditions de température et de pression qui gouvernent la formation de NOx.

- deuxièmement le kérosène, dans les conditions de forte charge du moteur. La réduction des émissions de NOx par l'emploi d'un kérosène a également été reportée par Uchida⁵³. Cette base est caractérisée par un plus faible PCI volumique que celui des autres bases, paramètre qui conditionne lui aussi l'énergie introduite par l'injecteur dans la chambre au moment de l'initiation de la combustion. Le temps d'ouverture de l'injecteur commande en effet un volume de carburant et non une masse.

Ainsi, indice de cétane et PCI volumique apparaissent gouverner la masse de carburant introduite concernée par l'auto-inflammation et oxydée en phase de pré-mélange, et par suite la température maximale atteinte pendant la combustion et la production de NOx⁵⁴.

A l'inverse, deux bases contribuent fortement aux émissions de NOx : le gazole issu de l'hydro-conversion de résidu de distillation sous vide et le gazole LCO. Ces deux produits sont caractérisés à la fois par les densités les plus élevées et par les indices de cétane les plus faibles.

2.2 Les biocarburants

Une autre approche destinée à réduire à la fois les émissions de certains polluants et la dépendance aux énergies fossiles consiste à incorporer dans les carburants des produits issus de l'agriculture. Ce sujet a fait et continue de faire l'objet de recherches au gré des nouvelles filières et procédés de production mis au point.

Avant d'introduire de nouveaux produits dans la composition d'un carburant, les pouvoirs publics cherchent à s'assurer de l'innocuité des émissions issues de sa combustion. Sur la demande de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), nos

travaux ont concerné l'impact sur les émissions de moteurs Diesel de l'utilisation de produits issus des procédés dits de première génération, les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV). Ces produits sont issus de la transestérification d'huiles – de colza (EMC) et de tournesol (EMT) principalement, en Europe – destinée à leur conférer des propriétés plus proches de celles des gazoles en termes de densité, viscosité et indice de cétane principalement, que l'huile non transformée⁵⁵.

L'étude de l'impact sur les émissions du taux de substitution de gazole par les EMHV, jusqu'aux 30 % envisagés alors pour des flottes captives de véhicules (bus, bennes à ordures ménagères, etc.), a concerné aussi bien les carburants traditionnels que les émulsions d'eau dans le gazole (EEG).

Les effets de l'introduction de biocarburants dans le gazole ont été étudiés avec le moteur Renault Euro II de 9.8 litres de cylindrée décrit au paragraphe précédent. Les points de fonctionnement choisis sont ceux composant le cycle d'homologation ESC (European Steady-state Cycle) appliqué jusqu'à Euro V (cf. Annexe I). Les propriétés des carburants testés sont listées dans le Tableau 2-2. Le gazole de référence est noté Euro2000. Le nombre qui suit EMC, EMT et EMHV est le taux d'introduction, exprimé en pourcent. Le carburant noté EMHV30 contient des proportions égales d'EMT et d'EMC.

Tableau 2-2 : Caractéristiques physicochimiques de gazoles contenant de 0 à 30 % d'EMHV⁵⁶

	Euro2000	EMC5	EMC10	EMC30	EMT5	EMT30	EMHV30
Masse volumique à 15°C (g/l)	840,6	842,6	844,5	849,3	842,7	853,6	852,9
Indice de cétane mesuré	50,1	51,0	51,5	50,9	51,2	51,4	49,8
Teneur en soufre (ppm masse)	320	295	265	220	290	200	200
Viscosité cinématique à 40°C (mm²/s)	2,382	2,459	2,518	2,729	2,439	2,782	2,818
Distillation atmosphérique							
PI (°C)	167,5	161,5	162,5	177,5	169,5	169,5	173,5
T5% (°C)	186,5	181,5	183	195	187,5	191,5	192,5
T50% (°C)	258,5	263,5	268,5	287	264	297,5	296
T95% (°C)	349,5	345	347,5	345,5	345,5	346	345,5
PF (°C)	353	348	347,5	346,5	351,5	347	347
Pouvoir calorifique inférieur (kJ/kg)	42 610	42 520	42 250	41 460	42 480	40 740	41 360
analyse élémentaire:							
%m C	86,88	86,42	85,95	84,09	86,41	84,25	84,21
%m H	13,12	13,09	13,07	12,94	13,1	12,78	12,82
%m O	-	0,486	0,975	2,973	0,486	2,973	2,973

On mesure une diminution des fumées visibles et de la masse de particules émises avec l'introduction d'EMHV, qu'ils soient issus de colza ou de tournesol. Ces effets sont pour partie dus au fait que les esters méthyliques d'huiles de colza et de tournesol contiennent une fraction massique d'oxygène de l'ordre de 10 % qui abaisse les richesses locales dans la chambre de combustion⁵⁷. L'autre raison de cette baisse des émissions tiendrait à un meilleur entraînement de l'air dans le jet de carburant permis par une plage de température de

distillation plus élevée qu'avec le gazole sans EMHV ; la structure de la molécule oxygénée pourrait également jouer un rôle⁵⁸.

Les émissions de NOx demeurent quant à elles inchangées pour les taux de substitution inférieurs à 30 % testés ici (Tableau 2-3). La raison tient certainement aux propriétés physico-chimiques de ces produits qui restent très proches de celles du gazole noté Euro2000 répondant aux spécifications.

Nous avons établi au paragraphe 2.1.2 que les paramètres indice de cétane et PCI volumique gouvernent au premier ordre la production de NOx, pour le type de moteur qui a servi aux deux études. Or l'indice de cétane ne varie pas avec l'introduction d'EMHV, pas plus que le PCI volumique, la faible augmentation de la masse volumique liée aux EMHV introduits étant contrebalancée par la diminution du PCI massique (cf. Tableau 2-2).

Tableau 2-3 : Emissions de polluants sur les cycles ESC et ELR

ESC	NOx	CO	HC	Particules	ELR	Opacité des fumées
	g/kW.h	g/kW.h	g/kW.h	g/kW.h		m ⁻¹
Norme Euro 2	7,00	4,00	1,10	0,15	Norme Euro 3	0,800
Norme Euro 3	5,00	2,10	0,66	0,10	Euro2000	0,744
Euro2000	6,09	0,41	0,31	0,0613	EMC5	0,749
EMC5	6,18	0,40	0,31	0,0557	EMT5	0,738
EMT5	6,03	0,41	0,30	0,0552	EMC10	0,683
EMC10	6,00	0,41	0,30	0,0586	EMC30	0,593
EMC30	6,10	0,38	0,28	0,0499	EMT30	0,564
EMT30	6,12	0,39	0,28	0,0487	EMHV30	0,619
EMHV30	6,10	0,40	0,28	0,0538		

Au cours d'une autre étude, toujours sur moteur de poids lourd Euro II mais ciblant cette fois l'effet de l'introduction de 30 % d'ester méthylique de colza dans la fraction hydrocarbonée d'un EEG, nous avons relevé la même absence d'impact significatif sur les émissions de NOx⁵⁹. L'analyse du déroulement de la combustion, permis par l'acquisition du signal de pression cylindre, révèle notamment des délais d'auto-inflammation et des vitesses de combustion identiques, que l'EEG contienne ou non une fraction d'EMHV.

2.3 Les émulsions d'eau dans le gazole (EEG)

Une autre voie de réduction des émissions consiste à remplacer le gazole par des émulsions d'eau dans le gazole (EEG), compatibles avec les systèmes d'injection moyenne pression équipant encore les moteurs au tournant des années 2000. Cette voie est comparable à ce qu'on nomme communément le *retrofit* pour désigner des technologies destinées à abaisser les émissions de motorisations déjà en circulation en deçà des niveaux limites pour lesquels le véhicule a été homologué. Ce type de mesure a notamment été pris par des

opérateurs de transport de personnes, par exemple, pour des raisons d'image dans le cas de réduction des émissions de fumées visibles, et fait parfois l'objet d'incitations fiscales.

L'effet de l'introduction d'eau dans la chambre de combustion d'un moteur Diesel sur les émissions de NOx est bien documenté⁶⁰. L'application de ce principe se heurte toutefois à des contraintes d'intégration dans un véhicule : il faut emporter l'eau à bord du véhicule et ajouter un injecteur dédié.

Dans les années 1990, la société Elf a mis au point l'Aquazole, une émulsion d'eau dans du gazole issue d'un procédé mécanique et de l'ajout d'un tensio-actif⁶¹. La fraction volumique d'eau introduite est estimée entre 13 et 15 %.

L'analyse des effets de l'utilisation de ce type de carburant sur le processus de combustion et sur les émissions polluantes nous a été confié, une première fois par Elf pour une série de plusieurs formulations d'EEG, une seconde fois par l'ADEME pour une comparaison de la version commerciale Aquazole avec un gazole.

Nos expérimentations ont été effectuées au banc d'essais avec le moteur de poids-lourds Euro II décrit au paragraphe 2.1.2. L'émulsion a un contenu énergétique volumique moindre qu'un gazole du fait de la présence d'eau. La durée d'injection est de ce fait significativement accrue avec les EEG par rapport au gazole pour atteindre un même couple. L'avance à l'injection reste inchangée.

Nous avons mesuré au banc d'essais moteur que l'emploi d'EEG permettait une très forte réduction, de plus de 20 %, des émissions massiques de particules et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). D'une part, le taux d'introduction de carburant est abaissé avec les EEG en raison de leur moindre densité volumique en hydrocarbures. D'autre part, la vaporisation brutale des gouttes d'eau en suspension dans le gazole, sous l'effet de la température élevée régnant dans la chambre de combustion, améliore la fragmentation du jet de carburant. Ces deux effets abaissent les richesses locales dans la chambre de combustion, ce qui limite la formation de particules et d'imbrûlés gazeux. Nous calculons de plus d'après les signaux de pression cylindre que la combustion est plus rapide avec Aquazole qu'avec un gazole, malgré la durée d'injection plus longue. Dans le même temps, une réduction très significative des émissions de NOx était également constatée^{62, 63}, comprise entre 12 et 14 %. La raison principale en est vraisemblablement l'abaissement des températures de combustion dû à la chaleur latente de vaporisation de l'eau et à la capacité thermique massique élevée de la vapeur d'eau^{64, 65, 66}.

2.4 Conclusions relatives aux travaux d'adéquation moteurs - carburants

Les études que nous avons menées relatives à l'adéquation « moteurs – carburants » ont permis de mesurer et d'expliquer la dépendance des émissions d'oxydes d'azote à l'indice de cétane du gazole et à la technologie d'injection mise en œuvre. Ces effets apparaissent d'ailleurs opposés selon qu'une pré-injection précède ou non l'injection principale de carburant.

Une approche originale par plan de mélange de produits issus de différents procédés de raffinage a par ailleurs été expérimentée. Elle a permis d'identifier des procédés vertueux quant à la production de NOx dans les moteurs de poids-lourds Euro II, gouvernée au premier ordre par l'indice de cétane et le PCI volumique du carburant.

Nos travaux relatifs aux esters méthyliques d'acides d'huiles végétales ont conclu à une absence d'impact sur les émissions de NOx. Nous avons montré à l'inverse l'impact positif de l'utilisation d'émulsion d'eau dans le gazole sur ces mêmes émissions.

Les possibilités de réduction des émissions de NOx offertes par la reformulation du carburant sont attestées. Cependant, elles sont insuffisantes pour relever le défi imposé par les normes qui abaissent régulièrement les niveaux à respecter. Entre Euro 3 et Euro 4, les émissions de NOx allaient devoir être réduites de moitié pour passer de 500 à 250 mg.km⁻¹. Euro 5 exigea en 2009 de les réduire plus encore, à 180 mg.km⁻¹. Mais ce n'est qu'avec Euro 6 et un seuil d'émission abaissé à 80 mg.km⁻¹ que les systèmes de post-traitement des NOx seront largement déployés.

Pour préparer ces étapes, encore largement inconnues à l'aube des années 2000, les recherches sur le traitement catalytique des NOx se sont intensifiées. Nos contributions à ces travaux sont décrites dans les chapitres suivants.

3 Le post-traitement des NOx des moteurs à mélange pauvre : le piège à NOx et le catalyseur 4-voies

Mes travaux portant sur la technologie des pièges à oxydes d'azote pour moteurs à mélange pauvre ont débuté en 2002. Le concept du piège à NOx a été inventé par des équipes de Toyota et de sa filiale Cataler, et présenté pour la première fois en 1995⁶⁷. Le paragraphe 3.1 en décrit le principe de fonctionnement, particulièrement les mécanismes de stockage des NOx auxquels nous avons consacré une partie de nos recherches. La section 3.2 est ensuite dédiée à l'analyse que nous avons menée de trois modes de commande de l'apport d'espèces chimiques nécessaires à la réduction des NOx, et présente nos conclusions quant à leurs potentialités et limitations respectives.

Nous traitons ensuite dans le paragraphe 3.3 de nos recherches relatives aux deux principaux axes d'amélioration des formulations catalytiques de type « piège à NOx » qui visent à contrer la propension du piège à NOx à être empoisonné par les sulfates et à assurer le maintien de ses performances après exposition à des températures élevées. Nos travaux d'analyse de spécificités du catalyseur dit quatre-voies constitué d'un filtre à particules contenant une phase catalytique de formulation de type piège à NOx sont reportés dans le paragraphe 3.4, qui traite notamment de la question de l'interaction entre suies et réduction des NOx. Pour finir, la section 3.5 termine ce chapitre par l'étude de la sélectivité de la réduction des NOx.

3.1 Principes de fonctionnement

La présence d'oxygène en concentration de plusieurs pourcents dans les gaz d'échappement rend la réduction des NOx produits impossible par les procédés de post-traitement catalytique classiques basés sur les seuls métaux nobles. En excès d'air, la surface des sites catalytiques métalliques est couverte d'oxygène fortement adsorbé empêchant l'adsorption et par suite la dissociation de NO⁶⁸.

3.1.1 Le stockage des NOx

Les oxydes d'azote présentent la particularité de pouvoir être stockés sous forme de nitrates (NO₃⁻), acides qui présentent une affinité avec des éléments chimiques basiques dont les alcalino-terreux tels que le baryum, le magnésium ou le strontium, et avec les cations des métaux alcalins tels que le potassium, pour ne citer que ceux présentant les propriétés requises pour un emploi en catalyse automobile⁶⁹.

Pour permettre le stockage sous forme de nitrate, NO_2 d'abord doit être formé. L'oxydation de NO en NO_2 est une réaction équilibrée limitée thermodynamiquement aux températures supérieures à environ $450\text{ }^\circ\text{C}$, et cinétiquement à des températures inférieures à environ $250\text{ }^\circ\text{C}$. La courbe A de la Figure 3-1 représente le taux de conversion de NO en NO_2 en fonction de la température⁷⁰. Les courbes B à G sont quant à elles une représentation théorique de la performance de pièges à NO_x ayant des formulations contenant des adsorbants de basicité croissante. Entre les limitations cinétique et thermodynamique de l'oxydation de NO , une fenêtre de température apparaît ainsi optimale à la fois pour la formation de NO_2 et pour son piégeage sous forme de nitrates. A noter qu'une charge adaptée de platine peut améliorer les performances d'oxydation catalytique à basse température, tandis que l'emploi de métaux alcalins plutôt que d'alcalino-terreux peut étendre la fenêtre vers les hautes températures.

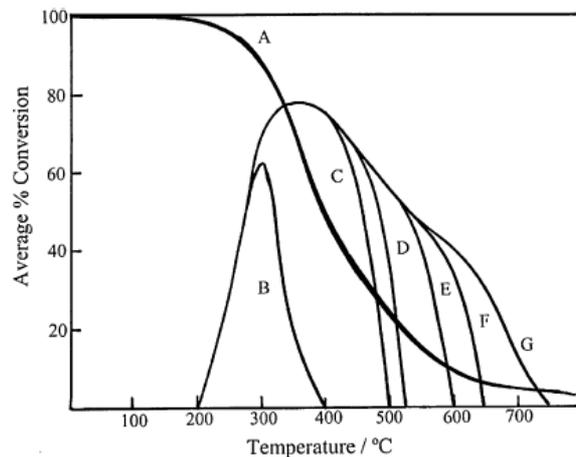
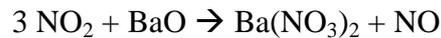


Figure 3-1 : Représentation théorique (en absence de CO_2) des performances du piège à NO_x pour les formulations contenant des composés chimiques de plus en plus de basiques du fait des éléments présents (B = Ca, C = Sr, D = Li, E = Ba, F = Na, G = Cs)⁷⁰

L'élément chimique le plus étudié et le plus utilisé pour des applications automobiles est le baryum. La force basique de l'oxyde de baryum permet de former des complexes $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lorsqu'il est exposé aux oxydes d'azote, même sous atmosphère à forte pression partielle d'oxygène telle que celle rencontrée à l'échappement d'un moteur à combustion en mélange pauvre, de type Diesel en particulier.

Deux mécanismes principaux sont invoqués pour expliquer les processus de stockage des NO_x . En présence de NO_2 dans la phase gaz, un mécanisme dit de dismutation semble privilégié⁷¹ qui comporte les trois étapes suivantes : (i) adsorption de NO_2 sur BaO pour former $\text{NO}_2\text{-BaO}$; (ii) après activation d'ions oxygène de surface, formation d'une paire nitrite-nitrate $\text{NO}_2\text{-Ba-NO}_3$; (iii) oxydation du nitrite par une troisième molécule de NO_2 pour

former $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et formation associée d'une molécule de NO. On peut globaliser ce schéma réactionnel gaz-solide dans l'équation :



Un autre mécanisme est décrit qui nécessite la proximité des sites catalytiques d'oxydation, le plus souvent de type platine, de ceux de stockage tels que les oxydes de baryum. NO serait ainsi oxydé sur le platine puis migrerait directement vers le baryum pour former un nitrite de baryum, lui-même ensuite oxydé en nitrate de baryum⁷². En présence de NO_2 , le platine pourrait également être source d'oxygène adsorbé permettant l'oxydation d'espèces chimiques intermédiaires de surface, par exemple celle des nitrites en nitrates qui seraient ensuite stockés sur le baryum par spillover⁷³.

On utilise pour quantifier les performances de stockage des pièges à NOx la notion de capacité de stockage de NOx, ou NSC, pour NOx Storage Capacity. Au banc moteur, on expose pour cela un piège vide de NOx - la purge est obtenue par des basculements de richesse des gaz, en vert sur la Figure 3-2 - à des gaz d'échappement contenant des NOx, et ce, jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que les concentrations de NOx (en bleu) mesurées en amont ($t < 20$ s) et en aval du piège ($t > 20$ s) soient égales, ce qui se produit pour $t > 550$ s environ. L'intégration temporelle de la différence des débits de NOx mesurés en amont et en aval du piège à NOx (surface hachurée) donne sa capacité de stockage de NOx, exprimée en gramme (asymptote de la courbe rouge).

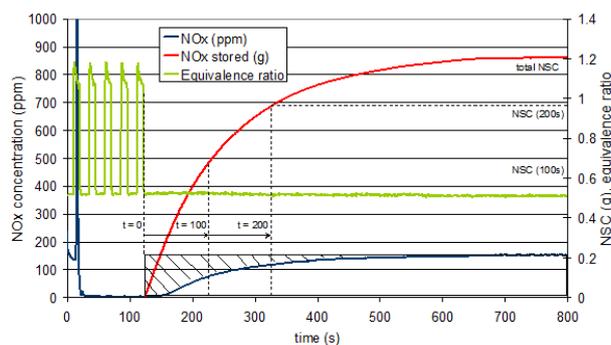


Figure 3-2 : Procédure de mesure de la capacité de stockage de NOx¹¹²

De 2008 à 2012, nous avons participé, dans le cadre d'un programme de recherche collaborative, à la mise au point d'une nouvelle formulation catalytique de piège à NOx mettant en œuvre des oxydes de terres rares additionnés d'oxyde de baryum et une imprégnation par du platine. Un atout de cette formulation était supposé conduire à un piège plus résistant aux expositions aux hautes températures que ceux connus dans l'état de l'art. Le projet s'est malheureusement heurté à plusieurs écueils, dont l'un des principaux était la trop

faible capacité de stockage des oxydes d'azote lorsque les NOx entrant dans la composition du mélange de gaz de test au banc de gaz synthétique (BGS) n'étaient composés que de NO. En revanche, lors de tests avec NO₂ au lieu de NO, la masse de NOx stockée, à la température de 200 °C, apparaissait plus que doublée.

Sur la Figure 3-3 sont reportées les mesures des concentrations de NO (en rouge), NO₂ (en bleu) et NOx (somme des deux précédentes, en vert) dans les gaz en sortie du piège à NOx relevées lors de procédures de type isotherme d'adsorption de NOx, pour une température de 200 °C. On distingue différents comportements selon que le mélange de gaz contient NO ou NO₂. En présence de NO₂ (Figure 3-3, graphe de droite) on observe, dès le début de l'alimentation en mélange de gaz de la carotte de catalyseur (t = 120 s ; avant, le catalyseur est balayé par N₂), une émission de NO atteignant un pic de concentration d'environ 120 ppm. Puis, à mesure que les NOx occupent les sites de stockage, la concentration de NO diminue.

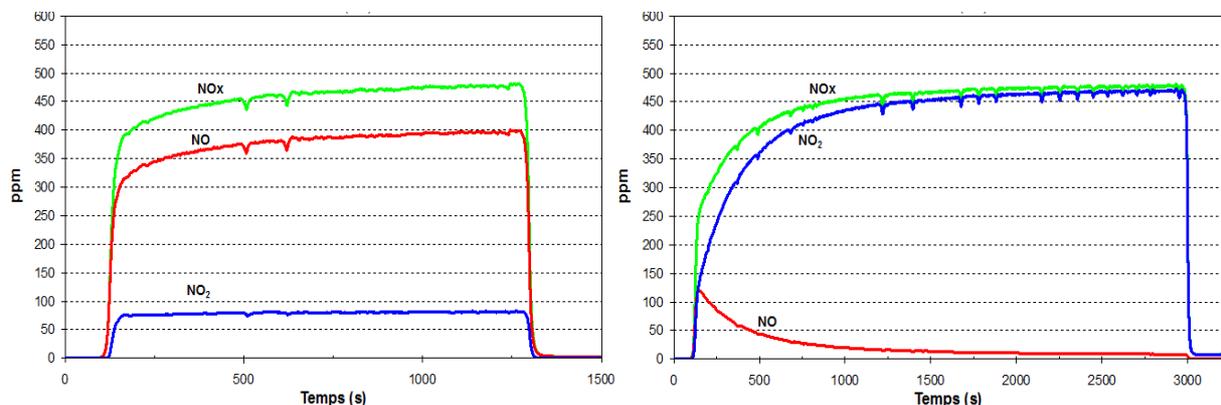


Figure 3-3 : Concentrations de NO, NO₂ et NOx en aval piège lors d'isothermes d'adsorption de NOx, température 200 °C, vitesse volumique horaire (VVH) 35 000 h⁻¹, CO₂ = 10 %, H₂O = 10 %, O₂ = 10 %, NOx = 500 ppm (gauche : NO, droite : NO₂), N₂ en complément⁷⁴

Avec NO (Figure 3-3, graphe de gauche), la capacité d'adsorption est en revanche faible, comme en atteste la rapide montée vers la valeur asymptotique de la concentration de NOx en aval du catalyseur. On relève de plus l'oxydation modérée à cette température d'environ 15 % de NO en NO₂, et qui n'évolue pas tout au long du test.

A 300 °C, la conversion de NO en NO₂ est plus importante qu'à 200 °C puisqu'elle atteint plus de 40 % (Figure 3-4, graphe de gauche). On note de plus lors des tests avec NO₂ seul que le pic de NO est moins intense qu'à 200 °C (Figure 3-4, graphe de droite).

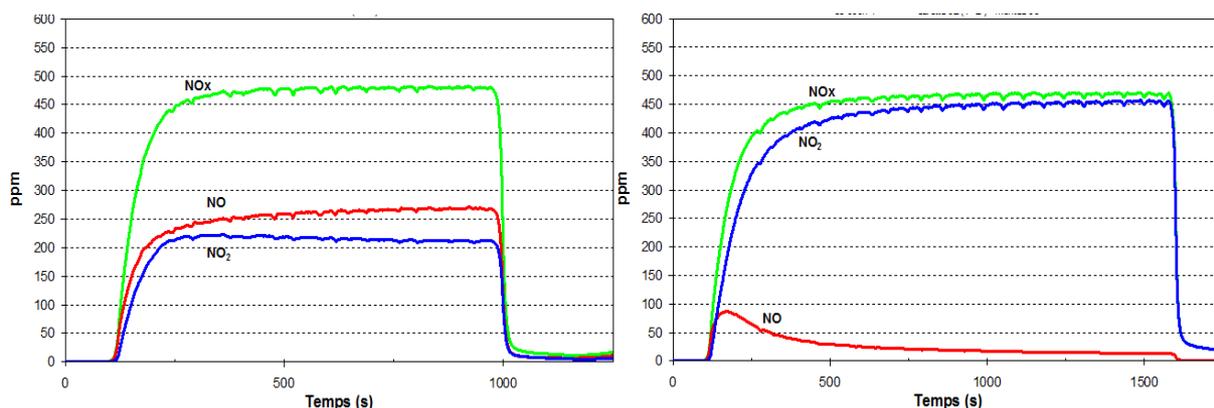


Figure 3-4 : Concentrations de NO, NO₂ et NO_x en aval piège lors d'isothermes d'adsorption de NO_x, température 300 °C, VVH 35 000 h⁻¹, CO₂ = 10 %, H₂O = 10 %, O₂ = 10 %, NO_x = 500 ppm (gauche : NO, droite : NO₂), N₂ complément

Lors des tests réalisés avec NO₂ seul présentés sur la Figure 3-3, graphe de droite, l'émission de NO qui accompagne le stockage de NO_x à 200 °C est cohérente avec le schéma d'adsorption de NO₂ par dismutation présenté plus haut. Puis, à mesure que les NO_x occupent les sites de stockage, la probabilité de présence de sites disponibles pour l'adsorption de NO₂ par voie de dismutation diminue ainsi que par conséquent la concentration de NO. A 300 °C, sur la Figure 3-4, graphe de droite, on observe de nouveau un pic de NO dû à l'adsorption de NO₂ par la voie de dismutation. Il est toutefois moins intense qu'à 200 °C, en raison vraisemblablement de l'oxydation partielle du NO formé.

En l'absence de NO₂ dans le mélange de gaz de test, les comportements observés sur les graphes de gauche des Figure 3-3 et Figure 3-4 apparaissent nettement différents. Il semble que dans ce cas les NO_x stockés le soient selon le mécanisme de spillover des nitrites formés sur le platine avec l'oxygène adsorbé vers les sites de stockage proches. Ceci semble confirmé par le fait que les tests réalisés avec NO à plus haute température, jusqu'à 400 °C, ne montrent pas d'augmentation de la masse de NO_x stockée : seule la proximité gouverne le stockage.

D'une manière générale, ces deux mécanismes coexistent au sein des pièges à NO_x. En effet, la dismutation de NO₂ ne peut être invoquée seule car la stœchiométrie de la réaction voudrait alors qu'une molécule de NO soit émise pour deux molécules de NO₂ stockées, ce qui est vérifié lors de nos tests à 200 °C mais pas à 300 °C où ce sont plus de deux fois plus de NO_x qui sont adsorbés qu'il n'y a de NO émis. Le NO issu de dismutation peut en effet subir une oxydation sur le platine – surtout à la température de 300 °C à laquelle l'oxydation est favorisée - et participer au stockage des NO_x selon le mécanisme de spillover.

Pour conclure quant aux faibles performances de stockage du catalyseur du projet lorsque les NO_x sont composés de NO seul, la limitation ne réside pas dans la capacité d'oxydation du

NO en NO₂, qui dépasse 40 % à 300 °C, mais bien semble-t-il dans la proximité entre les sites d'oxydation et ceux de stockage.

3.1.2 La réduction des NOx

Les pièges à NOx pour automobiles sont dimensionnés de telle sorte que leur capacité de stockage de NOx permette de ne pas émettre ces espèces chimiques pendant une durée de l'ordre de la minute⁷⁵. Au-delà de cette durée de stockage, il convient de régénérer la capacité de stockage, sans bien sûr réémettre les NOx stockés. Pour cela, il s'agit de modifier temporairement la composition chimique des gaz de façon à déstocker les NOx, en les déstabilisant thermo-chimiquement – l'excès d'oxygène stabilise les nitrates⁷⁶ -, et à simultanément les réduire en N₂ (Figure 3-5).

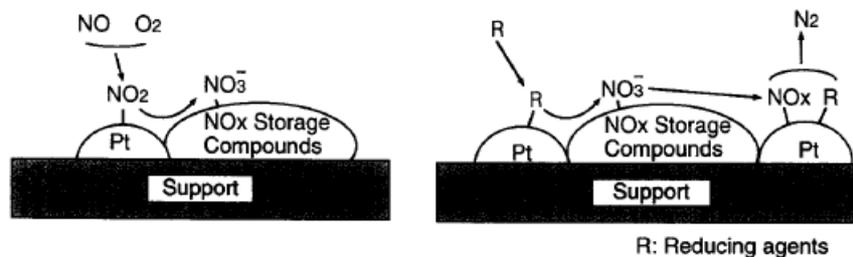
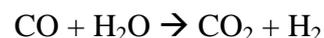


Figure 3-5 : Mécanisme de stockage et de réduction des NOx sur un piège à NOx⁷⁷

Ces conditions sont obtenues en augmentant suffisamment la concentration en espèces chimiques réductrices - monoxyde de carbone, hydrocarbures et hydrogène – dans la ligne d'échappement pendant une durée de quelques secondes. Cette procédure destinée à réduire les NOx stockés et à régénérer la capacité de stockage est couramment appelée « purge ». L'exothermicité de l'oxydation de ces espèces chimiques catalysée par les métaux nobles du piège à NOx est un effet supplémentaire qui facilite la décomposition des nitrates ; cette réaction d'oxydation à partir de l'oxygène adsorbé sur les métaux précieux maintient ceux-ci à un état faiblement oxydé, ce qui favorise la réduction des NOx⁷⁸.

L'hydrogène semble être un meilleur réducteur que les hydrocarbures ou le monoxyde de carbone, qui empoisonnent la surface du platine⁷⁹. L'oxyde de cérium, connu pour favoriser la réaction de gaz à l'eau,



est utilisé dans les formulation de pièges à NOx notamment dans ce but d'augmenter la concentration d'hydrogène au détriment de celle de monoxyde de carbone^{80, 81, 82}.

3.1.3 Mise en œuvre

La phase catalytique constituant le piège à NOx est mise en œuvre sur un support à haute surface spécifique, tel qu'une alumine *gamma*, lui-même pouvant être déposé soit sur les parois d'un catalyseur en céramique à canaux débouchants, soit au sein même d'un filtre à particules constitué de canaux alternativement ouverts et fermés forçant les gaz à traverser ses parois poreuses filtrantes. Il est convenu de nommer ce filtre catalytique « catalyseur quatre-voies » car il regroupe sur un même support les fonctions de filtration des particules et de traitement catalytiques des trois polluants gazeux : hydrocarbures imbrûlés, monoxyde de carbone et oxydes d'azote. Le substrat du catalyseur quatre-voies diffère du filtre à particules notamment en ce que sa porosité a été adaptée afin de pouvoir recevoir la phase catalytique de type piège à NOx.

3.2 Optimisation de la gestion d'un piège à NOx

Afin de déstabiliser et réduire les nitrates stockés sur le piège à NOx, nous avons vu au paragraphe 3.1.2 qu'il était nécessaire d'augmenter la concentration en espèces chimiques réductrices. Pour y parvenir, trois modes de commande de ce piège à NOx peuvent être envisagés. Nos travaux relatifs à leur mise en œuvre et à l'optimisation des performances du piège à NOx pour chacun de ces modes de gestion sont reportés dans les sections 3.2.1 à 3.2.3 ci-après. Nous apportons pour finir (§ 3.2.4) des éléments complémentaires issus de notre expérience quant aux paramètres d'importance pour la bonne gestion du piège à NOx.

3.2.1 Conditions réductrices issues de la seule combustion dans le moteur

Dans le mode de gestion le plus étudié, l'objectif de richesse des gaz est atteint au moyen de la seule combustion interne au moteur. Il consiste à élever périodiquement le rapport molaire entre carburant et air des gaz d'échappement au-dessus de la valeur stœchiométrique pour créer un mélange appelé « riche ». Toutefois, basculer d'un mode de combustion normal sub-stœchiométrique – ou « pauvre » - à un mode de combustion riche dédié à la réduction des NOx exige de modifier un nombre important de paramètres de réglage du moteur qu'il est difficile de réaliser sans que l'agrément de conduite n'en soit affecté. En effet, il est nécessaire d'agir à la fois sur des actionneurs à temps de réponse court, comme les injecteurs, et plus long, comme le taux d'EGR ou la pression de suralimentation. Ce mode de fonctionnement a pour lui de ne pas nécessiter d'actionneur supplémentaire, mais il complexifie la commande. S'ajoute à cela le risque de dilution de l'huile de lubrification par le gazole post-injecté ; il est

en effet possible avec les systèmes d'injection modernes de réaliser plusieurs injections de carburant par cylindre et par cycle moteur, dont l'une sera ici décalée temporellement vers la phase d'échappement afin de ne pas générer de couple moteur. Cette injection dite « tardive » est réalisée alors que le piston s'est déjà éloigné de l'injecteur et que la pression des gaz a chuté. Ces conditions augmentent le risque pour le jet de carburant d'impacter le film d'huile de lubrification présent sur les parois du cylindre, accentuant aux points d'impact l'usure du moteur⁸³. Le cas échéant, il s'ensuit une dilution de l'huile de lubrification et une dégradation de sa qualité⁸⁴ qui impose de réduire l'intervalle de maintenance du véhicule pour procéder au remplacement plus fréquent de l'huile de lubrification.

Le réglage du moteur doit par ailleurs répondre à un nombre important de contraintes, parmi lesquelles on a évoqué la stabilité du couple délivré par le moteur lors de la transition entre modes pauvre et riche. Il convient également, outre l'atteinte de la richesse cible, d'assurer le cahier des charges suivant :

- une production de fumées demeurant dans des limites acceptables, comprendre inférieures à 4 FSN (Filtered Smoke Number), même en présence de filtre à particules en aval,
- une nette prépondérance de la concentration de CO sur celle de HC qui doit pour cette dernière demeurer en deçà de 1 % afin de limiter l'exotherme dans le piège à NOx,
- la robustesse des réglages adoptés.

A titre d'exemple, les deux points de fonctionnement moteur sélectionnés pour opérer la réduction des NOx et mis au point selon ce cahier des charges, pour l'étude GSM – Groupement Scientifique Moteurs, réunissant PSA Peugeot Citroën, Renault et IFP Energies nouvelles - de 2001 réalisée avec un moteur Diesel *common-rail* DW10ATED de PSA de deux litres de cylindrée⁸⁵, se présentaient comme suit (cf. Annexe II : Généralités sur le fonctionnement des moteurs pour plus d'information) :

- pour le point de fonctionnement moteur de régime de rotation 1250 tr.min⁻¹ et 48 N.m de couple, pour passer de 0.48 à 1.07 de richesse, la limitation du débit d'air admis par le moteur est maximale : le papillon de vannage de l'air admis est presque totalement fermé et la vanne EGR est grande ouverte. La quantité de carburant injectée est quant à elle accrue. Afin de rester à iso-couple, les injections pilote et principale sont décalées de 12 °V (degrés vilebrequin) vers la phase de détente. Enfin une post-injection phasée à proximité de la combustion est réalisée. Les niveaux de HC sur un basculement de dix secondes atteignent un niveau maximal de 6 000 ppmC – par exemple 1 ppm de propane exprimé en base carbone

équivalent à 3 ppmC - en amont du piège à NOx, et ceux de CO 33 000 ppm. La concentration en O₂ tombe de 11 à 3 %.

- pour le point de fonctionnement moteur de régime de rotation 2150 tr.min⁻¹ et 76 N.m de couple, la richesse cible est obtenue par diminution du débit d'air admis par la réduction de la pression de suralimentation et par une augmentation du débit de carburant injecté. Les injections pilote et principale sont retardées de 19 °V. La quantité de carburant de l'injection pilote est à sa valeur minimale et le taux d'EGR est réduit afin de limiter les émissions de fumées. La post-injection, calée 26 °V après l'injection principale, délivre une masse de gazole représentant 32 % de la masse totale de carburant injectée dans le moteur. Les niveaux de HC sont de 8 000 ppmC en amont du piège à NOx, ceux de CO 23 000 ppm. La concentration en O₂ tombe de 10 à moins de 2 %.

Ces modes de fonctionnement riches s'insèrent dans un cycle de test qui est décrit dans le Tableau 3-1 et représenté graphiquement dans la Figure 3-6. Ce cycle mime de façon simplifiée le cycle d'homologation NEDC, les 900 premières secondes représentant un roulage à basse vitesse de type urbain, et les 300 dernières étant effectuées à régime (en rouge) et charge du moteur (en noir) plus élevés, tel que lors de roulage à plus haute vitesse. Chacun des treize pics de richesse (vert) correspond à une réduction des NOx stockés préalablement.

Tableau 3-1 : Séquences composant le cycle de test de pièges à NOx

point de fonctionnement	durée (pauvre/riche)	répétitions
1250 tr/min - 24 N.m	35" (35)	10
1250 tr/min - 48 N.m	51" (30/10/11)	
ralenti	5" (5)	
2150 tr/min - 76 N.m	145" (55/10/60/10/10)	1
3000 tr/min - 140 N.m	30" (30)	
2150 tr/min - 76 N.m	30" (10/10/10)	
ralenti	20" (20)	
durée totale	18' 55"	
vitesse moyenne	50 km.h ⁻¹	
consommation	2,2 kg.h ⁻¹	

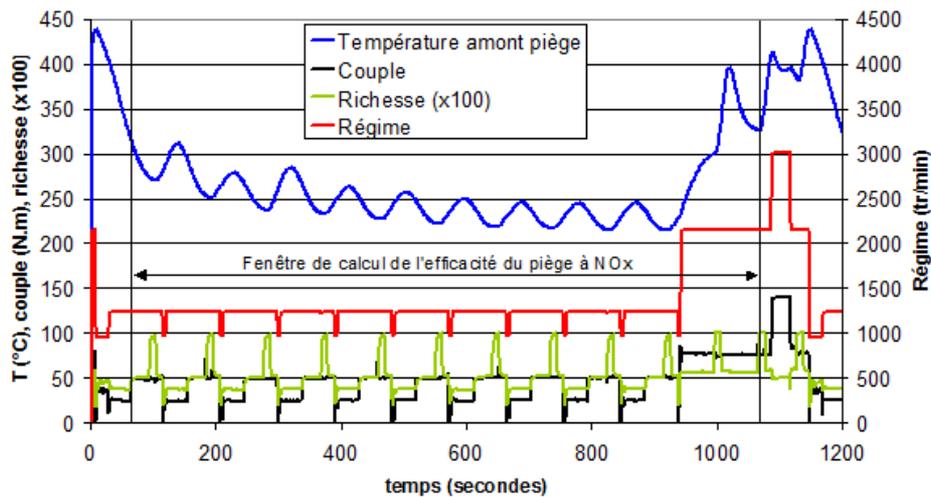


Figure 3-6 : Evolution temporelle du régime de rotation et du couple du moteur, de la température et de la richesse des gaz d'échappement sur le cycle de test

Pour contrôler le taux de dilution de l'huile par le gazole, la proportion de gazole dans l'huile a été mesurée au moyen d'analyses physico-chimiques à chaque vidange du moteur, toutes les deux cents heures de rotation. Le gazole représente de 1 à 3 % du volume d'huile du volume d'huile prélevé au terme des séquences d'essai.

Les durées des modes de fonctionnement riches pour la réduction des NOx, fixées ici à dix secondes (cf. Tableau 3-1), sont assez largement dimensionnées sur ce cycle eu égard aux durées des phases de stockage. Ces réglages permettent des performances de conversion des NOx de plus de 90 %.

3.2.2 Conditions réductrices issues du couplage IGE / combustion dans le moteur

Nous avons entrepris en 2006 des recherches pour un constructeur automobile, afin d'évaluer la faisabilité de la gestion de la réduction des NOx par une injection de gazole à l'échappement - notée IGE ou encore EPI (Exhaust Port Injection) dans sa version anglaise - et d'identifier les leviers d'action pour atteindre un bon compromis entre efficacité de réduction des NOx, surconsommation de carburant et émissions secondaires. Deux approches, IGE couplée avec la modification de la combustion et IGE seule (cf. paragraphe 3.2.3), ont été analysées.

Le mode de gestion décrit dans ce paragraphe consiste à modifier le moins possible la combustion dans le moteur et à injecter le complément de gazole nécessaire à l'atteinte de la richesse cible directement dans les gaz d'échappement. L'injecteur est de type basse pression – quelques bar, contrairement à l'injection dans le cylindre qui dépasse mille bar -, et est placé

sur la tubulure d'échappement (Figure 3-7). Ainsi, puisqu'une partie de la richesse cible est réalisée au moyen de l'injecteur, la quantité de gazole issue de l'injection tardive dans le cylindre est réduite d'autant. Le principe de purge riche de plusieurs secondes décrit au paragraphe 3.2.1 est conservé, mais la dilution du lubrifiant est limitée.

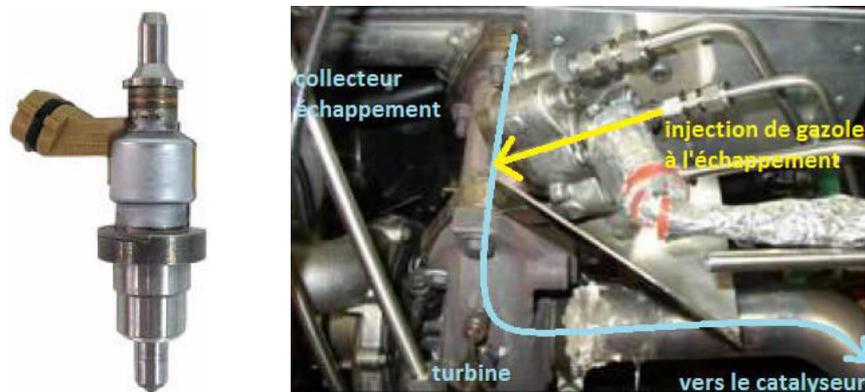


Figure 3-7 : Photos de l'injecteur de gazole à l'échappement et de son implémentation à l'échappement du moteur ⁸⁶

Cette approche est basée sur la disponibilité d'une stratégie de combustion permettant une augmentation contrôlée de la richesse, et d'une régulation de cette richesse en boucle fermée sur l'information d'une sonde à oxygène proportionnelle, placée en amont de l'injecteur de gazole à l'échappement. Le principe de fonctionnement est schématisé en Figure 3-8 : l'augmentation de la richesse des gaz d'échappement est obtenue d'une part (en rose) par celle de la richesse de la combustion interne au moteur, et d'autre part (en bleu) par le complément de gazole injecté à l'échappement.

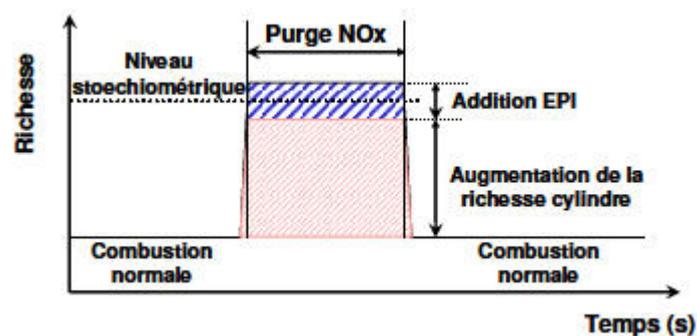


Figure 3-8 : Schéma de principe de la purge longue combinée Cylindre et IGE

Dans notre étude portant sur ce mode de management de piège à NOx⁸⁶, la stratégie de contrôle moteur permettait de réguler la richesse de combustion entre 0.8 et 1.2.

Pour l'injecteur à l'échappement, un code de pilotage a été mis au point basé sur le principe de pulses synchronisés avec les cycles moteur. Le débit volumique de gazole à injecter à l'échappement pendant la purge est faible, et doit être assuré en tenant compte des deux

contraintes suivantes : d'une part, la durée de pulse minimale ne peut pas descendre en deçà de 4 ms, afin d'assurer la robustesse du volume unitaire injecté ; d'autre part, il n'est pas souhaitable de diminuer la fréquence des pulses, de façon à garantir une richesse de purge stable. Ainsi, afin de satisfaire ces critères, la pression d'alimentation de l'injecteur a été réduite, de 5 bar – pression d'alimentation nominale indiquée par le fabricant - à 3 bar relatifs. A titre d'exemple, pour le point de fonctionnement moteur de régime de rotation 2250 tr.min^{-1} et 5 bar de PME, il convient de commander pour l'IGE un pulse de 8.5 ms par cycle moteur afin de générer une richesse de 0.15. Avec une richesse de combustion fixée à 0.92, la richesse totale résultante atteint la valeur de 1.07.

Le système de post-traitement étudié comporte un piège à NOx suivi d'un catalyseur quatre-voies : les deux catalyseurs composant la ligne de dépollution ont donc chacun une fonction de piégeage et de réduction des NOx (Figure 3-9).

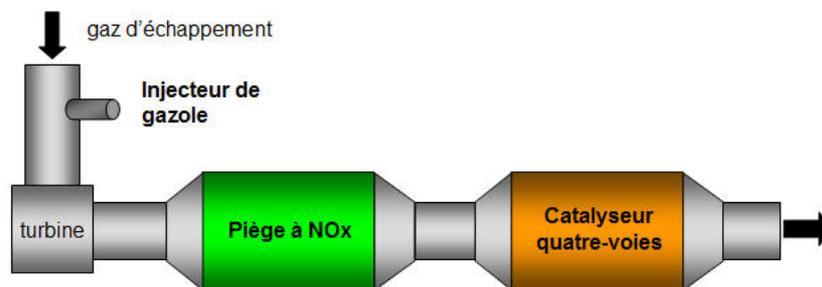


Figure 3-9 : Schéma de la ligne de post-traitement de l'étude

Nous observons tout d'abord qu'une richesse obtenue avec un complément en provenance de l'IGE induit en début de purge une forte réémission de NOx en sortie du système de post-traitement, contrairement au cas où la richesse est seulement obtenue par la combustion dans le cylindre. Sur la Figure 3-10 sont notamment reportées les concentrations de NOx mesurées par une sonde à NOx en entrée du piège à NOx (en vert), et par un analyseur en sortie du piège à NOx (en rouge) et en sortie du catalyseur quatre-voies (en bleu). La purge riche avec complément IGE (graphe de gauche) débute à la seconde 615 et se termine à la seconde 624. Le pic de NOx mesuré en entrée du piège est issu de la combustion dans le moteur. En aval du piège à NOx, ce pic a presque disparu, mais un autre pic d'émission apparaît en aval du catalyseur quatre-voies. A l'inverse, la réémission de NOx en aval du catalyseur quatre-voies avec une purge sans IGE (en bleu, graphe de droite) est faible.

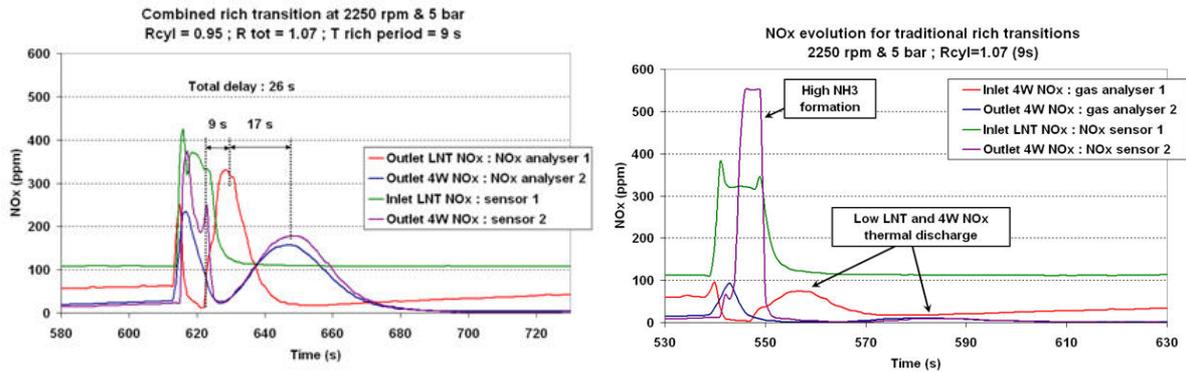


Figure 3-10 : Concentrations de NOx mesurées aux bornes des éléments de post-traitement lors de purge riche avec complément IGE (à gauche) et sans (à droite)⁸⁶

Le pic de NOx vu avec l'IGE est le signe d'une désorption des NOx du catalyseur quatre-voies, sans réduction. Ce comportement transitoire est attribuable soit à un déficit d'espèces chimiques réductrices disponibles au niveau du catalyseur quatre-voies car possiblement oxydées lors de la réduction des NOx du piège situé en amont, soit à un déficit de réactivité des réducteurs hydrocarbonés issus du gazole injecté à l'échappement.

Nous observons aussi une seconde période d'émission de NOx non convertis en sortie du catalyseur quatre-voies après la fin de la phase de purge, qui est due cette fois à l'élévation de la température au sein des piège à NOx et catalyseur quatre-voies (Figure 3-10, secondes 624 à 670). Nous expliquerons ce comportement lors de purge des NOx, mais non spécifique au cas avec complément IGE, au paragraphe 3.2.4.

Une autre limitation liée à ce mode de management est la non détection de la fin de purge par une sonde de richesse proportionnelle. Nous verrons au contraire au paragraphe 3.3.1 que le signal d'une sonde de richesse proportionnelle placée en sortie d'un piège à NOx permet de détecter avec précision la fin de la phase de réduction des NOx lorsque celle-ci est réalisée au moyen d'une sur-richesse provenant de la seule combustion dans le moteur.

Sur la Figure 3-11 sont tracés les signaux de sondes de richesse placées en plusieurs emplacements de la ligne d'échappement : en vert pour la sonde proportionnelle située en amont de l'injecteur et du piège à NOx, en rose pour celle placée entre le piège à NOx et le catalyseur quatre-voies, et en orange pour celle située en aval du catalyseur quatre-voies ; une sonde binaire placée également en sortie du catalyseur quatre-voies a son signal tracé en bleu. Sur le graphe de gauche, la purge est effectuée sans complément par IGE, à droite avec.

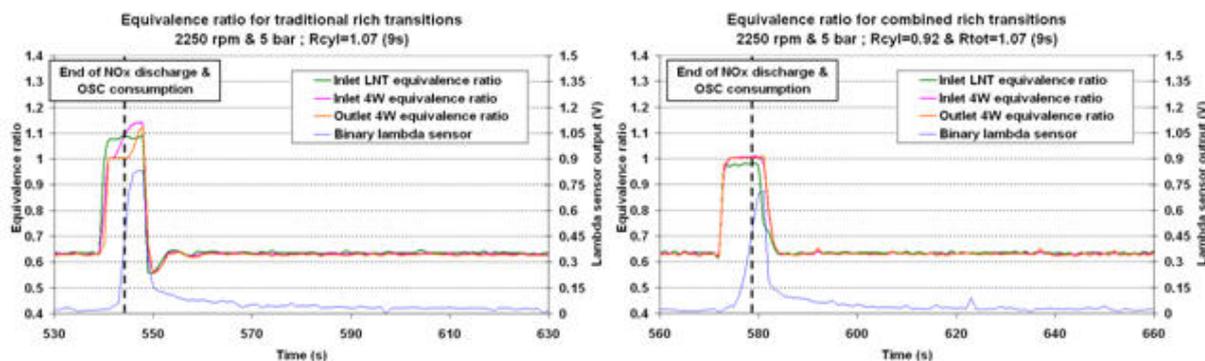


Figure 3-11 : Signaux des sondes de richesse proportionnelles et binaire selon le type de purge riche. A gauche, richesse cylindre seule, à droite, richesse cylindre + IGE⁸⁶

Sur le graphe de gauche, nous observons que les richesses mesurées en sortie du piège à NOx et du catalyseur quatre-voies atteignent voire dépassent la valeur cible, avec un retard temporel. Dans le cas d'un complément réalisé par l'IGE, les signaux des sondes ne présentent pas le même type de comportement, et restent proches de la valeur de la seule richesse des gaz issus de la combustion dans le moteur. Ce comportement particulier est attribué aux propriétés physico-chimiques des réducteurs apportés par l'IGE et présents en sortie de piège à NOx et même du catalyseur quatre-voies, très probablement constitués d'hydrocarbures de nature proche de celle des hydrocarbures composant le gazole, voire en partie craqués en hydrocarbures de chaîne carbonée plus courte. Quoi qu'il en soit, un déficit de réactivité de ces hydrocarbures est la cause très probable de leur oxydation très incomplète par la sonde de richesse, qui de ce fait donne une indication biaisée de la richesse réelle des gaz d'échappement (Figure 3-11). Notons enfin que le signal de la sonde binaire est dans les deux cas difficilement exploitable.

A titre d'exemple, toujours pour le point de fonctionnement de régime de rotation moteur 2250 tr.min⁻¹ et 5 bar de PME générant des gaz d'échappement à 360 °C, l'efficacité de la conversion des NOx obtenue avec le système comprenant un piège à NOx et un catalyseur quatre-voies, après une purge de 9 s à richesse totale 1.07 - dont une contribution de l'IGE de 0.15 - est proche de 84 % (avec une émission parasite de 69 mg d'hydrocarbures). Cette efficacité atteint 93 % si la purge est réalisée par la seule richesse de combustion, avec une émission d'hydrocarbures contenue à 53 mg. La comparaison est toutefois plus défavorable pour la purge avec complément par IGE si on considère des conditions de fonctionnement à plus basse température de l'ordre de 260 °C, qui se traduisent par des rapports massiques NOx réduits / HC émis nettement plus faibles.

Les performances de ce type d'approche apparaissent ainsi en retrait par rapport à un management plus conventionnel. Si nous tentons d'estimer le gain cette fois en termes de dilution du lubrifiant, non par mesure directe mais par le truchement de la quantité de post-injection requise dans les deux cas, nous observons que la masse de carburant post-injectée dans le cylindre diminue, mais seulement de 14.7 mg par cycle à 9.6 mg par cycle.

En conclusion, la réalisation de la purge riche de réduction des NOx par la combinaison d'une richesse cylindre proche mais inférieure à l'unité complétée par l'IGE réduit mais ne supprime pas la dilution du lubrifiant, tandis que le contrôle de richesse est largement compliqué puisque réalisé par deux sources, combustion interne et injection à l'échappement. De surcroît, la contrôlabilité du système par sonde de richesse apparaît plus difficile. Le surcoût de l'implémentation de l'injecteur apparaît alors peu attractif.

3.2.3 Conditions réductrices issues de la seule IGE

L'IGE décrite au paragraphe 3.2.2 précédent peut être utilisée comme seule source de réducteurs nécessaires à la conversion des NOx par le catalyseur. En 2003, Toyota fut le premier à avoir employé cette méthode avec les versions de ses véhicules commercialement appelées D-CAT intégrant la technologie DPNR (Diesel Particulate and NOx Reduction) constituée d'un piège à NOx suivi d'un catalyseur quatre-voies⁸⁷. Le principe de gestion du piège à NOx diffère largement de ceux analysés précédemment en ce sens qu'il ne vise pas à créer une richesse durablement supérieure à l'unité pendant la purge. En effet, la fraction d'oxygène présente dans les gaz d'échappement d'une combustion normale d'un moteur Diesel étant élevée, le complément d'hydrocarbures à apporter pour élever la richesse au-delà de l'unité serait important et induirait notamment des surconsommations excessives.

Nous avons analysé un mode de pilotage de l'injecteur de gazole à l'échappement proche de celui de Toyota, pour l'appliquer à notre système de post-traitement. Il consiste en un apport régulier de réducteurs, d'une durée de quelques dizaines de millisecondes toutes les deux à dix secondes environ, alors que les NOx stockés ne représentent encore qu'une faible partie de la capacité totale de stockage du piège à NOx.

Dans l'étude à laquelle se réfère déjà le paragraphe 3.2.2 précédent⁸⁶, le comportement du système composé du piège à NOx couplé à un catalyseur quatre-voies a été analysé en réponse à une commande particulière de l'IGE, constituée de groupe de pulses synchronisés avec des cycles moteur consécutifs. La durée des pulses, leur nombre par groupe et l'espacement temporel entre les groupes sont les paramètres d'optimisation.

Par exemple, pour un point de fonctionnement du moteur dont le débit d'air est 84 kg.h^{-1} , le débit de NO_x 18 g.h^{-1} et la température des gaz $380 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 % de conversion des NO_x sont obtenus avec une purge composée de 3 pulses de 18 ms chacun et réalisée toutes les 7.1 s (Tableau 3-2). Pour un autre point dont la température des gaz n'est que de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, le débit d'air 51 kg.h^{-1} et le débit de NO_x 3 g.h^{-1} , 65 % de conversion des NO_x sont obtenus avec une purge composée de 1 pulse de 24 ms et réalisée toutes les 10.4 s. Pour un troisième point dont le débit d'air est 226 kg.h^{-1} , le débit de NO_x 100 g.h^{-1} et la température des gaz $470 \text{ }^\circ\text{C}$, une purge composée de 3 pulses de 20 ms chacun et réalisée toutes les 2.2 s permet 55 % de conversion des NO_x .

Tableau 3-2 : Paramètres des purges par IGE et efficacité de réduction des NO_x

Qair (kg/h)	QNOx (g/h)	Téch ($^\circ\text{C}$)	Nb pulses	Durée pulse (ms)	Période pulse (s)	Efficacité déNOx (%)
84	18	380	3	18	7.1	90
51	3	300	1	24	10.4	65
226	100	470	3	20	2.2	55
380	400	410	-	-	-	-
121	17	240	-	-	-	-

En revanche, pour un autre point dont les débits massiques d'air et de NO_x atteignent respectivement 380 kg.h^{-1} et 400 g.h^{-1} , alors que la température des gaz s'établit à $410 \text{ }^\circ\text{C}$, aucune conversion n'est permise sans émission excessive d'hydrocarbures en sortie du système de post-traitement. La vitesse volumique horaire (VVH) atteint alors une valeur proche de $90\,000 \text{ h}^{-1}$. Il n'est pas non plus possible de réduire les NO_x par l'IGE seule pour un cinquième exemple dont la température des gaz n'est que de $240 \text{ }^\circ\text{C}$, bien que débits d'air et de NO_x ne s'établissent respectivement qu'à 121 kg.h^{-1} et 17 g.h^{-1} .

Les résultats concernant un dernier point de fonctionnement moteur sont illustrés dans la Figure 3-12. La concentration de NO_x en amont du système de post-traitement est représentée en rouge, et celle en sortie de l'ensemble piège à NO_x plus catalyseur quatre-voies en bleu. L'IGE est activée à $t = 0$, alors que le système est saturé de nitrates. L'asymptote de réduction maximale de NO_x est atteinte après plus de 200 secondes de fonctionnement.

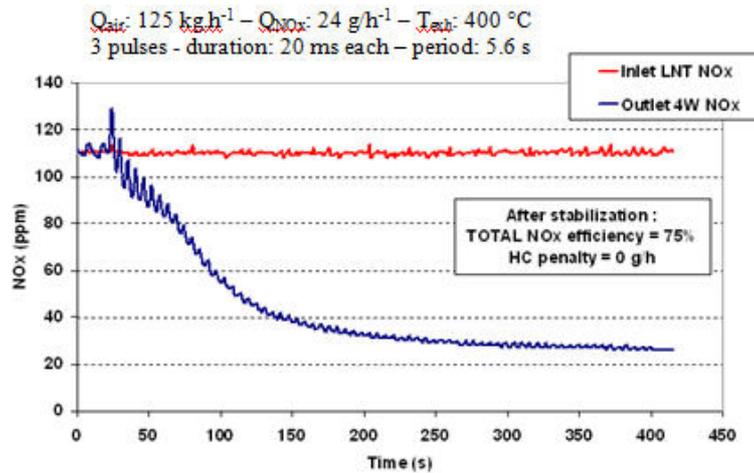


Figure 3-12 : Concentrations de NOx aux bornes du système de post-traitement géré par IGE

Nous avons ainsi déterminé des réglages permettant des conversions de NOx très significatives, comprises entre 50 et 90 %, dès lors que la température des gaz d'échappement est supérieure à environ 300 °C et que le temps de séjour des NOx dans les catalyseurs est suffisant, c'est-à-dire que la VVH reste inférieure à environ 60 000 h⁻¹. Les surconsommations de carburant liées à l'IGE sont de l'ordre de 3 à 5 % et les émissions résiduelles d'hydrocarbures sont quasi nulles. Les rapports molaires moyens entre HC injectés – en considérant CH_y - et NOx à réduire prennent alors, selon les conditions de fonctionnement moteur, des valeurs entre 13 et 35.

Très récemment, en 2011, un nouveau mode de management du piège à NOx par IGE baptisé Di-Air (Diesel NOx after-treatment by Adsorbed Intermediate Reductants) a été proposé, de nouveau par une équipe de Toyota. Son objectif est d'étendre vers le haut la plage de température d'opérabilité de la réduction des NOx, à plus de 450 °C, au-delà même de la fenêtre thermique de stockage des NOx. Le principe repose sur une fréquence d'activation de l'IGE élevée, jusqu'à 2.5 Hz, de façon à apporter au piège à NOx des réducteurs hydrocarbonés de façon régulière⁸⁸. L'étude détaillée par analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des intermédiaires réactionnels, à 570 °C, révèle la présence des groupes isocyanate -NCO et nitrile -CN, dont le rôle est par ailleurs avéré dans les mécanismes opérant en HC-SCR (voir chapitre 4). Ces espèces chimiques intermédiaires, fortement adsorbées, sont générées non seulement pendant le mode riche, mais également pendant le début de la phase pauvre qui suit⁸⁹.

3.2.4 Réglage des paramètres de commande d'un piège à NOx

Définir la durée juste nécessaire de purge, sa richesse et sa fréquence représente un important travail de mise au point de la gestion du piège à NOx que nous ne développerons pas en détail ici. Nous nous limiterons à reporter un effet induit d'importance issu de nos observations.

Nous avons tout d'abord observé cet effet lié à la durée de purge, d'ordre thermique, lors de l'étude GSM de 2003. Dans le graphe de gauche de la Figure 3-13 sont représentées en bleu la température des gaz en amont d'une formulation de type piège à NOx (ici imprégnée dans un catalyseur quatre-voies, cf. paragraphe 3.4) et en orange celle des gaz situés en aval. Dans le graphe de droite sont représentés en bleu la richesse des gaz d'échappement et en rose la concentration de NOx en aval du piège. Les tons des couleurs vont de clair pour une purge brève (4 s) à foncé pour une purge longue (12 s). La zone entourée sur la Figure 3-13 traduit le fait qu'une purge riche trop longue, dans notre cas douze secondes, induit une élévation de la température du catalyseur au-delà de la limite haute de sa fenêtre thermique de stockage. Lorsqu'à la fin de la purge la combustion devient à nouveau pauvre, les NOx ne peuvent pas être stockés, et par suite la quantité de NOx émise en aval du catalyseur est accrue¹¹². Ainsi un surdimensionnement des durées des phases de purge peut induire un déficit d'efficacité globale de réduction des NOx.

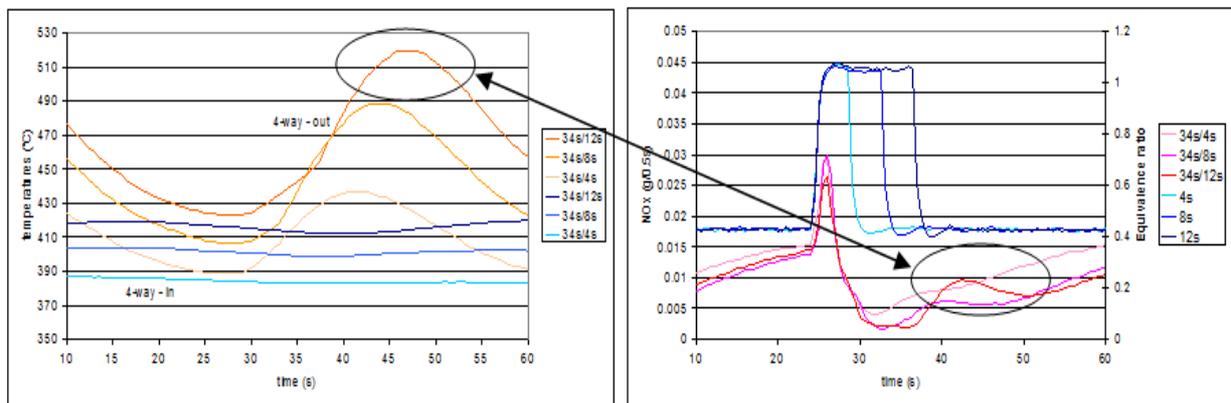


Figure 3-13 : Températures et émissions de NOx selon la durée de purge riche

Nous observons de façon analogue au paragraphe 3.2.2 une seconde période d'émission de NOx non convertis en sortie du catalyseur quatre-voies après la fin de la phase de purge, la première ayant été attribuée soit à un déficit d'espèces chimiques réductrices disponibles au niveau du catalyseur quatre-voies, soit à un déficit de réactivité des réducteurs hydrocarbonés issus de l'IGE⁸⁶. Cette seconde émission est quant à elle due à l'élévation de la température au sein des piège à NOx et catalyseur quatre-voies (Figure 3-10, secondes 624 à 670). En effet, la phase de purge riche résulte d'une part de la combustion à richesse et température élevées

(richesse 0.95 dans le cas illustré, et près de 600 °C pour les gaz en sortie turbine), d'autre part de l'IGE dont les hydrocarbures sont oxydés de façon exothermique dans les catalyseurs. La Figure 3-14 montre en bleu la température des gaz d'échappement en entrée du piège à NOx, en rose et en vert les températures internes du piège à NOx et du catalyseur quatre-voies. Du fait de l'inertie thermique des catalyseurs, l'élévation de température des catalyseurs est constatée après la fin de la phase riche et excède la limite supérieure de stockage des NOx, située aux environs de 400-450 °C. S'ensuit la désorption thermique des NOx encore adsorbés, ainsi que la non adsorption des NOx émis par le moteur.

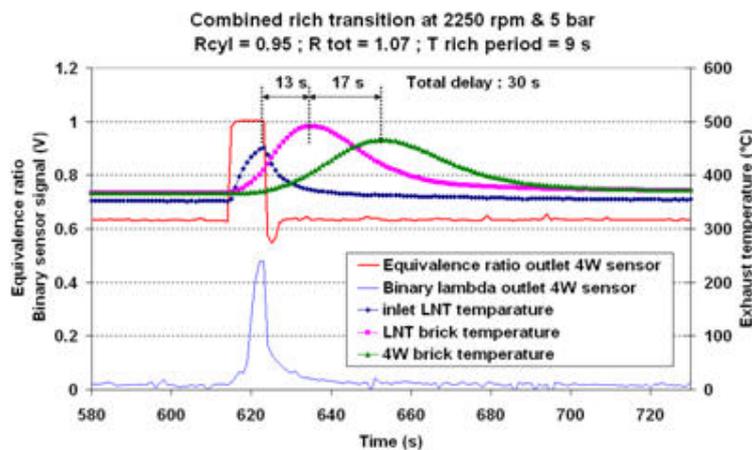


Figure 3-14 : Évolution des températures des gaz lors d'une purge Cylindre + IGE⁸⁶

3.3 Facteurs de dégradation des performances des pièges à NOx

On relève deux principaux freins au déploiement du piège à NOx. Le premier réside dans sa forte propension à être empoisonné, de façon seulement partiellement réversible, par les sulfates issus de l'oxydation du soufre contenu dans le carburant et le lubrifiant. Le second est la résistance des propriétés catalytiques du piège à NOx aux expositions à des températures élevées. Ces deux points font l'objet de certains de nos travaux décrits dans ce qui suit.

3.3.1 Empoisonnement par le soufre

Les sulfates présentent une affinité pour le matériau basique de stockage supérieure à celle des nitrates, et une stabilité également supérieure : ils ne sont pas évacués du catalyseur pendant les purges de réduction des NOx. Ainsi, même une très faible concentration d'oxydes de soufre dans les gaz d'échappement va progressivement réduire la capacité de stockage de NOx. Pour garantir un maintien des performances des pièges à NOx compatible avec la durée de vie du véhicule, il a été établi qu'un carburant à faible teneur en soufre était nécessaire, à

des valeurs maximales de 10 ppm. Cependant, même pour un gazole faiblement soufré, des procédures particulières destinées à retirer les sulfates sont nécessaires. Pour les évacuer du catalyseur, il faut exposer celui-ci à des gaz à température de plus de 600 °C et contenant des espèces chimiques réductrices au moyen de modes de fonctionnement spécifiques du moteur. Le principe est de déstabiliser les sulfates présents sur le matériau de stockage et le support, puis d'en débarrasser le site métallique.

Il a été montré que les sulfates peuvent se stocker sous différentes formes : sulfates de baryum de surface, sulfates de baryum massifs (*bulk* en anglais) mais aussi sulfates d'aluminium⁹⁰. Par exemple, le mécanisme de réduction par H₂ de BaSO₄ implique soit la réduction promue par le platine par spill-over de H₂ afin de produire BaO, H₂O et SO₂ et/ou H₂S, soit la migration du sulfate du baryum au site métallique (via l'aluminium) où il subit la réduction. La réduction des sulfates par H₂ peut conduire, en déficit d'oxygène, à des dépôts de soufre sur le platine sous forme de sulfures⁹¹. L'eau présente dans les gaz d'échappement permet d'hydrolyser les sulfures de platine en H₂S⁹². Toutefois, il est préférable d'oxyder ces sulfures en SO₂ nettement moins toxique ; pour cela, il convient d'apporter de l'oxygène au mélange riche⁹³. Ainsi, plus l'empoisonnement par les sulfates est rapide, plus ces événements de désulfatation doivent être fréquents, accélérant par suite le vieillissement thermique⁹⁴.

3.3.1.1 Contribution des lubrifiants et carburants à la sulfatation

Avec des gazoles ne contenant que 10 ppm de soufre, la quantité de soufre « consommée » par le moteur issue du lubrifiant peut représenter plus de 10 % de celle issue du carburant. Le soufre contenu dans les huiles de lubrification moteur provient d'une part de l'huile de base, d'autre part des additifs destinés à améliorer certaines propriétés de l'huile.

Afin de quantifier les contributions respectives du carburant et du lubrifiant dans l'empoisonnement du piège à NO_x par le soufre, nous avons mené des expérimentations sur banc d'essai dont le moteur présente une consommation élevée d'huile de lubrification – 0.43 l pour 1 000 km – avec des huiles de différentes teneurs en soufre⁸⁵. La base lubrifiant le moteur est une huile commerciale de grade SAE 5W30, avec une teneur massique en soufre de 0.28 %. Pour réaliser les expériences, plusieurs additifs sont utilisés qui permettent d'accroître la teneur en soufre de l'huile sans modifier notablement ses propriétés physiques : des additifs anti-usure et antioxydant (dithiophosphates et dithiocarbamates) ou extrême pression (oléfines sulfurisées), ou encore des molécules aux propriétés détergente et anticorrosion (sulfonates, alkylphénates). Un dithiocarbamate a été retenu en raison d'une

forte teneur massique de soufre permettant une additivation modérée (5 % en volume). La masse volumique de l'huile est portée de 847 à 864 g.l⁻¹ tandis que la viscosité à 100 °C est contenue à 9.98 mm².s⁻¹, valeur correspondant à une huile de grade SAE 10W30. La teneur en soufre résultante est de 1.58 %, en masse. Côté carburants, deux gazoles sont utilisés, l'un contenant 2 ppm de soufre, l'autre 320 ppm. Trois configurations sont testées lors de fonctionnements de plus de deux cents heures chacun : carburant faiblement soufré avec huile additivée, même carburant avec huile non additivée, et carburant fortement soufré avec huile non additivée. Notons que, eu égard aux consommations respectives de carburant et de lubrifiant du moteur, une huile contenant 1 % de soufre ou un carburant en contenant 100 ppm mènent aux mêmes émissions de soufre par le moteur. Ainsi les cas testés discriminent-ils bien les effets de l'origine du soufre vu par le catalyseur.

La sulfatation des pièges à NOx est évaluée par le biais de l'effet qu'elle induit sur l'efficacité de réduction des NOx mesurée lors d'une procédure de test. Pour une même masse de soufre consommée par le moteur, il s'est avéré d'une part qu'une huile peu soufrée conduit à une chute d'efficacité de réduction des NOx plus importante qu'une huile de plus haute teneur en soufre (bien sûr pour un temps de fonctionnement plus long), et d'autre part que la contribution du soufre à la perte de performance du piège à NOx est plus importante lorsqu'il est issu de la combustion de carburant plutôt que de lubrifiant⁸⁵. La contribution du soufre contenu dans le lubrifiant à l'empoisonnement du piège est toutefois avérée et significative, résultat qui a contribué à l'émergence d'huiles dites "low SAPS", c'est-à-dire à basse teneur en soufre et phosphore, pour protéger les systèmes catalytiques, et en cendres sulfatées pour ralentir le bouchage des filtres à particules.

La perspective de disposer d'un système de réduction des oxydes d'azote ouvrait alors de nouvelles perspectives également aux moteurs à allumage commandé pour lesquels, afin d'envisager des gains significatifs en rendement, des systèmes de combustion à injection directe d'essence (IDE) en mélange pauvre étaient mis au point. En 2004, nous avons étudié, dans le cadre d'un programme de recherche collaborative, le comportement des pièges à NOx appliqués à ce type de moteur afin d'en identifier les potentialités et les limitations, notamment vis-à-vis de l'empoisonnement par le soufre. Nous avons eu recours pour cela au banc d'essais moteur et aux analyses matériaux des catalyseurs de test. En particulier, nous avons focalisé notre étude sur les phénomènes de stockage et de déstockage des NOx et des SOx afin d'optimiser les conditions de commande du moteur en vue d'une efficacité et d'une durabilité optimales¹¹⁰.

L'étude a été menée avec un catalyseur commercial pour moteurs à essence fourni par Umicore. Sa charge en métaux précieux est de 80 g.ft⁻³ (ft³ signifie pied cube ; 1 ft³ correspond à 28.32 litres), avec un ratio massique Pt/Pd/Rh = 9/3/1. BaO, Al₂O₃ et CeO₂ sont les oxydes entrant majoritairement dans sa composition. De forme cylindrique, son diamètre est de 5.66 pouces et sa longueur 3.75 pouces, soit un volume de 1.5 litre. La densité de cellules, carrées, est de 400 par pouce carré ; l'épaisseur de paroi est 6.5.10⁻³ pouce. Un vieillissement préalable au test est effectué à une température atteignant 700 °C pendant une durée cumulée de 200 minutes.

Le moteur de l'étude est un EW10D de PSA Peugeot Citroën satisfaisant aux normes d'émission de polluants Euro 3. La ligne d'échappement comprend un catalyseur trois-voies situé près du collecteur échappement et destiné à traiter les émissions du mode de combustion stœchiométrique, suivi de deux pièges à NOx identiques placés dans une même enveloppe métallique (encore appelée *canning*) à une distance du catalyseur trois-voies correspondant à une localisation sous le plancher du véhicule.

Comme classiquement réalisé, les cinq gaz O₂, CO₂, NOx, HC et CO ont été analysés par des appareils dédiés, tandis que H₂ a été ponctuellement mesuré au moyen d'un analyseur Maihak 615. Ces mesures ont été réalisées en trois emplacements de la ligne d'échappement : en amont du catalyseur trois-voies, entre ce catalyseur trois-voies et les pièges à NOx, et en aval des pièges à NOx. Trois sondes à oxygène proportionnelles de marque NTK ont été implémentées à ces mêmes emplacements.

Les conditions de régime et de couple moteur de test choisies sont représentatives d'un usage du véhicule sur cycle d'homologation (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Caractéristiques des points de fonctionnement moteur

Régime (tr.min ⁻¹)	PME (bar)	1/λ	Temp. entrée piège (°C)	NOx entrée piège (ppm)	VVH (h ⁻¹)
2000	2.7	0.53	350	350	28 000
2250	3.3	0.53	400	400	38 000
2500	3.8	0.53	450	850	44 000
3000	4.4	0.53	550	850	60 000

Pour effectuer la régénération périodique du piège à NOx, des purges riches ont été calibrées. La sulfatation, réalisée en utilisant un carburant contenant 100 ppm de soufre, a été menée jusqu'à ce que la capacité de stockage des NOx du piège soit réduite de moitié. Des analyses

par fluorescence X d'échantillons de wash-coat pris en entrée du premier piège à NOx et en sortie du second ont révélé que la fraction massique de soufre dans le wash-coat atteignait 4.5 % en entrée de piège et seulement 0.4 % en sortie. La présence de sulfate de baryum est confirmée par analyse DRX (Diffraction des Rayons X). Des calculs faits à partir des résultats de fluorescence X indiquent que la masse de soufre présente en entrée de piège dépasse la masse théoriquement adsorbable sous forme de BaSO₄ et qu'ainsi une sulfatation du support est probable.

L'analyse par FTIR présentée Figure 3-15 identifie les sulfates de baryum massif (bande à 1182 cm⁻¹ et épaulement à 1257 cm⁻¹) et de surface (bande à 1130 cm⁻¹ et épaulement à 1089 cm⁻¹)⁹⁵. L'intensité des pics est plus élevée pour l'échantillon pris en entrée, confirmant ainsi l'analyse par fluorescence X. La bande à 1448 cm⁻¹ correspond quant à elle aux carbonates⁹⁶, prouvant également la moindre sulfatation en sortie des pièges qu'en entrée, et donc l'existence d'un gradient de concentration en sulfates⁹⁷. La bande à 1297 cm⁻¹ observée uniquement avec l'échantillon pris en entrée est probablement due à des sulfates de surface, mais pas localisés sur l'alumine (bande à 1360 cm⁻¹). L'analyse par microsonde de Castaing indique que le soufre est associé non seulement au baryum mais également au cérium.

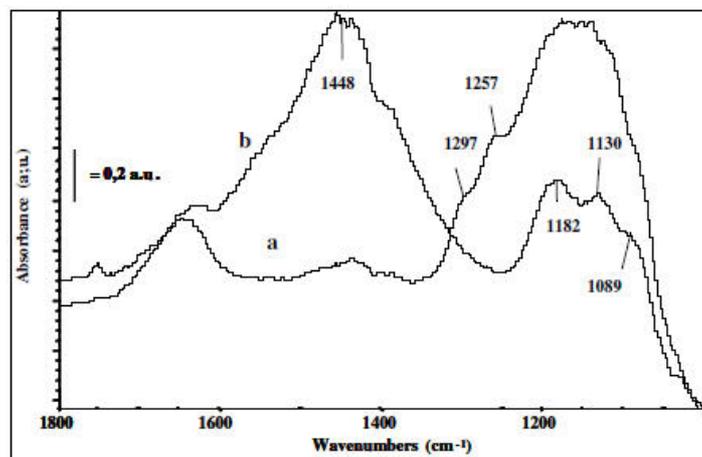


Figure 3-15 : Spectres FTIR des échantillons prélevés sur pièges à NOx sulfatés
(a : entrée, b : sortie)

Afin d'étudier la désulfatation de ces mêmes matériaux, un second lot de deux pièges à NOx a été sulfaté jusqu'à la perte de 30 % de capacité de stockage de NOx avant d'être désulfaté selon une procédure combinant mélange riche et haute température. 92 % de la capacité de stockage initiale est ainsi récupérée. BaSO₄ n'est alors plus détecté par DRX, tandis que BaCO₃ est présent. Toutefois, l'analyse par fluorescence X montre qu'il subsiste du soufre, à

hauteur de 0.35 % massique en entrée du premier piège, et 0.05 % en sortie du second. Le soufre n'est cette fois associé qu'avec le baryum.

Il existe ainsi un gradient longitudinal de teneur en soufre, décroissant dans le sens de l'écoulement des gaz. La quantité de soufre présente dans le piège à NOx est fortement diminuée suite au traitement de désulfatation, mais le gradient subsiste. Toutefois, le rapport entre les quantités de soufre mesurées en entrée et en sortie de piège à NOx tombe de onze à l'état sulfaté à sept après désulfatation. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela. D'une part, il est probable que la désulfatation, réalisée avec des gaz d'échappement à richesse 1.1 et à une température de 700 °C obtenue sur un point moteur à pleine charge, soit plus efficace en entrée de piège où température et concentration en réducteurs sont censées être les plus élevées. D'autre part, il est également probable que les sulfates désorbés en entrée de piège soient partiellement réadsorbés le long du piège⁹⁷.

3.3.1.2 Etude du processus de desulfatation

On l'a vu en introduction du paragraphe 3.3.1, les espèces chimiques dans lesquelles sont inclus les atomes de soufre et qui sont issues de la désulfatation sont, en présence d'eau et d'hydrogène, H₂S et SO₂. En conditions réelles d'utilisation d'un piège à NOx sur moteur, les réducteurs sont composés en outre de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures. Il convient d'ajouter COS à la liste des composés soufrés potentiellement réémis ; COS est cependant détecté lors des phases de désulfatation en faibles concentrations, contrairement à H₂S et SO₂⁹⁸. En effet, en présence d'eau, COS est hydrolysé en H₂S⁹⁹. Ces substances sont toutes trois toxiques, voire très toxiques ; elles sont cependant émises en faibles quantités lors d'évènements brefs et peu fréquents, et très fortement diluées dès la sortie de la tubulure d'échappement. Il convient toutefois d'abaisser l'émission de sulfure d'hydrogène, gaz le plus toxique, et dont la détection olfactive est associée à l'odeur désagréable d'œuf pourri.

Lors de l'étude déjà mentionnée⁸⁵ que nous avons menée en 2002 sur des pièges à NOx pour moteur Diesel (cf. paragraphe 3.2.1), l'analyse des espèces chimiques émises pendant des épisodes de désulfatation a été réalisée pour différents niveaux d'empoisonnement par le soufre issu d'un carburant en contenant 50 ppm. Quatre pièges à NOx ont successivement été utilisés au banc d'essai moteur, en aval d'un DOC, lors de cycles mimant des conditions réelles de roulage et alternant phases de stockage de NOx et de purge, pendant des durées de dix, vingt, quarante et quatre-vingts heures équivalant à des roulages de cinq cents, mille, deux mille et quatre mille kilomètres. Les quatre pièges à NOx ont ainsi été exposés respectivement à un, deux, quatre et huit grammes de soufre issus de la combustion de

carburant. Ensuite, une procédure de désulfatation a été appliquée pour chaque piège à NOx. Un spectromètre de masse (VF Airsense) a permis la détection et la quantification des composés soufrés. En amont du piège à NOx, la ligne d'échappement comprend un catalyseur d'oxydation destiné à l'oxydation de CO et HC mais aussi de NO en NO₂ pour aider au stockage des NOx par le piège placé en aval.

Le DOC sert également à réaliser l'exotherme requis pour l'atteinte de la température de désulfatation. Le point de fonctionnement du moteur que nous avons calibré à une richesse de 1.07 émet 2.5 % de CO et 2000 ppm d'hydrocarbures ; l'hydrogène n'est pas quantifié, mais sa présence en forte concentration issue de la réaction de gaz à l'eau est supposée. Une partie de ces réducteurs est oxydée par le DOC afin de porter la température des gaz d'échappement de 510 à 670 °C. Les réducteurs restants participent ensuite à la réduction des sulfates déstabilisés. Ces conditions sont maintenues constantes tout au long de la procédure de désulfatation, d'une durée d'une quinzaine de minutes. En sortie du piège à NOx, on mesure une concentration résiduelle d'oxygène d'environ 0.5 %.

La mesure de la concentration des espèces chimiques soufrées pendant les différents évènements de désulfatation correspondant à des niveaux croissants de sulfatation du piège indique une très nette prépondérance du H₂S sur le SO₂. Sur la Figure 3-16 sont tracées les évolutions temporelles de la température et de la richesse des gaz d'échappement, et de la concentration en H₂S et en SO₂ pendant les quatre désulfatations. Le dioxyde de soufre n'est détecté que pour les deux sulfatations les plus importantes de quatre et huit grammes de soufre. On observe également que l'émission de SO₂ précède celle de H₂S dans ces deux cas.

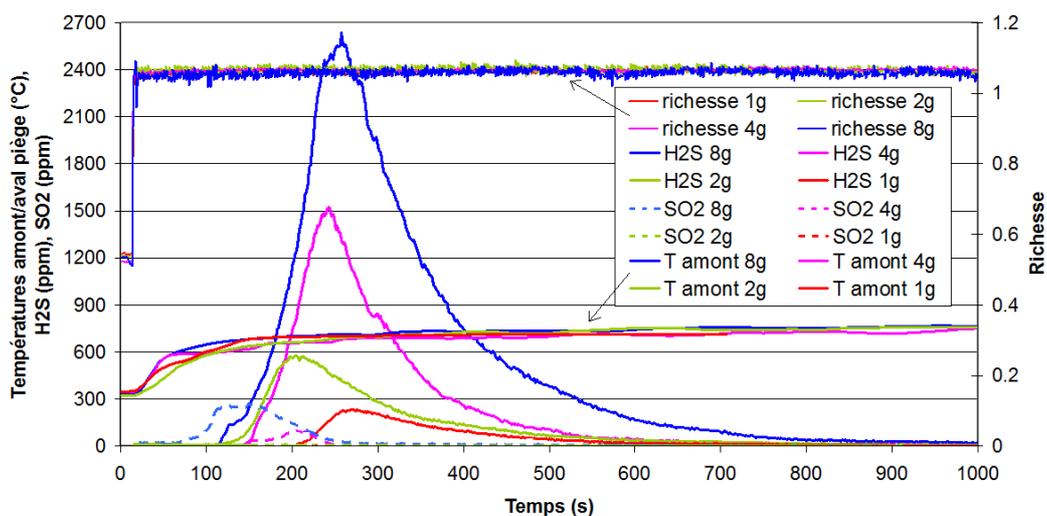


Figure 3-16 : Richesse, température et émission d'espèces chimiques soufrées lors de la désulfatation de quatre pièges sulfatés respectivement par 1, 2, 4 et 8 g de soufre⁸⁵

Ce décalage temporel peut être expliqué par un schéma de réactions consécutives dans lequel une première réduction des sulfates génère SO_2 dont une partie réagit ensuite avec l'hydrogène adsorbé sur le platine pour former H_2S^{99} . La croissance du rapport entre émissions de SO_2 et de H_2S lorsque la sulfatation du piège croît ainsi que l'absence d'émission de SO_2 pour les faibles degrés de sulfatation sont expliquées par le fait que le SO_2 émis en entrée de catalyseur, où le soufre s'est majoritairement déposé, peut être à nouveau adsorbé plus en aval d'un piège à NO_x faiblement sulfaté¹⁰⁰. L'oxygène disponible via les matériaux de stockage jouerait également un rôle dans la ré-oxydation du H_2S formé initialement. On en conclut donc que l'une des raisons de l'émission de sulfure d'hydrogène, arrivant après l'émission de dioxyde de soufre, est l'établissement progressif de la sur-richesse elle-même en partie liée à la consommation de l'oxygène disponible dans les matériaux de stockage.

Dès lors, une des voies de promotion de l'émission de SO_2 au détriment de celle de H_2S est la mise à disposition d'oxygène en cours de procédure de désulfatation. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre une procédure d'oscillation de la richesse de désulfatation (*wobbling* en anglais) autour de la richesse unité. L'évènement de désulfatation à richesse élevée est alors entrecoupé de phases de fonctionnement du moteur en mélange légèrement pauvre garantissant à la fois une transition rapide entre les deux modes – seules des actions à faible temps de réponse et sans impact sur le couple moteur telles que la post-injection tardive sont privilégiées –, un maintien de conditions thermiques élevées propices à la déstabilisation des sulfates, et un fort taux d'oxygène résiduel permettant de recharger la capacité de stockage d'oxygène lors des phases pauvres. Un exemple de la stratégie que nous avons mise en œuvre pour un système de post-traitement associant piège à NO_x et catalyseur quatre-voies⁸⁶ est illustré en Figure 3-17.

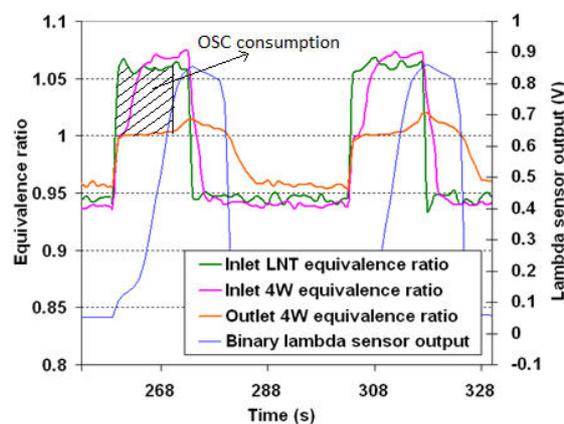


Figure 3-17 : Exemple de wobbling avec suivi des richesses mesurées par sondes proportionnelles aux bornes des éléments catalytiques

La mesure de la richesse des gaz en entrée du piège à NOx est tracée en vert, celle entre piège à NOx et catalyseur quatre-voies en rose et celle en sortie du catalyseur quatre-voies en orange. Nous verrons au paragraphe 3.3.1.3 que l'inflexion du signal de richesse pendant une purge riche en aval d'un catalyseur de type piège à NOx est liée à l'absence d'espèce chimique oxydante. En considérant qu'aux hautes températures rencontrées lors d'une désulfatation, il n'y a pas de nitrates adsorbés, les espèces chimiques oxydantes sont les sulfates mais surtout l'oxygène adsorbé en surface ou présent dans des matériaux le stockant, dits OSM pour *oxygen storage material*, comme la cérine. L'estimation de la masse d'oxygène mise en jeu dans ce système de post-traitement (zone hachurée de la Figure 3-17) est d'environ 2.3 g lors d'une première désulfatation survenant au terme de 25 heures de fonctionnement.

Un suivi des mesures de la concentration des espèces chimiques soufrées émises lors d'une désulfatation par wobbling est illustré en Figure 3-18. La sulfatation préalable correspond à deux grammes de soufre issus du carburant. Des pics élevés de SO₂ sont mesurés lors de chaque passage en mélange riche après une phase en mélange pauvre, tandis que COS et H₂S sont mesurés en concentrations très faibles. Ainsi ce type de procédure de désulfatation favorise très nettement la réduction des sulfates sous forme de dioxyde de soufre et non de sulfure d'hydrogène.

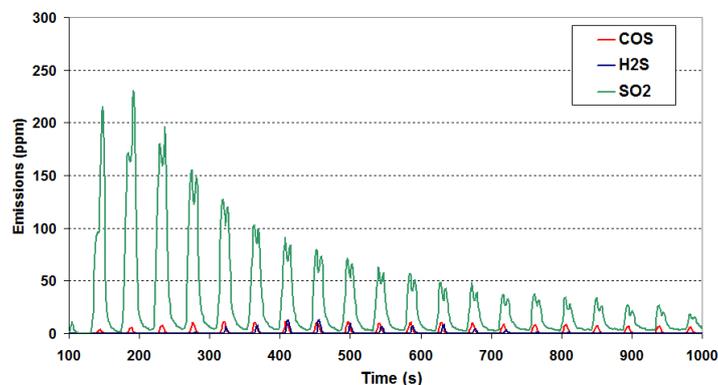


Figure 3-18 : Émission d'espèces chimiques soufrées lors d'une désulfatation par wobbling de richesse entre 0.94 (30 secondes) et 1.05 (14 secondes)⁸⁶

Ce mode de réalisation des conditions de désulfatation n'est pas unique. En effet, le fait de recourir majoritairement à la post-injection tardive pour réaliser la forte sur-richesse nécessaire à la désulfatation risque d'induire une dilution par le gazole de l'huile de lubrification, détériorant par voie de conséquence ses propriétés lubrifiantes (cf. paragraphe 3.2.1). On peut pour éviter cela utiliser des modes d'introduction des espèces chimiques réductrices directement à l'échappement : l'IGE décrite plus haut (cf. § 3.2.2) et à laquelle

nous reviendrons en fin de ce paragraphe, ou encore un système plus atypique car jusqu'à présent seulement employé pour la régénération des filtres à particules d'applications lourdes non routières¹⁰¹, appelé vaporiseur.

Le vaporiseur est constitué d'une chambre de quelques centimètres cubes contenant un ou plusieurs éléments chauffants – bougies de préchauffage par exemple – destinés à vaporiser le gazole à injecter à l'échappement. Un injecteur basse pression tel qu'utilisé pour l'injection indirecte d'essence sert à doser le carburant acheminé au vaporiseur. Le carburant gazeux est acheminé dans la tubulure d'échappement via un orifice situé dans la partie supérieure de la chambre de vaporisation.



Figure 3-19 : Vue d'un vaporiseur de gazole¹⁰² et d'une implantation sur notre banc d'essai⁸⁶

La version de vaporiseur que nous avons utilisée pour la désulfatation du système composé d'un piège à NOx et d'un catalyseur quatre-voies⁸⁶ possède deux bougies de préchauffage, permettant de vaporiser complètement un débit de 1.6 kg.h^{-1} de gazole, et 80 % d'un débit de 2.8 kg.h^{-1} . Les bougies doivent être alimentées en courant électrique pendant environ vingt secondes avant que l'injection de gazole soit effective.

Comme dans le cas de la désulfatation par oscillation de richesse décrit précédemment, la richesse élevée mais sub-stœchiométrique est obtenue uniquement par la combustion dans le moteur, tandis que le complément de richesse nécessaire pour atteindre la sur-stœchiométrie peut être obtenu de différentes manières. Nous avons ainsi mis au point et évalué deux stratégies⁸⁶.

La première méthode consiste à apporter le complément de réducteurs par le vaporiseur uniquement. Ainsi, une seule richesse moteur est conservée tout au long de la procédure de désulfatation par wobbling, ce qui représente l'avantage de la simplicité du contrôle de richesse. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 3-20, graphe de gauche. L'évolution temporelle de la richesse de type *wobbling* est représentée, avec une richesse sub-stœchiométrique issue de la combustion dans le moteur et le complément apporté par le vaporiseur (en rouge hachuré).

Les graphes du milieu et de droite de la Figure 3-20 sont issus d'essais réalisés avec une richesse de combustion 0.91 et 0.98, respectivement (en vert). La température des gaz prise en

amont du piège à NOx est tracée en bleu, celle située à l'intérieur du piège à NOx en rouge. Dans le cas d'une richesse de combustion à 0.91, des dépassements de la température maximale admissible dans le piège à NOx pour garantir sa durabilité, 780 °C, sont constatés, alors que la richesse en sortie du système (en violet) n'a pas encore atteint la cible de 1.07. La raison principale en est le manque de précision de la commande du débit de réducteurs injectés.

Une façon de pallier ce problème est d'abaisser la contribution du vaporiseur à la richesse globale en choisissant une richesse moteur plus élevée. Toutefois, pour une richesse de combustion de 0.98 (graphe de droite), la température des gaz issus de la phase pauvre est trop élevée (770 °C) et ne permet pas de maintenir la température moyenne en deçà de la limite autorisée.

Nos expérimentations ont ainsi montré qu'il n'était pas possible de définir une richesse de combustion idéale pour cette stratégie de désulfatation.

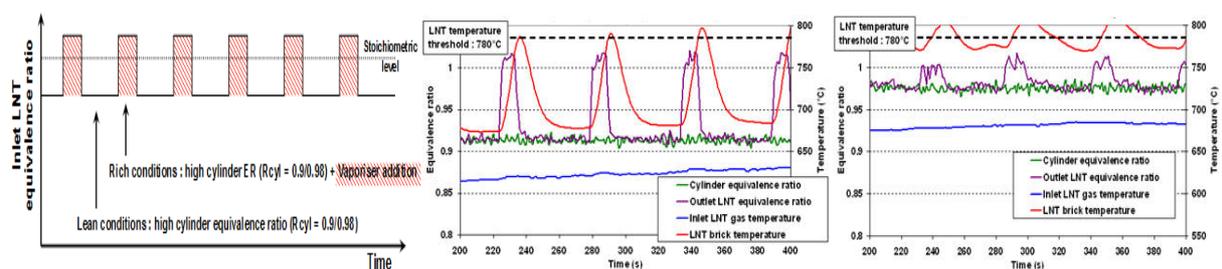


Figure 3-20 : Principe de la stratégie 1 et suivi des températures selon le niveau de richesse de combustion⁸⁶

La deuxième stratégie prend en considération les enseignements de la première : deux niveaux de richesse de combustion sont requis (Figure 3-21, à gauche), tandis que la contribution du vaporiseur à l'atteinte de la richesse de désulfatation est amoindrie. Le critère de température maximale au niveau du piège à NOx est alors respecté (Figure 3-21, à droite), mais au prix d'un contrôle de richesse complexifié.

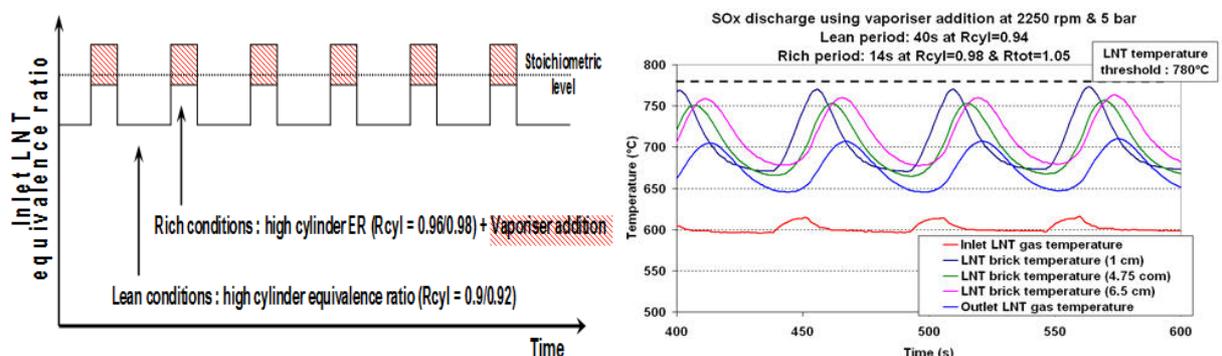


Figure 3-21 : Principe de la stratégie 2 et suivi des températures⁸⁶

L'IGE présente un temps de réponse bien plus faible que le vaporiseur à une modification de la commande du débit de carburant injecté. Cependant, dans les cas nécessitant de forts débits injectés tels que des débits de gaz d'échappement élevés ou des écarts importants entre température du catalyseur en mode de fonctionnement pauvre et température de consigne de la désulfatation, nous observons que la température du piège à NOx ne s'élève à la température cible que dans sa partie aval. De plus, certainement en raison de la nature liquide des hydrocarbures introduits à l'échappement par IGE, nous avons constaté un encrassement important de la face d'entrée du piège si sa température est insuffisante, allant jusqu'à son bouchage. Ces deux comportements représentent des limitations à l'application d'une procédure de désulfatation par IGE (Figure 3-22).

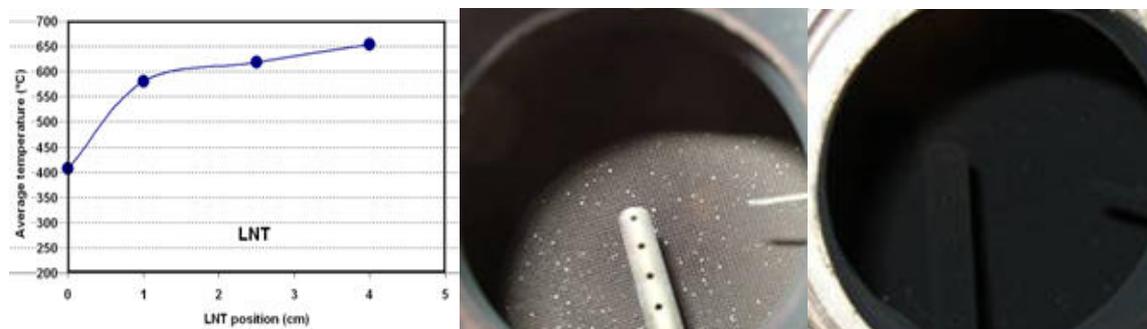


Figure 3-22 : Température interne piège à NOx ($Q_{éch.} 125 \text{ kg.h}^{-1}$ et $T_{éch.} 400 \text{ °C}$) (gauche) photo entrée du piège à 0 h et 2 h de désulfatation ($Q_{éch.} 50 \text{ kg.h}^{-1}$ et $T_{éch.} 300 \text{ °C}$) (droite)⁸⁶

Nous avons donc étudié plusieurs modes de gestion de la désulfatation qui ont chacun révélé atouts et limitations. Les applications industrialisées à ce jour n'incluent pas la technologie du vaporiseur.

3.3.1.3 Réduction des NOx avec des pièges sulfatés ou non

La sulfatation d'un piège à NOx réduit sa capacité de stockage de NOx, ce qui impose d'accroître la fréquence des purges riches pour maintenir le niveau d'efficacité de réduction globale. L'étude de la gestion de pièges à NOx partiellement sulfatés nous a permis d'identifier un comportement particulier du signal de la sonde à oxygène placée en aval des pièges à NOx qui peut utilement être associé à l'état de nitratisation des pièges à NOx ainsi qu'à leur niveau de sulfatation.

Nous avons mené la phase d'étude de la régénération des pièges à NOx pour moteur IDE¹¹⁰ en déclenchant la phase de combustion riche pour purge lorsque le stockage de NOx atteignait 50 % de la capacité maximale de l'état considéré : non sulfaté, sulfaté puis désulfaté. L'allure des signaux des sondes à oxygène placées en amont et en aval de deux pièges à NOx non sulfatés,

est reporté sur la Figure 3-23. Les gaz d'échappement sont à la température de 450 °C pour la figure de gauche, et 350 °C pour la figure de droite.

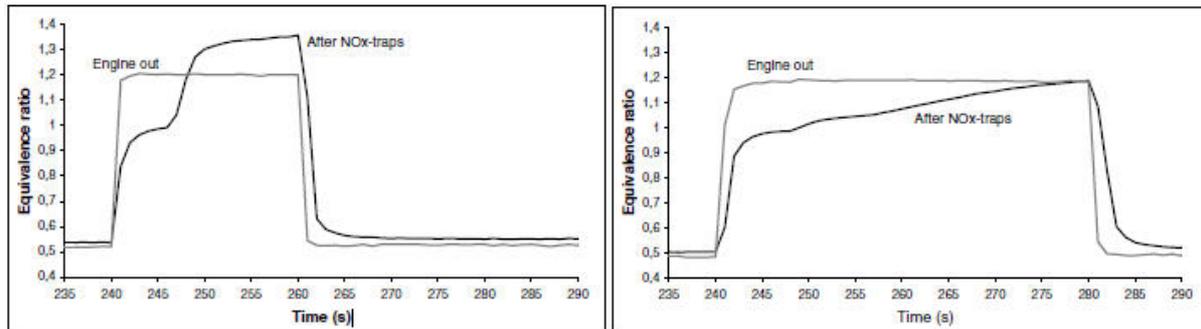


Figure 3-23 : Signaux des sondes à oxygène placées en sorties moteur et pièges à NOx. Pièges à NOx non sulfatés, température échappement 450 °C (gauche) et 350 °C (droite)¹¹⁰

On observe dans les deux cas une première phase au cours de laquelle la sonde à oxygène indique la valeur 1, ce qui signifie qu'elle détecte des gaz dépourvus d'oxygène et de réducteurs. Pendant cette phase, les NOx sont désorbés et réduits en présence des espèces chimiques réductrices de la phase riche (HC, CO, H₂) ; CO₂, H₂O et N₂ sont les principales espèces chimiques émises : la sonde indique la stoechiométrie.

Puis on observe que le signal de sonde commence à croître au-delà de l'unité : le point d'inflexion du signal de sonde est situé à la seconde 246 sur le graphe de gauche, et à la seconde 248 sur le graphe de droite. Ce comportement est dû au fait que lorsque la quasi-totalité des NOx est réduite, les réducteurs deviennent présents en excès en aval du piège. Ce changement dans le signal de sonde peut être utilement exploité comme critère de fin de purge riche, dans un but de gestion optimale du piège à NOx.

On assiste ensuite à une phase au cours de laquelle le signal de sonde présente un comportement dépendant de la température des gaz d'échappement et de la sulfatation des pièges.

A 450 °C avec des pièges non sulfatés (Figure 3-23, graphe de gauche), le signal évolue non pas vers la richesse réelle mesurée par analyse de gaz en sortie moteur comme c'est le cas à 350 °C (Figure 3-23, graphe de droite), mais vers une valeur nettement supérieure. A température élevée, supérieure à 470 °C, des concentrations en hydrogène ont été mesurées à hauteur de 2 à 4 % en aval des pièges à NOx, tandis que ces concentrations demeuraient proches de 1 % à des températures de moins de 420 °C (Figure 3-24). Le comportement particulier de la sonde que nous avons observé est corrélé à cette forte concentration d'hydrogène. Il est probable que l'hydrogène soit formé sur le catalyseur par les réactions de vaporéformage et de gaz à l'eau¹⁰³, favorisées en milieu riche et en absence d'oxydant.

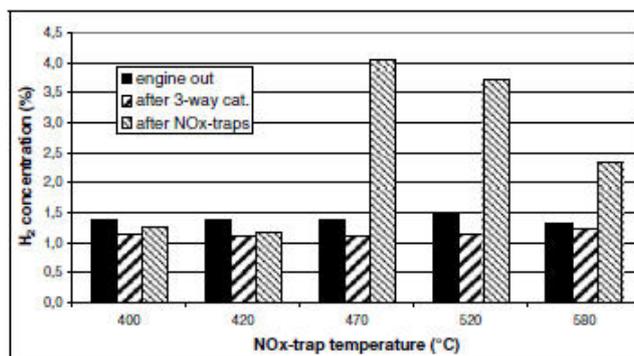


Figure 3-24 : Concentrations d'hydrogène en sortie moteur, entrée et sortie pièges à NOx non sulfatés, selon la température

Avec deux niveaux de sulfatation des pièges à NOx différents, réduisant la capacité de stockage de NOx de 25 et de 70 %, le même type de comportement du signal de sonde est observé à la température des gaz de 450 °C. Toutefois, en fin de phase de réduction des NOx, le signal de sonde diminue quand la sulfatation des pièges à NOx croît (Figure 3-25). Ce comportement est attribué à l'empoisonnement par les sulfates des sites catalysant les réactions de gaz à l'eau et de vaporéformage et la réduction consécutive de la production d'hydrogène. L'oxyde de cérium est connu pour catalyser ces réactions¹⁰⁴. Or on a vu au paragraphe 3.3.1.1 par analyse FTIR et microsonde de Castaing que la sulfatation du cérium était probable.

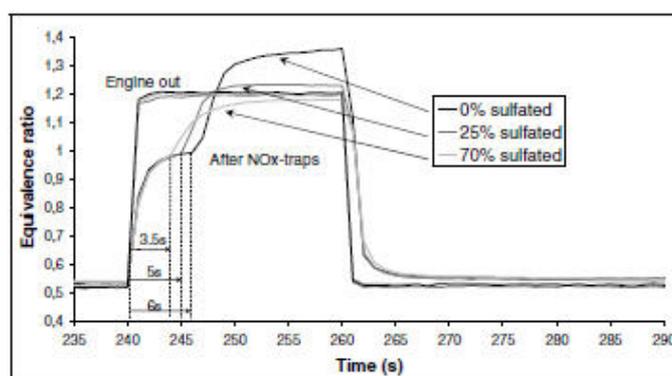


Figure 3-25 : Signaux des sondes à oxygène, pièges à NOx sulfatés, à 450°C

Au moyen de l'information donnée par une sonde de richesse proportionnelle pour des températures d'échappement de plus de 450 °C, il apparaît ainsi possible non seulement d'identifier un critère de durée optimale de la phase riche de purge, mais encore d'estimer le niveau de sulfatation du piège à NOx afin par exemple de diagnostiquer une perte d'efficacité qui nécessite le déclenchement d'une phase de désulfatation.

L'ensemble de ces travaux a été publié à la Society of Automotive Engineers (SAE)¹⁰⁵.

3.3.2 Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique des catalyseurs de type piège à NOx peut résulter, comme décrit plus haut, des phases de désulfatation qui s'opèrent à température de plus de 600 °C pendant une dizaine de minutes, à une période de l'ordre de grandeur du millier de kilomètres parcourus.

Dans le cas des moteurs Diesel, le système de conversion des NOx par piégeage et réduction est nécessairement associé à un filtre à particules – requis pour satisfaire les normes Euro 5 - dont les événements de régénération active, rencontrés en moyenne tous les cinq cents kilomètres, élèvent la température des gaz qui en sortent à des valeurs excédant 600 °C du fait de la combustion des suies¹⁰⁶. Certaines applications envisagent de placer le piège à NOx en aval du filtre à particules pour lequel une forte proximité avec le moteur est souhaitable afin de minimiser le coût énergétique des régénérations. Cette architecture de ligne d'échappement expose le piège à NOx aux phases exothermiques de combustion des suies.

Les mécanismes opérant dans les processus de vieillissement thermique des pièges à NOx sont, pour ce qui concerne les métaux précieux mis en œuvre, communs avec les autres types de catalyseurs tels que le catalyseur d'oxydation Diesel. Le frittage des métaux nobles diminue leur dispersion sur le support en alumine et accroît le diamètre des particules métalliques. Les analyses de microscopie, de chimisorption d'hydrogène et d'adsorption de CO confirment ces tendances¹⁰⁷. Les sites de stockage des NOx – oxydes de baryum – croissent également en taille avec l'exposition aux températures élevées, par agglomération ; la proximité entre métaux précieux et sites de stockage, nécessaire au spillover des nitrates pour le stockage et la réduction, et au spillover des réducteurs, notamment de l'hydrogène, pour la réduction, s'en trouve amoindrie¹⁰⁸. L'alumine voit également sa surface spécifique diminuer, parfois de façon spectaculaire lorsqu'à très haute température un changement de phase se produit et que l'alumine se cristallise sous la forme alpha¹⁰⁹.

Lors de nos travaux expérimentaux, l'étude des modes de vieillissement et de leurs conséquences est assez peu présente. En effet, réaliser des vieillissements de catalyseurs au banc d'essais moteur correspondant à des roulages véhicule importants est extrêmement coûteux. On considère qu'une vitesse moyenne de véhicule en usage réel est de l'ordre de cinquante kilomètres par heure. Ainsi il convient par exemple de cumuler deux mille heures de rotation du moteur pour représenter cent mille kilomètres parcourus, distance pour laquelle le bon fonctionnement du catalyseur doit être garanti afin de satisfaire la conformité en service depuis les normes Euro 4. Face à ces durées d'essai importantes, il apparaît

souhaitable de mettre au point des procédures de vieillissement accéléré. Toutefois, cette mise au point demande de connaître non seulement l'effet du vieillissement réel au moyen du test précédemment décrit, mais également celui de diverses procédures accélérées parmi lesquelles sera choisi le test de référence. Le coût résultant est très important. Aussi, pour minimiser le coût de la procédure de vieillissement accéléré qui sera ensuite appliquée, il est fréquent de recourir à des vieillissements non sur moteur mais en four.

Nous avons par exemple exposé deux pièges à NOx pendant cinq heures à de l'air humide – 10 % d'eau dans l'air – chauffé à respectivement 800 °C et 1000 °C⁸⁶, puis en avons évalué les performances sur cycle NEDC. Entre les pièges à NOx vieillis à 800 et à 1000 °C, l'efficacité de conversion des NOx chute de 48 à 18 %, soit de 1.4 g de NOx convertis à seulement 0.5 g, tandis que les émissions résiduelles de HC et de CO augmentent fortement. La confidentialité de cette étude nous interdisait d'effectuer des analyses matériaux afin de les relier à ce constat.

En revanche, nous avons pu établir le lien entre vieillissement thermique et taille des particules de palladium notamment lors d'une étude relative aux pièges à NOx pour moteurs à injection directe d'essence¹¹⁰. Deux pièges à NOx ont été analysés par microscopie électronique à transmission (MET), l'un à l'état neuf, l'autre après avoir été exposé pendant cinq heures à des gaz d'échappement dont la température croissait régulièrement de 650 à 820 °C. On observe entre ces deux états la croissance des particules de palladium, initialement comprise entre 2 et 7 nm, jusqu'à environ 30 nm (Figure 3-26).

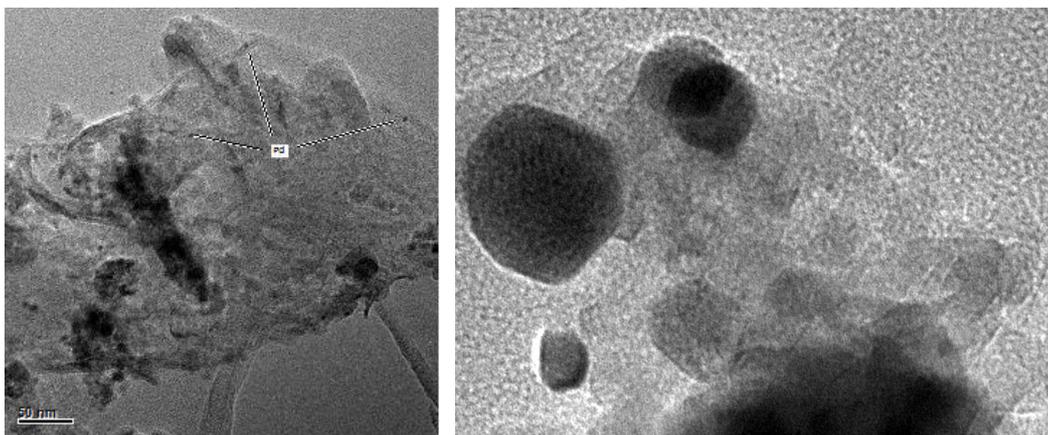


Figure 3-26 : Clichés MET de piège à NOx neuf (image de gauche) et vieilli thermiquement (image de droite, taille maximale des particules de Pd : 30 nm)

Nous avons par ailleurs étudié à plusieurs reprises, en conditions réelles d'utilisation sur moteur, l'impact de certaines conditions de fonctionnement pouvant potentiellement survenir et endommager le catalyseur. Nous avons par exemple analysé les performances du catalyseur quatre-voies du système DPNR de Toyota à la fois en matière de traitement des NOx et de

filtration et régénération des suies, en lui faisant subir des évènements de régénération des suies. Nous avons observé que la capacité de stockage de NOx, mesurée à 1.1 g.l⁻¹ lors d'essais moteur générant une température de gaz entrant dans le catalyseur de 300 °C et un débit massique échappement de 125 kg.h⁻¹, chute à 0.8 g.l⁻¹ après huit régénérations et à 0.6 g.l⁻¹ après douze régénérations (Figure 3-27)¹¹¹. Ces pertes de performances sont notables pour un nombre de régénérations correspondant à un roulage de moins de dix mille kilomètres.

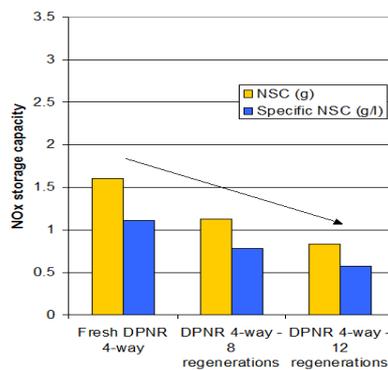


Figure 3-27 : Evolution de la capacité de stockage de NOx du catalyseur quatre-voies du DPFR avec le vieillissement thermique

Il ne s'agit ici que d'un constat, mais illustrant bien la sensibilité que peuvent présenter certaines formulations catalytiques aux expositions aux températures élevées – quoi qu'ici ne dépassant pas 600 °C.

3.4 Cas particulier du catalyseur quatre-voies : l'interaction avec les suies

Pour un constructeur automobile, regrouper sur un même support les fonctions de filtration des particules et de traitement catalytiques des trois polluants gazeux réglementés représente un intérêt en termes d'intégration et de coût. De nombreux travaux ont ainsi été entrepris, qui ont permis d'identifier le potentiel de tels catalyseurs mais aussi leurs limitations.

Alors que Toyota venait de mettre sur le marché sa technologie DPFR, nous avons initié en 2003 la mise au point de catalyseurs quatre-voies dans le cadre de travaux collaboratifs au sein du Groupement Scientifique Moteurs.

Des substrats prototypes ont été élaborés par différents fournisseurs avec les différents matériaux de filtration présentant les caractéristiques requises pour cette application : cordiérite (Denso), carbure de silicium (Ibiden) et fibres céramiques composites (3M). La porosité des substrats filtrants doit être adaptée à l'enduction ultérieure de la quantité nécessaire de phase catalytique tout en respectant un bon compromis entre niveau de filtration des particules et perméabilité de la ligne d'échappement¹¹². L'enduction d'une même phase catalytique dans les trois prototypes a été réalisée par Johnson-Matthey, et les performances

de réduction des NOx ont été comparées à celles d'un piège à NOx de même formulation. De façon à ne pas grever la perte de charge du catalyseur quatre-voies, la masse spécifique de phase active enduite est inférieure à celle d'un piège à NOx. Elle s'établit à 120 g.l⁻¹, contre 240 g.l⁻¹ pour le piège. Les capacités totales de stockage de NOx, mesurées sur le point de fonctionnement de test (noté A) dont le débit massique de gaz d'échappement s'établit à 125 kg.h⁻¹, le débit massique de NOx à 26 g.h⁻¹ et la température en entrée du catalyseur à 350 °C, suivent sensiblement le même ratio (Figure 3-28, total NSC). Cependant on observe que la masse de NOx réellement adsorbée au terme de cent secondes passées en mode pauvre est comparable entre les différents catalyseurs (NSC (100s), Figure 3-28).

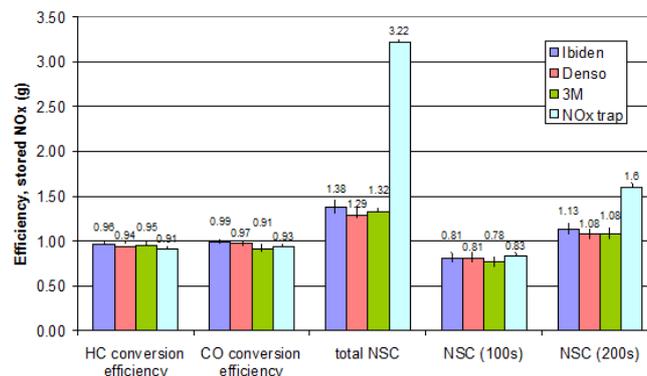


Figure 3-28 : Efficacités d'oxydation HC et CO et capacité de stockage de NOx pour les quatre-voies et le piège¹¹²

Nous avons ensuite cherché à optimiser les stratégies de gestion des catalyseurs en définissant pour la purge riche sa fréquence, sa durée et sa richesse. Nous avons à l'issue de l'étude paramétrique sélectionné pour le point de fonctionnement A une durée de stockage de 70 s, et indifféremment un couple durée/richesse de purge 4 s / 1.12 ou 8 s / 1.05. Ces réglages permettent d'atteindre avec l'ensemble des catalyseurs, quatre-voies et pièges à NOx, des taux de réduction des NOx de plus de 90 %, tout en convertissant plus de 70 % des HC et du CO. Toutefois, dès lors que les débits massiques de gaz d'échappement et de NOx croissent – à respectivement 245 kg.h⁻¹ et 170 g.h⁻¹ – et alors que le piège à NOx permet 63 % de conversion des NOx, les catalyseurs quatre-voies n'en autorisent que 32 % tout au plus. Il apparaît dans cette étude que l'efficacité catalytique dépend de la masse de washcoat mise en jeu, et que la structure du catalyseur interfère peu.

Mais il est à noter que le rôle que pourraient jouer les particules dans le fonctionnement catalytique n'a été ici qu'effleuré. Premièrement, l'interaction avec les suies est un paramètre à prendre en considération afin d'optimiser les performances de dénitrification d'un catalyseur quatre-voies tout en veillant à minimiser l'accumulation des particules dans le système. En

effet, les phases appelées riches, lorsqu'elles sont réalisées avec la seule combustion dans le moteur, sont également fortement émettrices de particules. Nous avons montré que l'augmentation de la contre-pression générée par l'accumulation de particules dans les catalyseurs quatre-voies est d'autant plus rapide que la phase riche est fréquente, longue ou riche¹¹². La Figure 3-29 indique notamment qu'une purge à richesse 1.12, durée de 8 s et période de 70 s (bleu) accroît la perte de charge plus vite que si la richesse est abaissée à 1.05 (marine) ou la durée de purge est réduite à 4 s (orange). Les hiérarchies sont différentes selon le matériau du substrat.

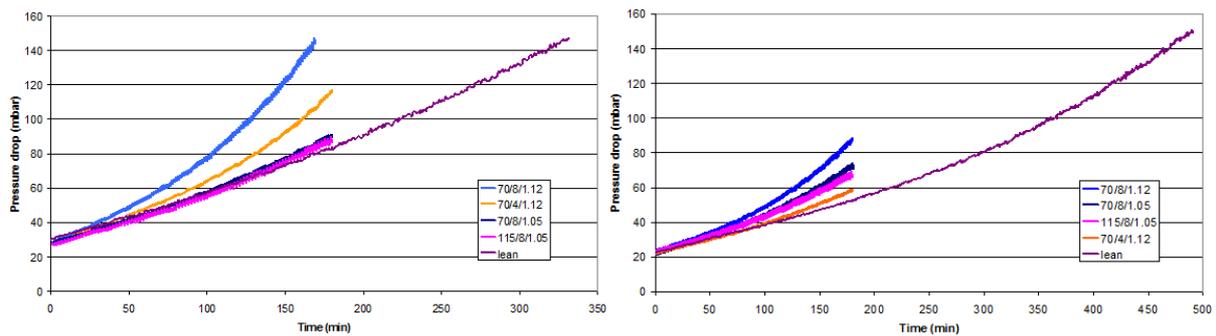


Figure 3-29 : Evolution de la différence de pression aux bornes de deux catalyseurs quatre-voies prototypes pour différents réglages durée pauvre / durée riche / richesse de purge, point de fonctionnement A, support SiC (à gauche) et cordiérite (à droite)¹¹²

Deuxièmement, si les différentes fonctions qui composent le catalyseur quatre-voies peuvent être considérées indépendamment les unes des autres d'un point de vue analytique, des synergies entre elles pourraient exister. Toyota, lors du lancement en 2003 de la première application commerciale du système DPNR, sur le modèle Avensis D4D, communiqua au sujet des mécanismes supposément en jeu dans le catalyseur quatre-voies¹¹³. En mode de combustion normale, c'est-à-dire pauvre, l'adsorption des nitrates ne nuirait pas à l'oxydation des suies qui serait assurée par de « l'oxygène actif » selon la terminologie de Toyota, et qui pourrait être un atome d'oxygène adsorbé ou stocké dans un réseau d'oxydes métalliques réductibles¹¹⁴ tel que cérine-zircone. En mode riche, pendant les purges – encore qu'il faille ici distinguer entre purges réellement riches et les injections à l'échappement, les deux étant utilisées par Toyota – l'oxygène dit actif serait remis à disposition de la suie pour assurer son oxydation. C'est ce mécanisme qui est schématisé dans la Figure 3-30.

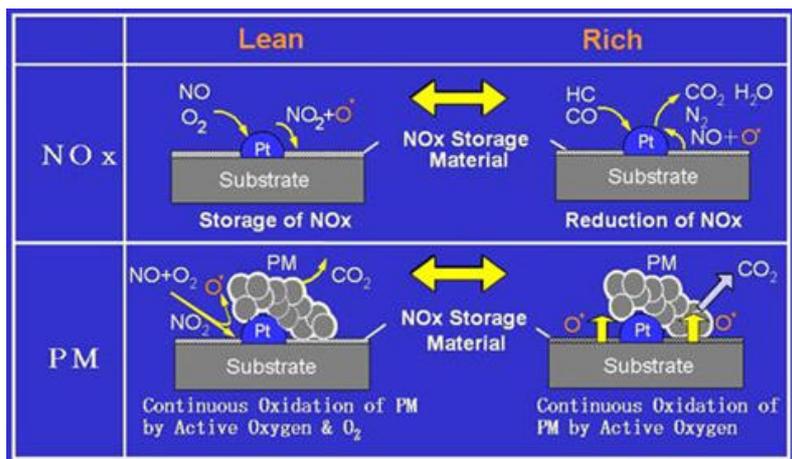


Figure 3-30 : Schéma de principe du fonctionnement du DNPR selon Toyota¹¹³

Nous avons étudié cette proposition en évaluant le catalyseur quatre-voies du DPNR, ainsi que des prototypes, mais selon un mode de gestion différent de celui de Toyota puisque constitué de purges riches réalisées via la combustion dans le moteur.

Notre étude du catalyseur quatre-voies du DPNR géré par la seule combustion dans le moteur¹¹¹ a montré une augmentation très rapide de la perte de charge du fait de l'accumulation de suies, quelles que soient la durée, la richesse et la fréquence de purge, de façon analogue aux prototypes, déjà illustrés en Figure 3-29. Toyota revendiquait à l'inverse une part de régénération continue et par conséquent un besoin moindre de régénérations actives. Ce résultat induit deux possibilités : soit l'oxydation des suies par « l'oxygène actif », si elle a lieu, est insuffisante pour maintenir l'évolution de la perte de charge équivalente au cas sans purge riche ; soit le mécanisme décrit par Toyota est étroitement lié au mode très spécifique de gestion de la richesse des gaz par l'IGE.

Notons également qu'un autre mécanisme d'oxydation des suies, plus couramment invoqué et basé quant à lui sur le dioxyde d'azote, peut opérer à assez basse température. Johnson-Matthey a dès 1989 breveté son système de filtre à particules catalysé couplé à un DOC en amont, le CRT™ (Continuously Regenerating Trap), revendiquant l'oxydation des suies par le NO₂ dès 265 °C¹¹⁵. Pour être efficace, ce mécanisme requiert un rapport massique entre NO₂ et particules élevé. Or il résulte d'une purge riche obtenue par la seule combustion, comme dans notre cas, un rapport NO₂/particules plus faible qu'avec une purge riche dont une part est réalisée par l'IGE.

Ces études ont ouvert un nouveau champ d'investigations consistant à étudier en détail les synergies ou les antagonismes entre la régénération continue des suies et le stockage et la conversion des NOx, lorsque ces deux phénomènes sont opérés au sein d'un seul et même

élément catalytique. Au vu de ces constatations, il s'avérait que le rôle du NO₂ dans l'oxydation de suies demandait à être précisé, étude que nous avons menée selon les deux approches détaillées ci-dessous¹¹⁶.

Dans un premier temps, il s'agissait d'étudier le rôle du NO₂ sur l'oxydation de suies préalablement chargées dans le catalyseur quatre-voies. Nous avons pour cela mis en place une démarche expérimentale au banc d'essais moteur, basée sur quatre conditions de régime et de charge moteur réalisées chacune avec deux cartographies de réglages différentes générant des rapports NOx/particules bien distincts, caractéristiques des étapes normatives Euro 3 et 4. En amont du catalyseur quatre-voies de test préalablement chargé à 5 +/- 1 g.l⁻¹ de suies, des pré-catalyseurs de nature et de volume différents – DOC et piège à NOx, 0.8 et 1.6 l - pouvaient être ajoutés afin de modifier la composition des gaz entrants et particulièrement le rapport NO/NO₂. Les masses de suies réellement oxydées sont obtenues par pesées de la ligne d'échappement (à une température supérieure à 150 °C afin d'éviter la condensation d'eau qui biaiserait la mesure) couplées à l'estimation des particules chargées pendant la phase de régénération continue d'après la mesure de l'opacité des fumées. Leur analyse révèle que la vitesse d'oxydation des suies avec des réglages typés Euro 4 (selon le point de fonctionnement, de 10 à 35 g.h⁻¹) est plus élevée qu'avec des réglages Euro 3, alors que les débits de NOx et de NO₂ sont moindres (jusqu'à 70 % de moins) et celui de suies plus élevé dans un rapport de deux à quinze. Il convient de pointer ici le fait que le calcul empirique de la masse de particules chargée pendant la régénération continue surestime la masse réellement enfermée dans le catalyseur car il prend en compte la fraction organique volatile adsorbée sur la suie, qui est en fait majoritairement désorbée une fois les particules piégées dans le filtre. Cela est plus marqué pour les réglages Euro 4 fortement émetteurs de particules. Cependant, même avec les réglages Euro 3, les masses de NO₂ disponibles en entrée du catalyseur quatre-voies ne suffisent pas à expliquer la masse de suies oxydée. Le catalyseur quatre-voies serait alors le siège de réactions successives de réduction du NO₂ en NO par les suies et de réoxydation du NO en NO₂¹¹⁷. Toutefois, au-delà de compositions gazeuse et particulaire différentes, les réglages moteur Euro 3 et 4 pour un même point de régime de rotation et de charge ne génèrent pas non plus les mêmes températures de gaz d'échappement : les températures Euro 3 sont vingt à soixante degrés inférieures. Nous avons montré que, pour la plage de variation de rapport NOx/particules couverte, la température des gaz est le paramètre qui gouverne à l'ordre 1 l'oxydation continue des particules. A titre d'exemple, augmenter la température des

gaz d'environ 390 à 430 °C induit une augmentation de la vitesse d'oxydation des suies bien que le rapport NOx/particules chute de plus de 15 à moins de 5.

La seconde partie de l'étude s'intéressait à l'impact des purges d'oxydes d'azote sur la vitesse de chargement en suies d'un catalyseur quatre-voies. Des traces temporelles de régime de rotation et de charge moteur telles que rencontrées sur le cycle NEDC d'homologation pour un véhicule cible ont été exécutées de façon bouclée au banc d'essais moteur. Afin de générer différentes conditions de test, le cycle NEDC est opéré en simulant deux types de route, une sans dénivelé et l'autre avec une pente positive de 3 %. Dans le second cas, la charge du moteur est plus élevée, ainsi que les températures d'échappement : environ 50 °C de plus sur tout le cycle. Sur la Figure 3-31 sont représentées les températures internes au catalyseur quatre-voies rencontrées sur le cycle NEDC selon que le cycle est réalisé en simulant une route sans dénivelé (trait rouge) ou avec une pente positive de 3 % (trait rose). Les cycles réalisés sans purge des NOx sont ensuite comparés aux cycles intégrant une ou deux purges (richesse issue de la combustion).

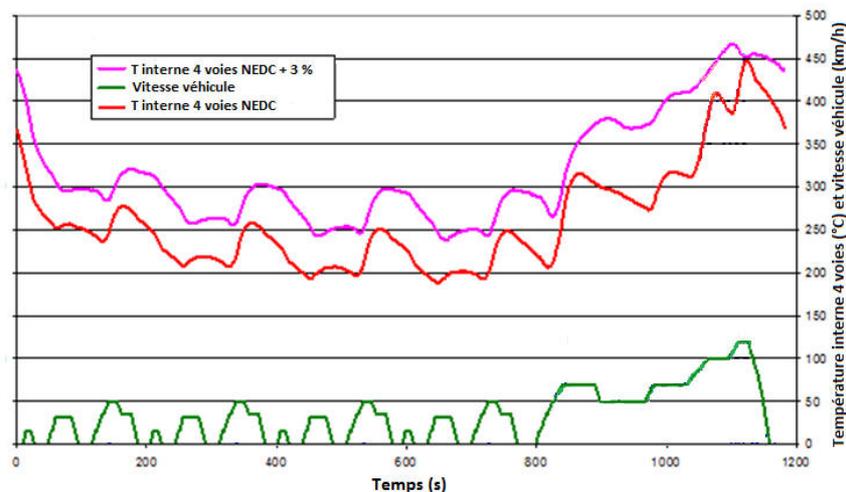


Figure 3-31 : Température interne au catalyseur quatre-voies mesurée sur cycle NEDC réalisé sur route sans et avec pente positive de 3 %

Sur le cycle NEDC sur route sans dénivelé, par rapport au cas où aucune purge n'est réalisée, la vitesse de chargement en suies du catalyseur quatre-voies est accrue lorsque des purges riches sont effectuées (histogrammes bleus, Figure 3-32). En revanche, si ce même cycle est réalisé avec une charge moteur accrue de façon à gravir une pente de 3 %, la vitesse de chargement du catalyseur quatre-voies est identique que des purges soient ou non effectuées (histogrammes roses, Figure 3-32).

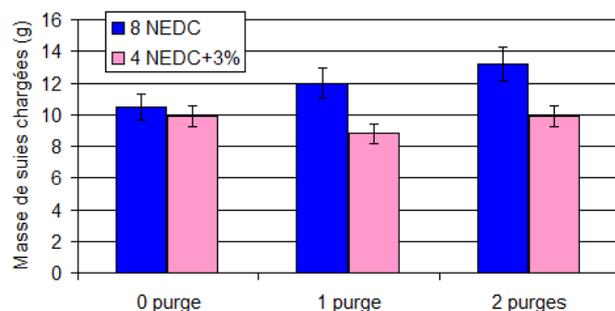


Figure 3-32 : Masse de suies chargée sur cycles de roulage, sans et avec pente de 3 %, sans et avec purges¹¹⁶

Trois explications à cette différence de comportement sont suggérées :

- premièrement, l'augmentation de la température des gaz (cf. Figure 3-31) due à la charge du moteur plus importante dans le cas du cycle réalisé avec une pente de 3 % pourrait primer sur le rôle éventuel des NOx dans la vitesse d'oxydation des suies, rejoignant en cela les conclusions de la phase précédente. Notons que le fait que les NOx puissent être adsorbés suite à des purges riches, ou pas en l'absence de purge, n'induit que des changements très modérés de concentration de NOx, et ce, pour les deux types de cycle (Figure 3-33).
- deuxièmement, les NOx étant émis plus massivement par le moteur lors du cycle NEDC avec pente de 3 % - 0.54 g.km^{-1} contre 0.22 g.km^{-1} pour le NEDC standard - et seulement très partiellement stockés même après purges riches, une concentration élevée de NOx résiduels pourrait participer significativement à l'oxydation des suies, sans que les purges riches n'influencent cette contribution (Figure 3-34).
- troisièmement, la contribution aux émissions de suies d'une purge riche est bien plus significative pour un cycle peu chargé et donc peu émissif de particules comme le NEDC, que pour ce même cycle réalisé avec une pente simulée de 3 %.

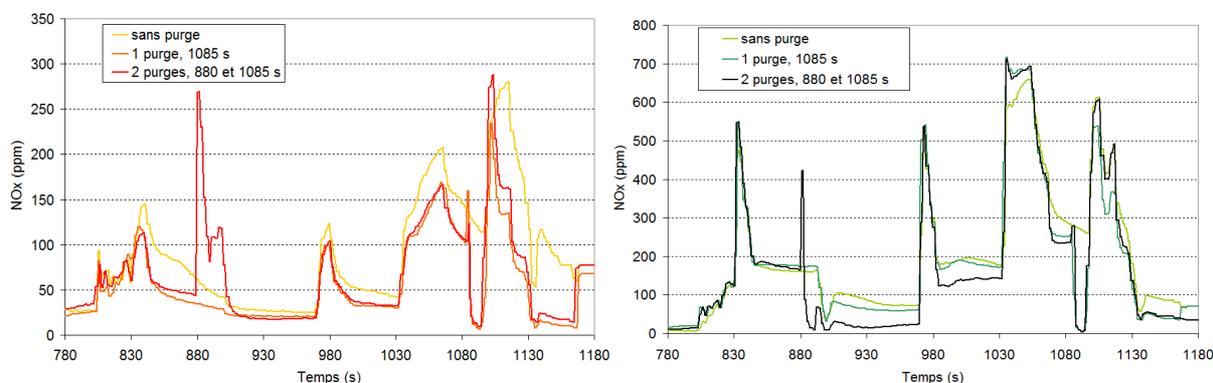


Figure 3-33 : Concentrations de NOx en sortie du catalyseur quatre-voies sur la partie extra-urbaine des cycles NEDC (à gauche) et NEDC sur pente à 3 % (à droite), sans et avec purges

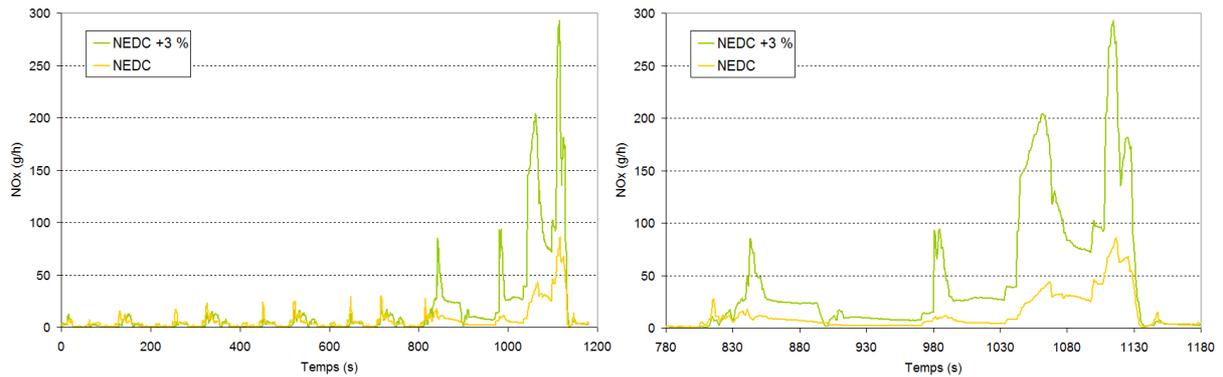


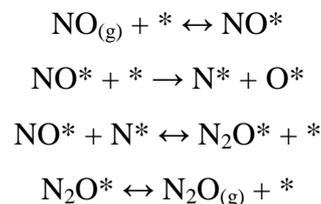
Figure 3-34 : Débit massique de NOx en sortie du catalyseur quatre-voies sur les cycles NEDC et NEDC avec pente de 3 % réalisés sans purge (à gauche), zoom sur la partie extra-urbaine (à droite)

En conclusion, le caractère synergique des purges riches avec les catalyseurs quatre-voies apparaît restreint à des conditions de fonctionnement moteur d'assez forte charge. A l'inverse, des effets antagonistes semblent pouvoir résulter d'une application inadéquate. Dans ce cas, l'accroissement de la vitesse de chargement en suies induirait celui de la fréquence des régénérations actives, et par conséquent l'accélération du vieillissement thermique des catalyseurs.

3.5 Émissions d'espèces azotées indésirables

Les pièges à NOx ont pour but de stocker puis de réduire les NOx pour émettre préférentiellement N₂, mais la formation d'espèces chimiques indésirables est possible.

La formation de N₂O sur des catalyseurs contenant un métal noble, notamment du platine, est principalement décrite¹¹⁸ comme résultant des étapes successives (i) d'adsorptions dissociative et non dissociative de NO, puis (ii) de recombinaison des espèces chimiques adsorbées N* et NO* et enfin (iii) de désorption du N₂O formé :



Un autre mécanisme est également décrit¹¹⁹, opérant préférentiellement à des températures inférieures à 200 °C, qui invoque la formation du dimère (NO)₂.

Dans le cadre de nos recherches déjà introduites au paragraphe 3.1.1, l'un des principaux critères de sélection de formulation de piège à NOx était la faible émission des gaz N₂O et

NH₃, le premier en raison de sa très forte contribution à l'effet de serre, le second en raison de sa toxicité. Nos travaux réalisés au banc de gaz synthétique sur des prototypes de catalyseurs quatre-voies de 25.7 cm³ de volume ont notamment porté sur la sélectivité des réactions de réduction des NO_x. Sur le graphique de gauche de la Figure 3-35 sont tracées les évolutions temporelles des concentrations de NO (en rouge), NO₂ (en bleu), NO_x (en vert) et N₂O (en bleu-ciel) en sortie du catalyseur quatre-voies pendant des cycles de stockage et de réduction effectués à 200 °C. C'est lors des évènements de purge riche de réduction des NO_x que nous avons observé les émissions de N₂O en plus forte concentration (secondes 2060 à 2080 et secondes 2190 à 2210).

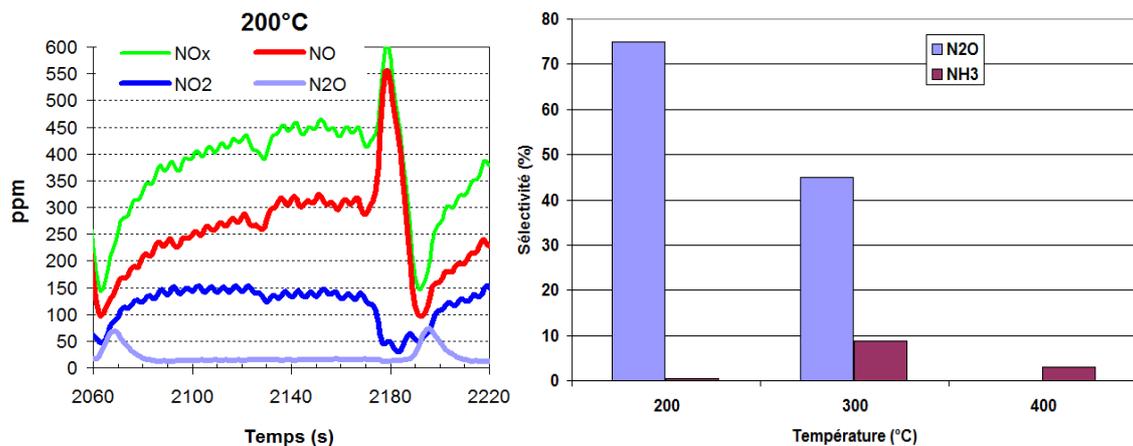


Figure 3-35 : Concentrations de NO_x et de N₂O à 200 °C lors des phases pauvre (60 s) et riche (4 s) (gauche), sélectivités NH₃ et N₂O à plusieurs températures (droite)⁷⁴

Une présence de N₂O est également enregistrée pendant les phases de fonctionnement de stockage dites pauvres : la concentration de N₂O dans les gaz sortant des prototypes est de 15 ppm pour les tests effectués à 200 °C, 5 ppm lors de ceux à 300 °C. Le mélange gazeux alimentant le prototype lors de la phase pauvre contient 500 ppm de NO_x, dont seulement 450 ppm sont mesurés en sortie du catalyseur après saturation des sites de stockage, ainsi que les espèces chimiques réductrices H₂, CO et HC (Tableau 3-4). Ce sont donc 50 ppm de NO_x qui sont réduits de façon continue en présence des réducteurs pendant les phases de stockage, et dont une partie ne forme pas N₂ mais N₂O.

Tableau 3-4 : Composition des gaz de test

	Mélange Pauvre	Mélange Riche
H ₂	217 ppm	1.33 %
CO	650 ppm	4 %
HC	650 ppmC	9000 ppmC
NO	500 ppm	250 ppm
O ₂	10 %	2 %
CO ₂	10 %	10 %
H ₂ O	10 %	10 %
N ₂	complément	complément
WVH à 20°C	35000 h ⁻¹	35000 h ⁻¹

La sélectivité vers N_2O mesurée lors des purges riches est nulle à 400 °C mais augmente quand la température décroît pour devenir particulièrement importante à 200 °C (Figure 3-35, graphe de droite). Nous expliquons cela par le mécanisme suivant. Quand la température des gaz baisse, le taux de réduction des NO_x diminue car le taux de décomposition des nitrates décroît. Celui-ci n'est pas pour autant nul. Les produits de décomposition migrent vers le site de métal noble et, du fait du faible taux de dissociation du NO à basse température, la probabilité que NO et N interagissent est plus importante que celle d'une interaction N avec N , permettant la formation de N_2O ⁷⁹. Par ailleurs, la décomposition de N_2O sur le platine croît avec la température. Elle semble nettement améliorée avec des supports contenant des oxydes de terres rares, comme dans notre cas, et favorisée en l'absence d'oxygène ainsi qu'en présence de réducteurs tels qu'hydrocarbures et monoxyde de carbone : dans les conditions étudiées par Konsolakis et al.¹²⁰, la réduction peut être totale dès 300 °C. Cette décomposition peut expliquer l'absence de N_2O que nous constatons lors de nos essais à 400 °C.

Nous mesurons également des concentrations de NH_3 , certes moindres que celles de N_2O , lors de cycles de fonctionnement du catalyseur quatre-voies. Ces émissions sont seulement constatées à des températures supérieures à 300 °C. La sélectivité vers NH_3 est toujours inférieure à 10 % (Figure 3-35, graphe de droite). Contrairement au N_2O , NH_3 n'est produit que lors des phases riches. Sa formation résulte de la réaction de N ou de NO adsorbés sur le platine avec H_2 en excès¹²¹. Ce n'est qu'après la fin de la réduction des NO_x que l'émission d'ammoniac est observée¹²², mais NH_3 pourrait être produit dès le début de la purge et participer aussitôt à la réduction des NO_x par mécanisme de SCR¹²³. Dans nos essais alternent phase de stockage des NO_x de soixante secondes et phase de réduction de quatre secondes pendant laquelle la concentration d'hydrogène dans le mélange riche est de 1.33 %, ce qui représente un excès d'hydrogène par rapport aux nitrates décomposés. Toutefois, la durée d'exposition au mélange riche de quatre secondes seulement, réaliste pour une application sur véhicule, est nettement insuffisante pour observer l'émission d'ammoniac en quantités significatives en sortie du catalyseur, et ce, quelle que soit la température de test⁷⁴. Notons aussi que les émissions d'ammoniac en aval d'un piège à NO_x ou catalyseur quatre-voies peuvent être valorisées en adjoignant un catalyseur de SCR pour opérer un surcroît de réduction de NO_x ¹²⁴ (cf. chapitre 5).

En conclusion, la régénération d'une formulation de type piège à NO_x à basse température, de l'ordre de 200 °C, favorise la production de N_2O . NH_3 est quant à lui émis lors de purges riches dont la durée serait excessive par rapport au besoin de réduction des NO_x stockés. Cet

aspect renforce le besoin d'un contrôle précis des purges (cf. paragraphe 3.3.1.3), au-delà des seules considérations de maîtrise de la surconsommation de carburant.

3.6 Conclusions sur le piège à NOx et le catalyseur 4-voies

Nous avons tout d'abord établi le lien fort entre la mise en œuvre des composants du piège à NOx et ses performances, dû à la complexité des phénomènes d'adsorption et de réduction des NOx. Nous avons ensuite vu que les pièges à NOx et catalyseurs quatre-voies peuvent être gérés par différentes approches, présentant chacune avantages et inconvénients que nous avons identifiés. Les axes d'amélioration des performances des pièges à NOx et de leur durabilité ont fait l'objet de beaucoup de nos efforts de recherche. Notre contribution s'est principalement portée sur les phénomènes de sulfatation et de désulfatation. Nous avons participé à élaborer de nouvelles voies de gestion des desulfatations, destinées à maîtriser la composition des produits issus de ces événements.

Nous avons également contribué à une meilleure connaissance des processus mis en jeu dans les catalyseurs quatre-voies, notamment en ce qui concerne l'interaction avec les suies.

Enfin, nous avons pointé la sélectivité vers le N₂O d'une formulation, qui représente un point de vigilance dans un souci de lutte contre les émissions de gaz à effet de serre.

Le piège à NOx permet une réduction des émissions compatible avec les cibles Euro 6. Mais sa fenêtre de température d'activité restreinte ne permet pas la réduction des NOx hors du cycle. Toutefois, de très récentes recherches ont montré qu'un nouveau mode de gestion du piège à NOx, nommé Di-Air, permettait d'étendre aux hautes températures la possibilité de convertir les NOx (cf. paragraphe 3.2.3). Le Di-Air présente certaines similitudes avec la réduction catalytique sélective par les hydrocarbures, que nous développons au chapitre 4.

4 Le post-traitement des NOx des moteurs à mélange pauvre : la réduction catalytique sélective par les HC

La technologie de réduction catalytique sélective (SCR) des NOx en milieu oxydant par les hydrocarbures a pris son essor à la fin des années 1980, notamment grâce aux travaux de l'équipe d'Iwamoto^{125, 126}. Devancée par des technologies plus efficaces telles que piège à NOx et SCR par l'ammoniac dans les années 2000, la SCR par les hydrocarbures (HC-SCR) figure toujours comme une alternative potentielle, tout au moins pour certaines applications particulières. J'ai consacré une part de mes travaux à ce sujet à partir de 2007, selon deux axes principaux : premièrement, pour ce qui concerne la transposition de cette technique de dépollution, souvent étudiée au seul banc de gaz synthétique, au cas concret des émissions d'un moteur thermique, deuxièmement, pour le cas particulièrement efficace de l'utilisation d'éthanol comme réducteur.

Nous débutons par un paragraphe d'ordre général qui fait un point sur les processus de réduction partielle ou totale de NOx que nous avons observés sur le catalyseur d'oxydation Diesel (§ 4.1). Nos travaux relatifs à l'analyse de l'application sur moteur de la HC-SCR à proprement parler sont traités dans le paragraphe 4.2.1. Les limitations que nous avons identifiées sont décrites, ainsi que les solutions proposées. Dans les sections 4.2.2 et 4.2.3 nous reportons nos expériences et analyses de la SCR des NOx par l'éthanol et de son couplage avec un catalyseur de type NH₃-SCR. Ces travaux ont notamment mis en évidence une sélectivité significative vers le cyanure d'hydrogène.

4.1 Réducteurs issus de la combustion normale : cas du DOC

4.1.1 Rôle du DOC dans la modification du rapport molaire NO/NO₂

Le catalyseur d'oxydation Diesel (DOC) a pour première intention d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés et le monoxyde de carbone issus de la combustion dans le moteur. Cette conversion est efficace au-delà de températures de l'ordre de 150 °C. Le DOC favorise également l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, qui en son absence est limitée cinétiquement. A des températures supérieures à 250-300 °C toutefois, cette conversion est limitée par l'équilibre thermodynamique et la décomposition du NO₂ (Figure 4-1).

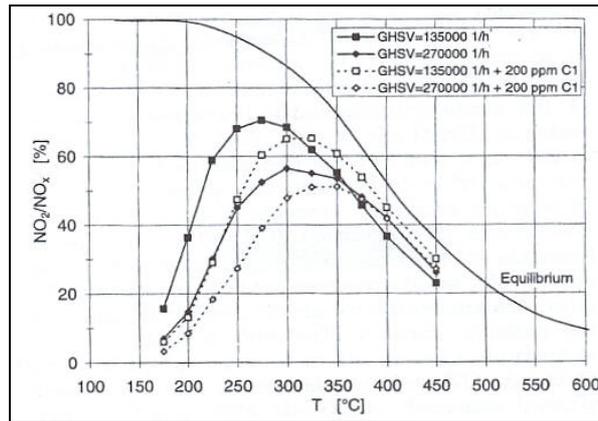


Figure 4-1 : Evolution en fonction de la température du rapport molaire NO_2/NO_x dans les gaz d'échappement après un catalyseur d'oxydation ; effets de la VVH et de la teneur en hydrocarbures¹²⁷

Le catalyseur d'oxydation est en règle générale constitué d'un substrat en céramique ou en métal, dont la densité de cellule est comprise entre 300 et 600 cpsi (cells per square inch, en français cellules par pouce carré), recouvert d'un ou plusieurs oxydes métalliques à haute surface spécifique, alumine gamma le plus souvent, mais aussi parfois silice ou dioxyde de titane.

L'étude que nous avons menée sur un large panel de catalyseurs d'oxydation équipant des véhicules particuliers satisfaisant les normes Euro 4 a révélé que les métaux nobles mis en œuvre sont le platine et/ou le palladium, en teneurs comprises entre 1.0 et 3.5 % de la masse du washcoat¹²⁸. Des zéolithes de type Y, β ou ZSM-5 peuvent également être associées, afin de piéger temporairement les hydrocarbures imbrûlés jusqu'à ce que la température atteigne les conditions favorables pour leur oxydation.

Au moyen de tests réalisés au banc de gaz synthétiques avec des échantillons carottés dans les monolithes, nous avons pu mettre de plus en évidence le stockage de masses significatives de NO_2 sur ces DOC aux basses températures de gaz d'échappement, entre 50 et 110 °C, telles que rencontrées lors d'un démarrage du moteur, et cela, bien qu'aucun élément chimique alcalin ou alcalino-terreux (cf. paragraphe 3.1.1 traitant du stockage des NO_x) n'entre dans la composition du washcoat analysé par fluorescence X (Figure 4-2).

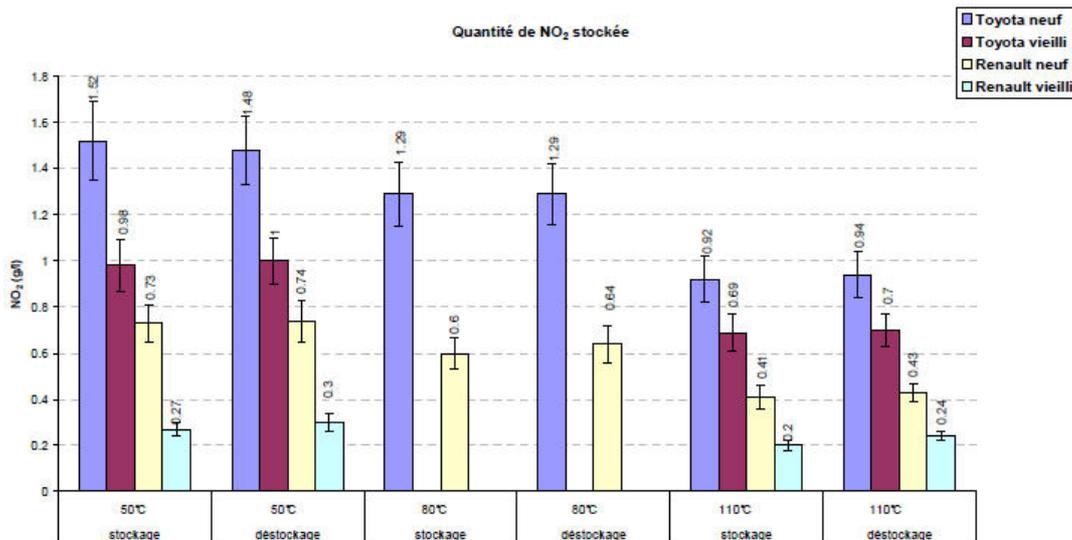
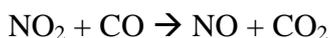


Figure 4-2 : Masses de NO₂ stockées en présence d'oxygène et absence d'eau, puis déstockées sous azote, catalyseurs neufs et vieillis¹²⁸

Nous avons également montré qu'une réaction a lieu entre NO₂ et CO¹²⁹, et qu'en présence d'eau et à basse température, à partir de 90 °C, NO₂ est réduit par CO en NO et CO₂, selon la réaction :



L'évolution de la concentration en produits issus de la réaction de NO₂ avec CO en absence d'oxygène est reportée sur la Figure 4-3. Dès le début de la rampe de montée en température, la concentration de CO en sortie du DOC diminue tandis que celle de NO croît pour atteindre 400 ppm, qui est la concentration de NO₂ dans le gaz d'alimentation de l'expérience. 400 ppm de CO₂ sont également formés, traduisant la réaction totale de NO₂ avec CO. L'ajout d'O₂ dans le mélange de gaz ne change pas le constat établi à des températures inférieures à 140 °C.

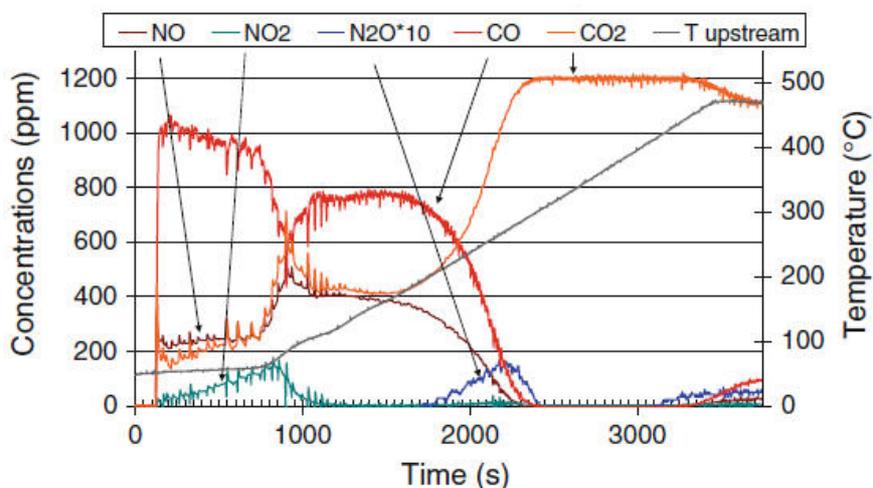


Figure 4-3 : Evolution de la concentration en produits issus de la réaction NO₂ + CO en présence d'eau et absence d'oxygène (1200 ppm CO, 400 ppm NO₂, 5 % H₂O)

Nous avons pu par ailleurs observer, lors d'essais réalisés au banc avec un moteur de véhicule lourd¹³⁰, que si des DOC fortement chargés en platine (en bleu et en jaune) catalysent l'oxydation d'une part de NO dès 200 °C, un catalyseur d'oxydation peu chargé en platine (10 g.ft⁻³) opère quant à lui la réduction d'une part de NO₂, et ce, pour des températures comprises entre 200 et 250 °C (Figure 4-4, en rose). Différentes espèces chimiques réductrices sont présentes parmi les émissions gazeuses en sortie moteur. Outre CO, figurent de nombreuses sortes d'hydrocarbures imbrûlés ou partiellement oxydés susceptibles de contribuer à cette réduction du NO₂ en NO ; H₂ est également présent (bien que non mesuré lors de notre expérience), mais certainement en faible concentration de l'ordre de 10 % de celles de CO¹³¹.

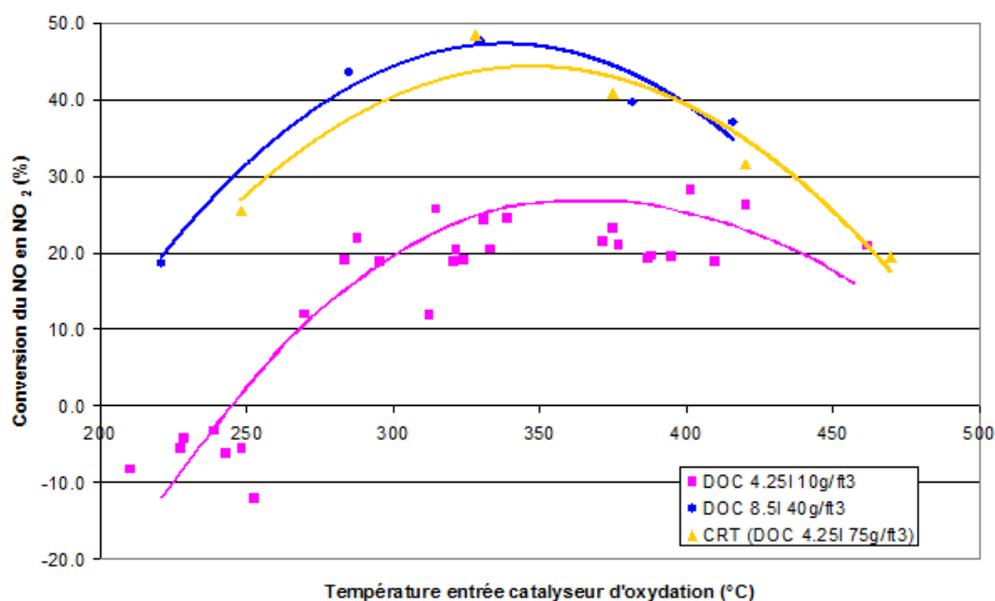


Figure 4-4 : Evolution selon la température de la conversion du NO en NO₂ catalysée par trois catalyseurs d'oxydation de charge en platine et volume variable¹³⁰

La réduction du NO₂ en NO par CO a également été reportée par d'autres études¹³², à partir de températures comprises entre 120 et 150 °C selon la VVH ou le vieillissement du DOC. Selon Katare et al.¹³², les HC peuvent également contribuer à la réduction du NO₂, mais à plus haute température que le CO. Ces réactions sont facilitées lorsque le DOC est vieilli thermiquement, car la réduction est favorisée par un platine faiblement dispersé¹³⁷.

Ainsi le DOC dont l'un des rôles est d'oxyder une partie du NO en NO₂, par exemple dans une application de SCR des NOx par l'urée pour améliorer l'activité de la SCR (voir chapitre 5), peut à l'inverse priver cette réaction de NO₂ dans une certaine plage de température. Les paramètres tels que charge en métaux nobles, conditions moteur gouvernant le vieillissement

du DOC et émission de produits de combustion incomplète sont à considérer avec attention lors de la définition du couple moteur / post-traitement.

4.1.2 Réduction des NOx par le DOC

Nous avons à plusieurs reprises pu mettre en évidence la réduction complète de NOx sur DOC. Au cours de l'étude, déjà mentionnée¹³⁰, réalisée avec un moteur de véhicule lourd, nous avons observé cette réduction d'une partie des NOx à des températures de gaz en entrée du catalyseur situées au-delà de 330 °C environ. Le taux de réduction apparaît dépendre de la température ainsi que du temps de séjour des gaz dans le catalyseur : la fraction de NOx réduite atteint 5 % pour les températures les plus élevées associées aux VVH les plus faibles, respectivement 420 °C et 70 000 h⁻¹.

Plus précisément, nous avons pu étudier et identifier, en conditions réelles au banc d'essais moteur (et non plus au BGS avec NO₂, CO et H₂O seulement comme relaté au paragraphe précédent), les différentes réactions mises en jeu lors de rampe de montée en température d'un catalyseur d'oxydation de véhicule particulier Euro 4¹²⁹. Pour ce test, l'huile et l'eau de refroidissement du moteur sont préchauffées de façon à permettre le démarrage du moteur et son réglage immédiat sur le point de fonctionnement cible. De cette manière, le catalyseur est alimenté avec des gaz de composition stable pendant toute la procédure de test. Le suivi des concentrations de NO et de NO₂ en sortie du DOC en fonction de la température mesurée à l'intérieur du catalyseur est reporté sur la Figure 4-5, de même que les taux de conversion des NOx, des HC et du CO. Dans un premier temps, entre 100 et 150 °C, NO₂ est stocké, de même qu'une partie des hydrocarbures ; ensuite, entre 150 et 210 °C, la réduction de NO est concomitante avec la conversion des HC et du CO ; entre 210 et 260 °C s'opère une transition vers le constat dressé au-delà de 260 °C où, majoritairement, NO est oxydé en NO₂ et HC et CO sont oxydés par O₂, tandis que subsiste une part de réduction des NOx de l'ordre de 15 %.

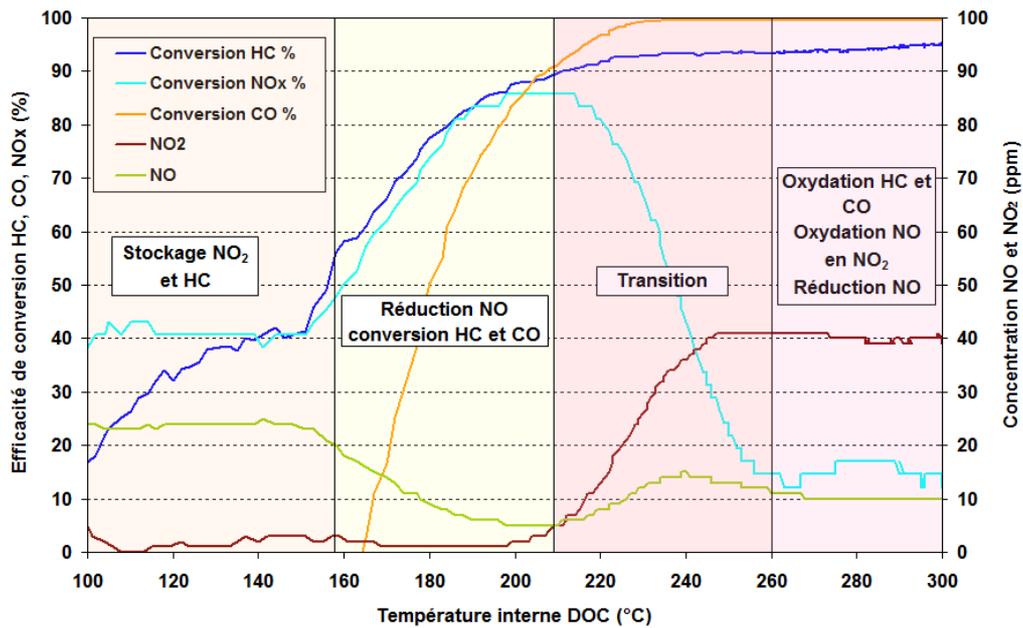


Figure 4-5 : Evolution des concentrations de NO et de NO₂ et des taux de conversion de CO, HC et NOx en fonction de la température des gaz lors d'un essai d'amorçage des réactions catalytiques d'un DOC Euro 4 réalisé au banc moteur¹²⁹

Le mécanisme de la réduction des NOx en N₂ sur un catalyseur à base de platine dispersé sur alumine, décrit par Burch et al.¹³³, implique trois étapes successives : (i) l'adsorption dissociative du monoxyde d'azote sur les sites de platine réduit, (ii) la recombinaison des atomes d'azote adsorbés qui forme le N₂ émis ensuite en phase gazeuse, (iii) la régénération des sites métalliques oxydés par un réducteur, non pas H₂ ni CO qui ne sont pas efficaces en présence d'oxygène à température élevée, mais de type hydrocarbure dont le pouvoir réducteur est supérieur. Parmi ceux-ci, les plus efficaces sont les oléfines et les alcools, devant les n-paraffines à plus de quatre atomes de carbone suivies par les aromatiques ; les hydrocarbures iso-paraffiniques sont les moins efficaces¹³⁴.

La principale difficulté, pour que ce mécanisme réactionnel opère, semble liée à la probabilité pour NO de pouvoir se dissocier sur un site métallique libre d'oxygène dans un mélange gazeux à faible richesse, c'est-à-dire contenant une forte proportion d'oxygène. En effet, la surface du catalyseur est alors aisément recouverte par l'oxygène dissocié. Un réducteur de type hydrocarbure tel que défini précédemment aurait pour rôle de maintenir un petit groupe d'atomes de platine dans un état réduit pendant une durée suffisante pour que NO puisse être adsorbé de façon dissociative¹³⁵. Ensuite, selon qu'un atome d'azote adsorbé réagit avec un second atome d'azote adsorbé ou avec une molécule de NO adsorbée, N₂ ou N₂O sont formés puis désorbés.

Notons pour être complet, que la réduction de NO par H₂ en présence d'oxygène a également été étudiée¹³⁶, mais l'ajout de CO inhibe cette réaction de réduction. Alors que l'efficacité de la réduction de NO par H₂ seulement atteint 80 % dès 130 °C, la substitution de 25 % de H₂ par CO fait chuter ce taux de réduction à seulement 12 % à 220 °C. Remarquons de plus que ces résultats sont obtenus avec un rapport entre concentrations de réducteurs (H₂ ou H₂ + CO) et de NO atteignant huit, valeur bien plus élevée que celle couramment mesurée à l'échappement d'un moteur Diesel¹³¹.

4.1.3 Sélectivité de la réduction des NOx sur le DOC

La réduction des NOx est souvent considérée comme la disparition des espèces chimiques NO et NO₂, et l'estimation de la sélectivité de cette réduction n'est pas systématiquement réalisée, ni dans nos travaux, ni dans ceux reportés dans la littérature scientifique. Il est difficile de mesurer la concentration d'azote, qui nécessite soit un spectromètre de masse à haute énergie d'ionisation, soit un chromatographe en phase gazeuse mais qui donne une information discrète du fait de la durée d'échantillonnage et d'analyse. La détection de l'oxyde nitreux est quant à elle ponctuellement réalisée par un analyseur infrarouge spécifique.

L'analyse du N₂O a été effectuée lors des essais d'amorçage des réactions catalytiques menés sur plusieurs DOC au banc de gaz synthétiques¹²⁹. Le mélange de gaz utilisé pour ces essais contenait 400 ppm de dioxyde d'azote, 250 ppm de monoxyde d'azote, 660 ppmC de propylène, 900 ppm de monoxyde de carbone et 300 ppm d'hydrogène. Outre les phénomènes, à basse température, d'adsorption du NO₂ et de réaction du NO₂ avec le CO et, au-delà de 300 °C, de réduction continue d'une fraction de NOx comprise entre 7 et 15 %, une conversion des NOx produisant du N₂O est observée en présence de réducteurs sur une plage de température allant de 160 à 260 °C pour un DOC neuf, et de 200 à 300 °C pour le même DOC mais préalablement vieilli en four pendant 5 h sous flux d'air humide à 750 °C. A neuf, un maximum d'environ 35 % de réduction des NOx est relevé ; vieilli, le DOC génère une réduction des NOx maximale de 30 %. Dans les deux cas, près de la moitié des NOx est convertie en N₂O. Le complément de réduction est attribué à la formation, non mesurée, de N₂. Selon Denton et al.¹³⁷, le platine tend à réduire les NOx de façon non sélective pour former une part de N₂O au lieu de N₂. Ces auteurs n'établissent pas non plus de relation entre la sélectivité de la réduction et la taille des particules de platine.

Nous avons pu vérifier à nouveau la réduction partiellement non sélective des NOx sur un DOC lors d'essais réalisés avec un véhicule de développement, décrit au paragraphe 5.3.3.2.

Le catalyseur d'oxydation avait subi préalablement de nombreuses phases de fonctionnement du moteur destinées à régénérer un filtre à particules placé en aval. La température interne du DOC a atteint pendant ces procédures environ 700 °C. Le DOC a également été soumis à de forts gradients de température, puisque 250 °C d'exotherme étaient réalisés par le DOC pour l'atteinte de la température cible de régénération des suies du filtre à particules¹⁸⁵. Lors du test du véhicule sur cycle de roulage NEDC, les concentrations de N₂O dans les gaz, quasi nulles en sortie moteur (en rouge, graphe du bas, Figure 4-6), sont de l'ordre de la dizaine de parties par million en sortie du DOC (en bleu, graphe du bas, Figure 4-6) lors de nombreuses phases de fonctionnement, et principalement lors des huit cents premières secondes de roulage type urbain (phases ECE du cycle NEDC).

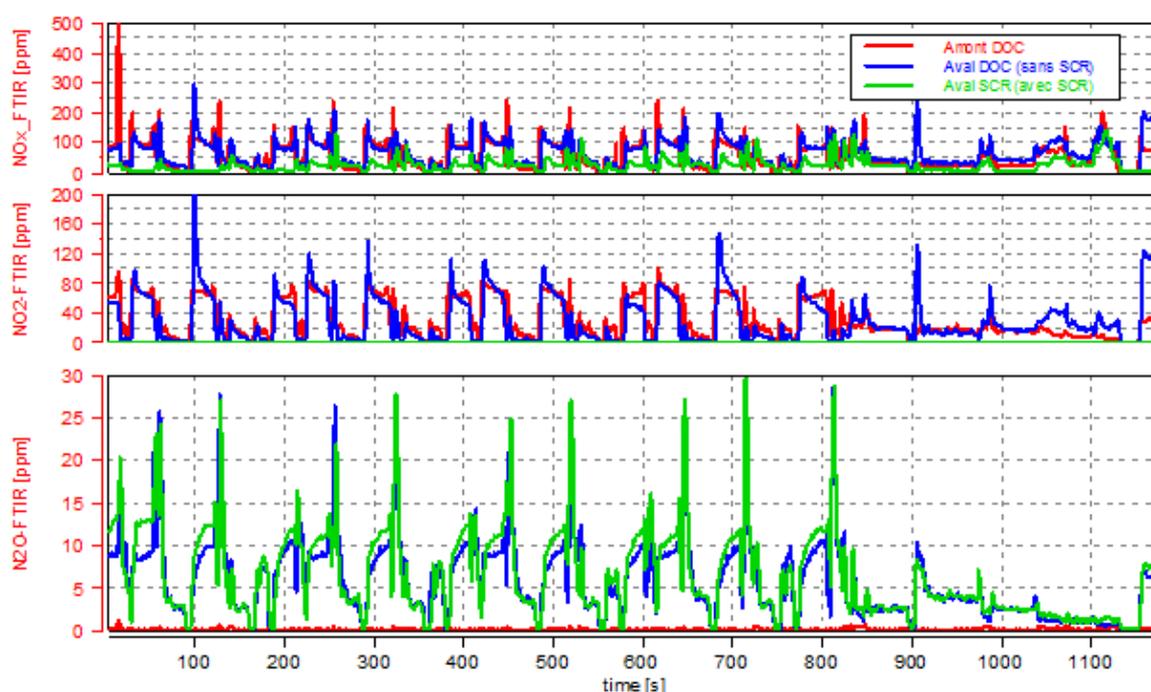


Figure 4-6 : Concentrations de NO_x, NO₂ et N₂O sur cycle NEDC, en sortie moteur (en rouge), sortie DOC vieilli (en bleu) et sortie catalyseur SCR (en vert)

4.2 Réducteurs spécifiquement apportés à un catalyseur HC-SCR

4.2.1 Hydrocarbures

Choisir les hydrocarbures pour opérer la réduction catalytique sélective des NOx en mélange pauvre présente plusieurs avantages. L'un d'entre eux est l'emploi, en tant que réducteur, du carburant déjà embarqué à bord du véhicule ; l'autre, dans le cas d'une introduction des réducteurs directement à l'échappement par IGE, est que le système de gestion n'est pas intrusif dans le contrôle de la combustion. Pour ces raisons, de nombreux travaux de recherche ont été menés afin d'identifier les formulations de catalyseur les plus performantes. Trois types principaux de catalyseurs ont émergé de ces recherches : (i) les zéolithes échangées avec des ions de métaux de transition ; (ii) les catalyseurs à base de métaux nobles, particulièrement le platine, dispersés sur des oxydes métalliques à forte surface spécifique, tels que l'alumine, ou associés à des zéolithes ou encore à des silices mésoporeuses ; (iii) les catalyseurs à base de métaux de transition dispersés sur un support de type oxyde métallique.

Dans la première catégorie, la zéolithe ZSM-5 échangée au cuivre fut probablement le catalyseur le plus prometteur, mais dont l'activité est demeurée insuffisante pour un usage industriel¹³⁸.

La deuxième catégorie, constituée des catalyseurs mettant en œuvre le platine, a montré des activités de réduction des NOx qui, bien que significatives, sont restreintes à une plage de température étroite¹³⁹.

Dans la dernière catégorie, les catalyseurs constitués d'argent dispersé sur une alumine gamma sont les plus actifs et sélectifs sur une assez large plage de température^{140, 141}. Leurs performances apparaissent toutefois très dépendantes de la nature des hydrocarbures employés, les paraffines étant les plus indiquées¹⁴². Cependant, ces constats sont établis au seul banc de gaz synthétique (BGS).

Un programme de recherche collaborative a été initié en 2007 dans l'objectif de dépasser cet état de l'art et de disposer d'une solution de dépollution des NOx pour Euro 6 alternative à la fois aux pièges à NOx, rendus chers par leur teneur en métaux nobles, et à la SCR des NOx à l'urée, qui nécessite d'embarquer un réducteur spécifique.

Un partenaire du projet a élaboré un petit catalyseur prototype de 25.7 cm³, contenant 2 % massique d'argent dispersé sur alumine et dont la charge en washcoat sur le monolithe en

cordiérite est de 150 g.l^{-1} , puis a comparé au BGS l'utilisation de décane et d'un gazole répondant aux spécifications EN590 qui contient de ce fait paraffines, naphthènes et aromatiques. Dans les conditions optimales, à savoir une température des gaz de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et un rapport molaire HC/NOx de 6 (les hydrocarbures étant comptés pour ce rapport en ppmC), le décane permet une efficacité de réduction des NOx plus élevée que le gazole standard, 67 contre 43 %, pour une VVH de $30\,000 \text{ h}^{-1}$.

Notre évaluation du prototype de 2.5 litres au banc d'essai moteur fait apparaître, pour une VVH de $61\,000 \text{ h}^{-1}$ et une température de $360 \text{ }^\circ\text{C}$, une chute importante de l'efficacité par rapport aux références obtenues au BGS. Les taux de réduction des NOx mesurés avec les deux types de réducteurs s'établissent respectivement à seulement 23 et 9 %. Et même pour une VVH abaissée à $18\,000 \text{ h}^{-1}$, la réduction des NOx obtenue avec le décane ne dépasse pas 52 %. Un gazole principalement paraffinique issu du procédé de synthèse Fischer-Tropsch a également été testé : il permet une réduction de 20 % ¹⁴³.

Les conditions d'une application réelle à l'échappement d'un moteur sont assez éloignées de celles rencontrées au BGS : alors que le réducteur est introduit dans le réacteur du BGS de façon continue et parfaitement vaporisée, l'injection du carburant à l'échappement du moteur est réalisée de façon discontinue et sous forme liquide. Pour caractériser la façon dont les réducteurs sont apportés au catalyseur au banc d'essai moteur, nous avons mis en œuvre un moyen de prélèvement et d'analyse rapide de la concentration d'hydrocarbures à l'échappement, caractérisé par un temps de réponse de moins de dix millisecondes. Les hydrocarbures sont injectés au moyen d'un injecteur basse pression – 5 bar – dont l'activation pendant 3 ms introduit 5 mg de d'hydrocarbures. La fréquence d'activation de l'injecteur (Figure 4-7, trait rouge) est ajustée sur le débit massique de NOx à l'échappement de façon à assurer, en moyenne, le rapport molaire HC/NOx optimal défini à la valeur 6 à l'issue des tests au BGS. Le calcul du rapport molaire HC/NOx effectif (trait rouge) indique que la valeur cible (trait noir) est rarement atteinte : avec le gazole standard, le rapport peut dépasser trente peu après l'injection, et être quasi nul plus de la moitié du temps ¹⁴⁴. Or l'efficacité de réduction des NOx par HC-SCR est très dépendante de ce rapport : de 77 % pour un rapport de 6, l'efficacité chute à 63 % pour un rapport de 5, et à 45 % pour un rapport de 3.

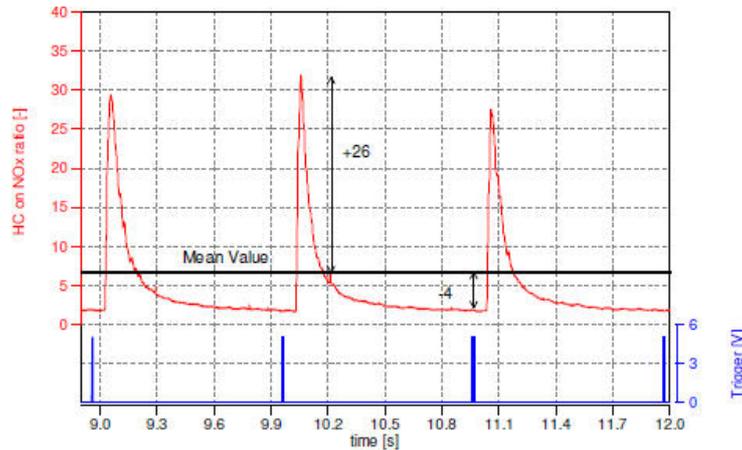


Figure 4-7 : Tension de commande de l'injecteur de carburant (bleu), rapport molaire HC/NOx effectif en entrée catalyseur (rouge), valeur moyenne du rapport HC/NOx (noir)

Un facteur d'amélioration des performances dans le but d'approcher les niveaux obtenus au banc de gaz synthétique est de recourir à une injection continue à débit variable, ou tout au moins à un injecteur à débit dix à cent fois inférieur à celui de l'injecteur testé.

4.2.2 Éthanol

Comme avec les hydrocarbures, l'efficacité de la réaction de SCR des NOx par l'éthanol dépend fortement du rapport molaire entre éthanol (comptabilisé en nombre d'atomes de carbone) et NOx, et requiert de ce fait un dosage précis de l'introduction d'éthanol. La plupart des études relatives à la SCR des NOx par l'éthanol est basée sur des catalyseurs de type Ag/Al₂O₃, formulation parmi les plus performantes avec ce réducteur. Les mécanismes opérant dans le processus de cette catalyse de réduction des NOx sont assez bien documentés^{145, 146, 147}. L'éthanol est oxydé soit par NO₂ en nitrite d'éthyle qui se décompose ensuite en acétaldéhyde, à basse température, soit directement par O₂ en acétaldéhyde à haute température. L'acétaldéhyde peut ensuite former soit des acétates, soit des acétyles et, par suite, du monoxyde de carbone et des radicaux méthyle. Acétate et radical méthyle réagissent tous deux avec NO₂ pour former d'abord une forme acide du nitrométhane, puis des isocyanates¹⁴⁸. Il est important de noter que la voie méthyle peut aussi conduire à la formation non souhaitée de formaldéhyde au lieu de nitrométhane¹⁴⁹. Les isocyanates sont ensuite hydrolysés en ammoniac, bien qu'une réaction parasite puisse prendre place qui mène à la formation de cyanure d'hydrogène. Enfin, l'ammoniac réagit avec le dioxyde d'azote afin de former du nitrite d'ammonium qui se décompose spontanément en diazote¹⁵⁰.

Nous avons expérimenté l'utilisation d'éthanol lors de l'étude précédemment citée¹⁴⁴. Au BGS, notre partenaire dans le projet a établi que l'introduction d'éthanol à une température des gaz

de 350 °C, une VVH de 30 000 h⁻¹ et un rapport molaire HC/NOx de 6, induisait une réduction des NOx de 85 %, taux nettement supérieur à ce qui était mesuré avec le décane. Mais une fois encore, la transposition au banc moteur avec un injecteur à l'échappement ne nous a pas permis de reproduire cette forte réduction des émissions de NOx. Nous avons alors modifié le dispositif expérimental afin de remplacer l'injecteur par un système de livraison continue de l'éthanol constitué d'une micro-pompe débitant dans un tube capillaire inséré dans l'échappement. Sur la Figure 4-8 sont reportées les efficacités de conversion des NOx (en rouge) et de l'éthanol (en bleu) en fonction du rapport molaire HC/NOx mesurées au banc d'essais moteur. Avec des rapports supérieurs à 8, une conversion maximale des NOx de 87 % est obtenue pour une température des gaz de 360 °C, et ce, pour une VVH de 61 000 h⁻¹.

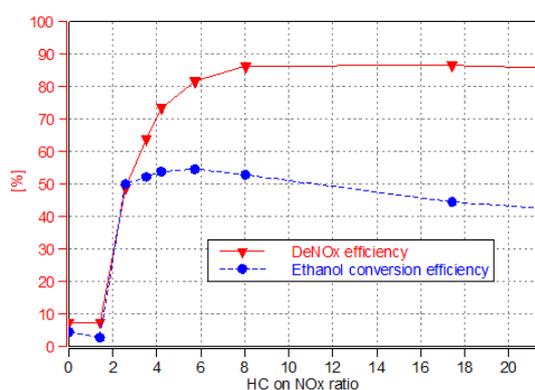


Figure 4-8 : Conversion des NOx et de l'éthanol en fonction du rapport molaire HC/NOx, T = 360 °C, VVH = 61 000 h⁻¹, banc d'essai moteur

Toutefois, et comme explicité en début de cette section dans la description des mécanismes réactionnels de réduction des NOx par l'éthanol, différentes espèces chimiques intermédiaires ou issues de réactions parasites sont formées dont la quantification permet de qualifier le processus catalytique.

Toujours lors de nos expériences au banc moteur avec l'éthanol, la formation d'ammoniac en forte concentration par le catalyseur de SCR a d'abord été suggérée par l'écart entre le signal d'une sonde à NOx placée en aval de ce catalyseur et la mesure de la concentration de NOx par un analyseur basé sur le principe de la détection de la chimiluminescence (CLD). Le signal de sonde à NOx est en effet connu pour être biaisé par la présence d'ammoniac, propriété qui peut être utilisée pour détecter ce composé chimique¹⁵¹. Pour tirer parti de la potentielle présence d'ammoniac en sortie du catalyseur SCR à base d'argent sur alumine, nous avons souhaité associer un catalyseur adapté à la SCR des NOx par l'ammoniac ; ce point sera développé dans le paragraphe 4.2.3 relatif à ce qu'il convient d'appeler la Dual-SCR. Nous avons ensuite mis en œuvre un analyseur multi-gaz basé sur la spectrométrie

infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui permet l'identification de nombreuses espèces chimiques, dont l'acétaldéhyde, l'ammoniac, le formaldéhyde et le cyanure d'hydrogène pour celles potentiellement présentes.

Sur la Figure 4-9 sont reportées des concentrations d'acétaldéhyde croissantes avec la quantité d'éthanol injecté, qui correspondent à la part d'éthanol n'ayant pas participé à la réduction de NOx¹⁵². Les concentrations de CO croissantes correspondent au contraire à la part d'éthanol ayant suivi la voie de formation du nitrométhane par radicaux méthyle. Les concentrations d'ammoniac sont moindres qu'attendu, à l'inverse de celles de formaldéhyde mais surtout de cyanure d'hydrogène. HCN est présent en concentration de 70 ppm pour le rapport molaire HC/NOx de 4.5 permettant 70 % de réduction des NOx. Nous verrons au paragraphe 5.5 que la sonde à NOx est également sensible au cyanure d'hydrogène.

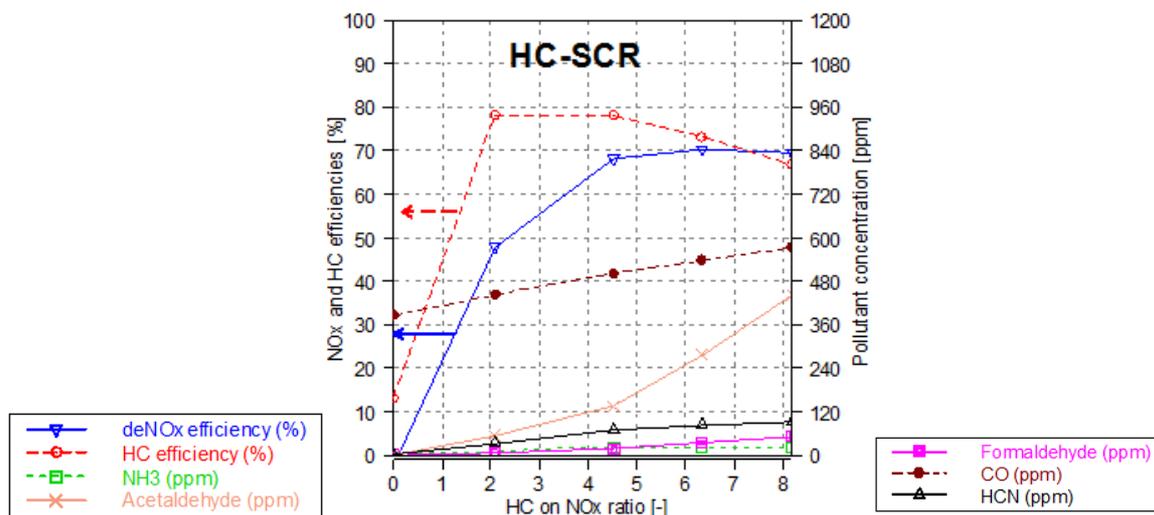


Figure 4-9 : Efficacités de conversion et concentrations après réaction sur un catalyseur Ag/Al₂O₃ selon le rapport HC/NOx en entrée, T = 408 °C, VVH = 60 000 h⁻¹, [NOx] sortie moteur = 225 ppm¹⁵²

On peut tirer deux conclusions principales de ce résultat. Premièrement, la forte présence d'acétaldéhyde, intermédiaire de la réaction de réduction, suggère une insuffisance du temps de séjour des gaz sur le catalyseur pour que la réaction soit complète. Le volume du catalyseur d'étude, de 2.5 litres pour un moteur de 2 litres de cylindrée, est certainement insuffisant. Deuxièmement, parmi les processus réactionnels décrits en début de cette section 4.2.2, les réactions parasites menant à la formation de cyanure d'hydrogène et de formaldéhyde sont avérées et génèrent des concentrations non négligeables de ces deux composés chimiques.

4.2.3 Dual SCR à l'éthanol

Au regard des paragraphes précédents, il paraît naturel de souhaiter associer un catalyseur de SCR par l'ammoniac afin de compléter la réduction des NOx au moyen de l'ammoniac formé sur le catalyseur de SCR par les hydrocarbures¹⁵³. Parce que les zéolithes échangées au cuivre ont été largement étudiées pour une application en SCR par les hydrocarbures, quelques études reportent l'association de catalyseurs Ag/Al₂O₃ et Cu-ZSM-5, ce dernier étant utilisé soit pour réduire les NOx restants¹⁵⁴, soit pour améliorer la sélectivité en azote¹⁵⁵. Néanmoins, les catalyseurs Fe-ZSM-5 sont caractérisés par une plus grande activité aux températures plus élevées¹⁵⁶ telles que celles rencontrées dans notre cas. Pour cette raison, les catalyseurs de SCR par l'ammoniac retenus pour nos études sont dans les deux cas composés de zéolithe échangée au fer.

Comme évoqué au paragraphe 4.2.2, nos premières investigations menées avec la seule sonde à NOx suggéraient la présence d'ammoniac en forte concentration en sortie du catalyseur à base d'argent alimenté en éthanol par la micro-pompe. Nous avons sélectionné pour des essais au banc moteur un catalyseur de type zéolithe échangée au fer et l'avons placé en aval de celui à base d'argent¹⁵⁷.

Selon les conditions de fonctionnement – température, VVH principalement -, le catalyseur zéolithique permet de traiter de 16 à 85 % des NOx résiduels issus du catalyseur de SCR par l'éthanol. Alors que le seul catalyseur à base d'argent permettait de convertir, pour les sept conditions de fonctionnement moteur étudiées, de 33 à 80 % des NOx, l'adjonction du catalyseur zéolithique permet à l'efficacité de réduction des NOx pour le système complet d'atteindre 59 à 98 %. Les HC résiduels sont quant à eux réduits de façon proportionnelle aux gains de réduction des NOx constatés.

Toutefois, l'estimation de la concentration d'ammoniac en sortie du second catalyseur, déduite de l'interférence connue de la sonde à NOx, demeurerait étonnamment à un niveau très proche de celui estimé en sortie du premier catalyseur, suggérant une analyse erronée de la présence d'ammoniac ou de son rôle. De nouvelles expérimentations ont alors été entreprises, avec cette fois la mesure par FTIR des concentrations d'espèces chimiques potentiellement mises en jeu dans le processus catalytique¹⁵². Dans l'exemple déjà décrit en Figure 4-9, mais également pour d'autres points de fonctionnement moteur (Tableau 4-1), d'assez faibles concentrations d'ammoniac sont mesurées en aval du catalyseur de SCR par l'éthanol, ne dépassant pas 35 % de celles de NOx résiduels.

Un premier enseignement est l'inexactitude de l'estimation de la concentration en ammoniac ; les autres interférences que nous avons depuis identifiées seront décrites au paragraphe 5.5.

Tableau 4-1 : Efficacités et concentrations pour la Dual-SCR, rapport molaire HC/NOx optimal¹⁵²

	Point moteur	Sortie moteur		Catalyseur 5.66" x 6"		HC-SCR 5.66" x 6"			Dual-SCR 5.66" x 6"		
		NOx		T°	VVH	DeNOx HC-SCR		NH ₃ résiduel	DeNOx totale		NH ₃ résiduel
		tr.min ⁻¹ / Nm	ppm	g/h	°C	kh ⁻¹	%	g/h	ppm	%	g/h
1	2500 / 104	150	38	401	54	75	28	13	79	30	16
2	2500 / 139	225	69	408	61	68	47	16	79	55	22
3	2500 / 70	100	24	341	44	26	6	5	29	7	1
4	2500 / 209	500	230	409	95	53	122	28	60	138	16
5	1000 / 104	360	49	310	27	10	5	8	15	7	2
6	2000 / 139	250	61	376	50	63	38	15	73	44	12

Les performances de réduction des NOx du système dual-SCR complet comprenant le catalyseur de SCR par l'éthanol et le catalyseur de NH₃-SCR de type Fe-ZSM-5 placé en aval, pour le point de fonctionnement n°6 du Tableau 4-1 et un rapport molaire HC/NOx variable, sont reportées sur la Figure 4-10. Sur cette figure sont également reportées les concentrations de plusieurs composés chimiques mesurées en sortie du système dual-SCR. En comparant ces concentrations mesurées en sortie du catalyseur à base de zéolithe échangée au fer à celles relevées en sortie du catalyseur Ag/Al₂O₃ (cf. Figure 4-9), le catalyseur zéolithique apparaît oxyder partiellement l'acétaldéhyde en formaldéhyde et en monoxyde de carbone, tandis que les concentrations d'ammoniac restent quasiment inchangées. En conséquence, la réduction des NOx opérée par le catalyseur Fe-ZSM-5 ne saurait être attribuée au seul ammoniac.

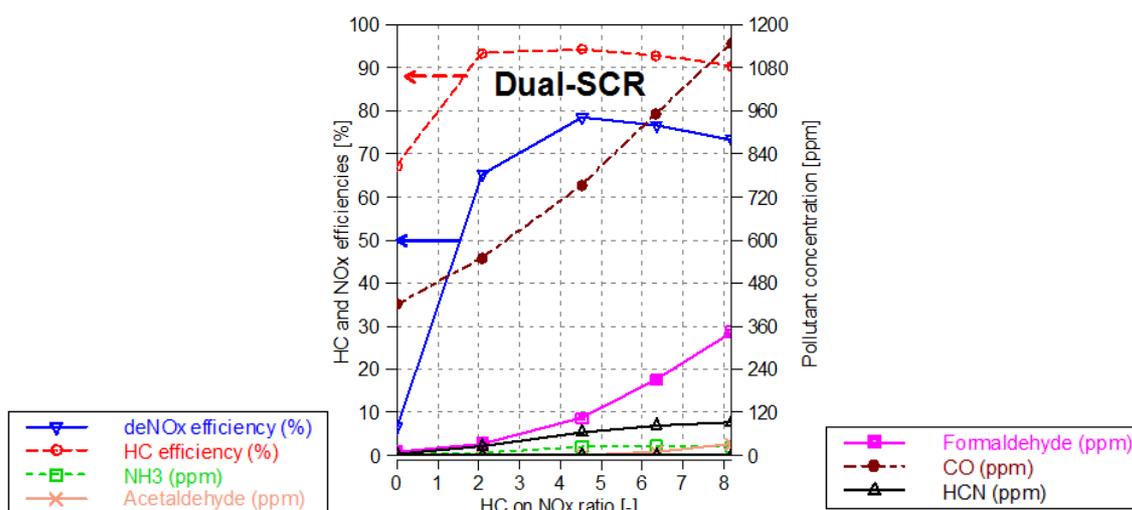


Figure 4-10 : Efficacités de conversion et concentrations en sortie du système Dual-SCR selon le rapport molaire HC/NOx, T = 408 °C, VVH = 60 000 h⁻¹, [NOx] sortie moteur = 225 ppm, concentrations des gaz en entrée du catalyseur zéolithe fer : cf. Figure 4-9

Il faut donc faire appel à un autre mécanisme. L'acétaldéhyde est un intermédiaire de réaction de la SCR par l'éthanol non seulement sur les catalyseurs à base d'argent, mais encore sur certaines zéolithes¹⁴⁶. Nous avons réalisé des tests complémentaires de SCR des NOx par l'acétaldéhyde avec un catalyseur de type Fe-ZSM-5 au BGS afin de mieux comprendre le rôle de ce type de catalyseur dans le système Dual-SCR.

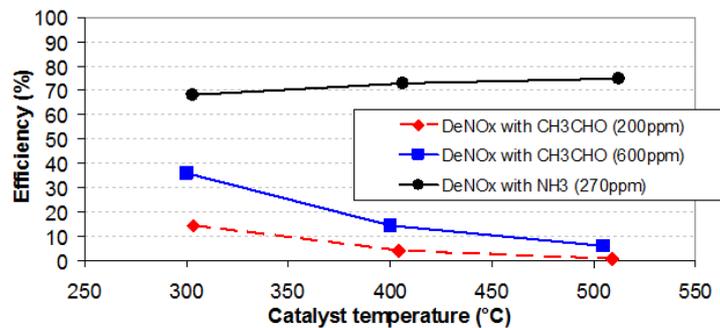


Figure 4-11 : Efficacités de réduction des NOx par SCR avec acétaldéhyde et ammoniac sur catalyseur Fe-ZSM-5 au BGS, O₂ 8 %, H₂O 10 %, NO 270 ppm, N₂ en complément¹⁵²

Sur la Figure 4-11 sont représentées les efficacités de conversion des NOx mesurées au BGS en fonction de la température dans trois cas : avec acétaldéhyde, à deux teneurs, et avec ammoniac. Les performances de réduction des NOx du catalyseur zéolithique avec l'ammoniac sont logiquement supérieures à celles obtenues avec l'acétaldéhyde. Cependant, la conversion permise par l'acétaldéhyde à la température de test d'environ 400 °C est cohérente avec le complément de réduction des NOx octroyé par ce catalyseur dans le système Dual-SCR (Figure 4-10).

4.3 Conclusions sur la SCR par les hydrocarbures et par l'éthanol

Nous avons tout d'abord montré le rôle que joue le DOC dans un processus de réduction du NO₂ en NO aux températures inférieures à celle d'amorçage des réactions d'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène. Nous avons également identifié et quantifié le stockage temporaire de NOx aux basses températures, aussi bien au banc de gaz synthétique qu'au banc d'essais moteur. Nos travaux ont aussi pointé le fait qu'à la température d'amorçage des réactions d'oxydation sur le DOC correspond l'activation d'une réaction de type SCR des NOx, mais dont la sélectivité vers N₂O est fortement marquée.

Nos travaux relatifs à l'analyse de l'application sur moteur de la HC-SCR ont permis de mettre en lumière la limitation due à l'introduction discontinue des réducteurs par un injecteur. Nos mesures à haute résolution temporelle de la concentration d'hydrocarbures à l'entrée du catalyseur ont montré une grande amplitude de variation du rapport molaire HC/NOx entre

deux injections ; or l'efficacité de réduction des NOx par HC-SCR est très dépendante de ce rapport.

Notre contribution à la compréhension des réactions de SCR des NOx par l'éthanol a quant à elle porté sur l'identification et la quantification d'espèces chimiques intermédiaires issues des réactions du mécanisme principal ou de réactions parasites. La présence d'acétaldéhyde nous indique le probable sous-dimensionnement du catalyseur, tandis que celles de cyanure d'hydrogène, hautement toxique, et de formaldéhyde indiquent un défaut de sélectivité du catalyseur.

Enfin, l'interprétation de l'interférence du signal de sonde à NOx, attribuée initialement et à tort à l'ammoniac, nous a conduit à expérimenter l'association au catalyseur de SCR par l'éthanol d'un catalyseur de type NH₃-SCR. Nous avons montré que ce catalyseur permet un complément de réduction des NOx qui semble dû non à l'ammoniac mais plutôt à l'acétaldéhyde résiduel selon un mécanisme typique de HC-SCR.

Le chapitre 5 suivant développe nos travaux relatifs à cet autre type de SCR des NOx qui utilise l'ammoniac comme réducteur, à partir d'une solution aqueuse d'urée.

5 Le post-traitement des NOx des moteurs à mélange pauvre : la SCR par l'ammoniac

5.1 Introduction

La technologie de réduction catalytique sélective des NOx en milieu oxydant par l'ammoniac a d'abord été mise au point, au début des années 1960, pour le traitement des oxydes d'azote émis par les installations fixes telles que les industries de production d'acide nitrique¹⁵⁸.

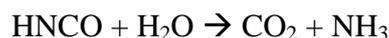
Pour opérer la réduction des NOx par l'ammoniac, plusieurs précurseurs sont envisageables, notamment urée en solution, solution d'ammoniac, carbamate d'ammonium¹⁵⁹.

Pour des raisons de sécurité d'utilisation, l'urée – de formule chimique $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - apparaît plus indiquée pour une application dans un véhicule que, par exemple, l'ammoniac anhydre ou aqueux. L'un des premiers articles¹⁶⁰ décrivant l'application de la SCR des NOx par l'ammoniac pour l'automobile date de 1990, et propose déjà d'utiliser l'urée comme agent réducteur. En Europe, la solution utilisée contient 32.5 % d'urée en masse et est connue depuis 2001 sous la désignation AdBlue™. Sa composition est précisément définie par la norme DIN 70070.

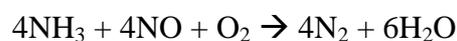
5.1.1 Généralités

Si la réaction des NOx avec l'ammoniac est principalement recherchée, on constate que l'urée peut s'avérer plus efficace en considérant le rôle que peut jouer l'acide isocyanique (HNCO) issu de sa thermolyse dans les processus de réduction¹⁶¹.

Les principales réactions qui gouvernent la chimie de la SCR par l'urée sont décrites ci-après¹⁶². L'urée injectée à l'échappement se décompose thermiquement en acide isocyanique et ammoniac ; l'acide isocyanique s'hydrolyse ensuite sur le catalyseur SCR en ammoniac et dioxyde de carbone :



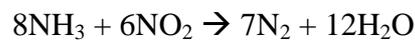
Deux réactions de SCR prédominent dans un catalyseur SCR. La réaction qui convertit le NO seul est appelée « standard SCR » :



La deuxième réaction, cinétiquement favorisée puisqu'elle est environ dix fois plus rapide que la réaction standard SCR, est nommée « fast SCR ». Elle convertit autant de NO que de NO₂ :



Dans les deux cas, la consommation de NH₃ est d'une mole par mole de NO_x. Quand les NO_x sont composés d'une part majoritaire de NO, les molécules de NO₂ sont toutes décomposées par la réaction fast SCR qui est plus rapide, en même temps que la quantité équivalente de NO. Les molécules de NO restant sont réduites par la réaction standard SCR. Mais en excès de NO₂, le NO₂ restant réagit avec l'ammoniac selon la troisième réaction de SCR dite « NO₂ SCR », plus lente que la standard SCR :



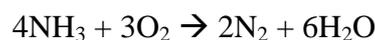
Au-delà des ces trois réactions principales, des réactions secondaires peuvent prendre place¹⁶³. La formation de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) a lieu à des températures inférieures à 200 °C :



En élevant ensuite la température, la décomposition thermique du nitrate d'ammonium peut former du N₂O, préférentiellement en l'absence d'eau dans le milieu réactif. On écrit alors la réaction globale qui peut avoir lieu à basse température pour un rapport NO₂/NO_x supérieur à 0.5 de la façon suivante :



Enfin, au-dessus de 400 °C environ, l'ammoniac est directement oxydé par l'oxygène selon la réaction d'oxydation catalytique sélective suivante :



L'introduction de la solution d'urée dans la ligne d'échappement est classiquement réalisée au moyen d'un injecteur de type basse pression, assisté ou non par de l'air comprimé. Cette injection, discontinue, est caractérisée par une masse injectée unitaire dont il s'agit de moduler la fréquence pour atteindre la masse à injecter souhaitée. Celle-ci doit dans la plupart des cas s'approcher de la masse nécessaire pour respecter la stœchiométrie de la réaction de fast SCR, c'est-à-dire un rapport équimolaire entre ammoniac et oxydes d'azote. Elle peut toutefois être inférieure ou supérieure à cette valeur selon le niveau courant de couverture en ammoniac du catalyseur SCR. Le rapport molaire entre ammoniac et oxydes d'azote est communément appelé *alpha*, et noté α , ou encore ANR pour Ammonia to NO_x Ratio ; c'est ce paramètre qui est utilisé dans les stratégies de commande de l'injection.

Les premières applications de la NH₃-SCR des NO_x commercialisées pour des sources mobiles ont été destinées au domaine des véhicules lourds, pour Euro IV en 2005. La SCR permettant de réduire un débit de NO_x important, il devenait possible de modifier les réglages du moteur afin de déplacer le compromis NO_x/particules vers plus d'émissions de NO_x au sortir de la chambre de combustion et de supprimer l'EGR. Ces choix ont eu également pour conséquence d'abaisser les consommations de carburant¹⁶⁴.

Les catalyseurs mis en œuvre étaient formulés à base d'oxydes métalliques, principalement oxyde de vanadium sur support d'oxyde de titane. En présence de SO₂ et d'oxygène, le support en oxyde de titane n'est que faiblement sulfaté, et encore de façon réversible, tandis que la sulfatation partielle de la surface de l'oxyde de vanadium, en accroissant son acidité, améliore l'activité du catalyseur à haute température¹⁶⁵. L'association de ces deux oxydes donne un catalyseur très actif pour hydrolyser l'acide isocyanique¹⁹¹. L'ajout d'oxyde de tungstène ou de molybdène (WO₃ ou MoO₃) améliore la stabilité thermique et l'activité du catalyseur¹⁶⁶.

Toutefois, ces oxydes mixtes ont peu à peu été remplacés dans un certain nombre d'applications par des catalyseurs zéolithiques. Dans le domaine des véhicules légers, où les premières sorties en série de systèmes SCR ne datent que de 2009, seules les zéolithes sont utilisées. Il existe deux raisons principales à ce choix. La première tient à l'exigence de tenue aux hautes températures rencontrées notamment lors des régénérations du filtre à particules. Il existe en effet un risque de volatilisation d'une partie des oxydes de vanadium aux températures supérieures à 600 °C environ, même s'il semble que la tenue thermique a été améliorée dernièrement¹⁶⁷. La seconde est liée aux capacités d'adsorption d'ammoniac des zéolithes, bien plus élevées que celles des oxydes¹⁶⁸, qui permettent une activité de réduction des NO_x aux basses températures, lorsque l'injection d'AdBlue n'est pas possible.

5.1.2 Leviers d'optimisation

Afin d'optimiser le processus de réduction catalytique des oxydes d'azote, plusieurs leviers doivent être actionnés.

Parmi les principaux, et sans que l'ordre de citation reflète un ordre de priorité, l'un concerne l'étape de décomposition thermique de l'urée en ammoniac et la distribution de ce dernier en entrée du catalyseur SCR. Pour cela, il convient d'agir au niveau de la définition de l'injecteur et de sa commande, ainsi que sur la géométrie de son implantation et plus globalement de la ligne d'échappement. Notre contribution à ce besoin d'optimisation procède d'une démarche originale qui est développée dans le paragraphe 5.2 suivant.

Un autre levier, traité au paragraphe 5.3, consiste à correctement dimensionner chaque composant du système catalytique de dépollution. Notre analyse a porté (i) sur le DOC, de façon à ce que les NO_x soient composés de NO et de NO₂ en quantités équivalentes pour favoriser la réaction fast SCR ; (ii) sur le catalyseur SCR, pour une réduction optimale sur le champ de sollicitation du moteur le plus large possible ; et (iii) sur le besoin de catalyseur d'oxydation (dit de « clean-up »), qui peut être placé en aval du catalyseur SCR afin d'oxyder l'éventuel excédent d'ammoniac.

Un dernier levier, qui sera abordé au paragraphe 5.4, est bien sûr la formulation du catalyseur SCR, afin d'améliorer l'activité et la sélectivité des réactions de réduction des NO_x et la durabilité des performances. Nos travaux sont basés sur l'analyse des capacités et dynamiques d'adsorption et de désorption de l'ammoniac, de l'activité et de la sélectivité (la formation de N₂O est abordée au paragraphe 5.3.3) de catalyseurs basés sur des zéolithes échangées avec des métaux de transition.

5.2 La visualisation de l'injection d'AdBlue

L'un des paramètres majeurs pour l'amélioration des performances de la SCR des NO_x par l'urée appliquée au fonctionnement des moteurs thermiques est l'extension de la plage d'opérabilité de la solution vers les basses températures, comprendre en dessous de 200 °C. Il s'agit non seulement de disposer d'un catalyseur présentant une activité significative à de telles températures, mais encore d'injecter l'AdBlue selon un spray finement divisé et n'impactant pas les parois de l'échappement pour permettre à l'urée de se décomposer et de se répartir uniformément dans le flux gazeux de manière à ce que la face d'entrée du catalyseur SCR soit alimentée de façon homogène en molécules d'ammoniac et d'acide isocyanique. Lorsque ces étapes sont mal maîtrisées, des dépôts peuvent se former dans la ligne d'échappement, pouvant dans les pires cas mener à son bouchage. Ces dépôts sont initialement composés d'urée et de biuret provenant de la condensation de deux molécules d'urée, mais leur composition évolue selon un processus de thermolyse en composés chimiques plus complexes, tels qu'acide cyanurique, ammélide, amméline et mélamine¹⁶⁹.

Il convient pour éviter cela d'optimiser la succession d'étapes que sont l'atomisation du jet en fines gouttelettes, la répartition spatiale de ces gouttelettes, leur vaporisation et enfin la thermolyse de l'urée. Nous décrivons dans ce qui suit une approche expérimentale originale que nous avons mise au point pour diagnostiquer ce processus et orienter les choix de composants et d'architecture des lignes d'échappement intégrant la SCR des NO_x par l'urée.

5.2.1 Techniques de mesure

Pour accéder aux informations relatives au spray d'AdBlue et à sa décomposition, les techniques basées sur le prélèvement et l'analyse d'échantillons gazeux localisés en différents endroits d'une même section de l'échappement sont des méthodes intrusives qui présentent l'inconvénient de modifier l'écoulement. Il n'est pas non plus possible de cette façon d'accéder aux phases liquides potentiellement présentes.

Dès 2008, nous avons initié des recherches visant à établir un diagnostic non intrusif basé sur la caractérisation optique du spray d'AdBlue en conditions réelles, directement à l'échappement. Dans ce but, un dispositif expérimental a été conçu, synthèse des savoir-faire en matière de visualisation de la combustion et de SCR des NOx. Nous avons travaillé deux approches, la première visant à caractériser la phase liquide du spray, la seconde cherchant à identifier la phase gazeuse issue de la vaporisation de l'AdBlue.

Le premier objectif peut être atteint au moyen soit de visualisation directe, soit d'ombroscopie (retro-éclairage), soit encore de diffusion au sens de la théorie de Mie selon laquelle un spray interceptant une source lumineuse diffuse la lumière dans toutes les directions (pour des gouttes sphériques). L'intensité diffusée est proportionnelle à la surface des gouttes.

Nous avons opté pour la diffusion de Mie qui présente l'avantage d'un bon rapport signal sur bruit. La source lumineuse est dans notre cas une simple lampe Xénon (*Storz – Nova300*) d'une puissance de 300 W. L'axe d'éclairage se situe à 90 degrés de l'axe de visualisation. Nous enregistrons l'information au moyen d'une caméra rapide pouvant acquérir jusqu'à dix mille images par seconde.

Le second objectif est plus délicat à atteindre. La fluorescence induite par laser (LIF) semble être une technique particulièrement adaptée pour des analyses non intrusives dans les conditions de température élevée rencontrées à l'échappement d'un moteur à combustion interne. Toutefois, la littérature ne fait pas mention de propriétés de fluorescence intrinsèques des molécules d'ammoniac et d'acide isocyanique. L'observation d'un signal de fluorescence doit d'abord passer par une photodissociation de la molécule. L'intensité du signal observé est très dépendante de l'énergie du laser¹⁷⁰. On relève qu'une excitation de la molécule d'ammoniac à la longueur d'onde 193 nm entraîne sa photodissociation dont un des produits, NH, présente une fluorescence à la longueur d'onde 336 nm¹⁷¹. Concernant l'acide isocyanique, sa photodissociation a été reportée après excitation entre 120 et 260 nm¹⁷². Toutefois, dans l'environnement de l'échappement, la photodissociation et la fluorescence de

plusieurs parmi les nombreuses espèces chimiques présentes peuvent être induites et interférer avec le signal recherché.

Une autre méthode pour opérer la LIF consiste à ajouter à l'Adblue un composé chimique traceur dont les propriétés de fluorescence doivent permettre de suivre les processus de mélange du spray avec les gaz d'échappement et de vaporisation des gouttelettes. Le choix du traceur nécessite de respecter un cahier des charges bien précis :

- le traceur doit avoir un point d'ébullition proche de celui du produit étudié afin de suivre ce produit tout au long des processus de mélange et de vaporisation,
- l'Adblue étant composé de deux tiers d'eau, le traceur doit être miscible dans l'eau,
- l'Adblue étant mélangé à des gaz contenant une forte proportion d'oxygène, l'absorption de la fluorescence du traceur par l'oxygène doit être faible,
- la température d'auto-inflammation du traceur doit être supérieure à la température maximum du milieu, afin d'éviter la perte de traceur et ainsi de signal de fluorescence ; nous nous fixons une limite à 300 °C pour nos travaux expérimentaux,
- la bande d'absorption du traceur doit être compatible avec la longueur d'onde d'excitation des lasers disponibles en interne pour nos expériences : 266 et 355 nm.

Parmi les molécules couramment utilisées comme traceur pour la LIF, seul le diacétyle, ou 2,3-butanedione, remplit tous ces critères. Notamment, il est soluble dans l'eau (200 g.l⁻¹), ses températures d'ébullition et d'auto-inflammation sont respectivement de 88 et 356 °C, et sa bande d'absorption est large, allant de 200 à 480 nm¹⁷³.

Pour enregistrer le signal de fluorescence, nous employons une caméra intensifiée synchronisée avec le pulse laser et couplée à un filtre passe-haut adapté à la bande d'émission du diacétyle, comprise entre 400 et 600 nm.

5.2.2 Dispositifs expérimentaux

Le premier montage expérimental que nous avons conçu est une structure métallique d'une soixantaine de centimètres de long dans laquelle s'écoulent les gaz d'échappement et qui comporte des accès optiques plans définissant une zone de visualisation parallélépipédique (Figure 5-1). Certes peu représentatif de tubulures d'échappement réelles de section circulaire, ce choix a notamment été dicté par le besoin de minimiser les réflexions lumineuses, ce qu'offrent des optiques planes.

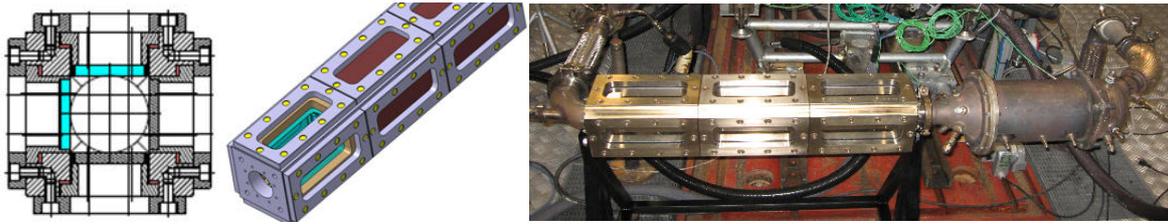


Figure 5-1 : Plan de coupe, numérisation et photo au banc moteur de la veine optique

Rapidement après nos premières expériences, une amélioration a été apportée à ce moyen qui a consisté à réaliser un traitement de surface de l'acier pour le colorer en noir mat – non représenté ici - de façon là encore à limiter les réflexions lumineuses parasites.

Les visualisations se font le long de l'écoulement dans trois séries de hublots en quartz, entre le point d'injection situé dans un coude avant la veine optique (à gauche sur la photo de la Figure 5-1) et le catalyseur (à droite sur la photo). La visualisation peut ainsi être effectuée à différentes distances du point d'injection, en déplaçant la source lumineuse et la caméra. De façon à limiter l'encrassement des hublots des deux zones ne servant pas pour la visualisation, des inserts cylindriques spécifiques ont été conçus qui de plus garantissent une meilleure représentativité de l'écoulement.

Enfin, qu'il s'agisse des caractérisations du spray par diffusion de Mie ou par LIF, l'absence de suies issues de la combustion est à rechercher afin d'optimiser le ratio entre le signal recueilli et le bruit de fond. Pour ce faire, un filtre à particules est inséré dans la ligne d'échappement, en amont du point d'injection de l'AdBlue.

La veine optique parallélépipédique présente en outre l'avantage de permettre de visualiser le développement du jet d'AdBlue dès le nez de l'injecteur, au moyen de pièces d'adaptation spécialement conçues pour être implantables en lieu et place d'un hublot en quartz, selon le schéma de la Figure 5-2. Dans ce cas, nous étudions le spray par ombroscopie ou par visualisation directe.

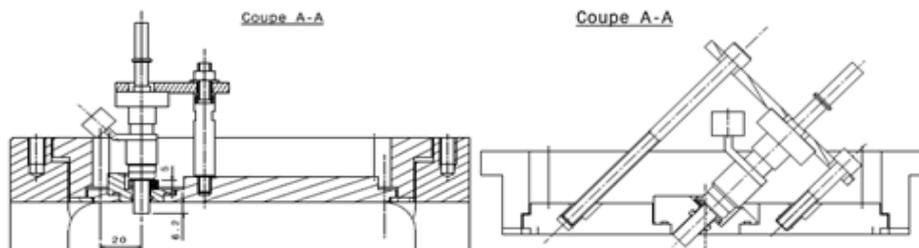


Figure 5-2 : Schémas de montage d'injecteur orienté à 90° et 45° par rapport au flux de gaz

Le second dispositif expérimental vise à qualifier la distribution de gouttelettes et de phase vapeur dans des plans perpendiculaires à l'axe d'écoulement des gaz. Pour ce faire, nous avons conçu un accès optique de collection du signal qui est parallèle à ces plans. Nous avons placé cet accès après un coude, comme montré sur la Figure 5-3 : la photo de gauche montre la partie transparente pour l'éclairage de la zone d'intérêt, celle du milieu le hublot de collecte et le coude d'évacuation des gaz, et la photo de droite l'ensemble installé au banc d'essais moteur. Notons qu'à partir de l'expérience acquise avec le premier montage, et afin de s'approcher d'une géométrie de ligne d'échappement réelle, nous avons réalisé un accès optique de forme cylindrique pour l'éclairage ou l'excitation par le laser.



Figure 5-3 : Photos des accès optiques pour mesure dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'écoulement, et photo de l'installation au banc moteur

5.2.3 Etude expérimentale

L'injecteur d'AdBlue de test est du type basse pression, fonctionnant à la pression de 5 bar, et dont l'injection unitaire a une durée de 3 ms. En mode standard d'utilisation, une fréquence d'activation variable permet de réaliser le débit d'AdBlue souhaité. Lors des expérimentations optiques, la fréquence est fixée à 1 Hz.

Préalablement à l'étude *in situ*, le jet d'injecteur est caractérisé en cellule chauffée à 160 °C, sans écoulement, avec de l'eau au lieu de l'AdBlue pour éviter d'encrasser la cellule de test avec les dépôts d'urée. La pénétration du jet est d'environ 50 mm au terme des 3 ms, et le diamètre de la base du cône formé par le jet est de l'ordre de 40 mm (Figure 5-4). Le diamètre du tube d'échappement qui sera utilisé pour les tests au banc d'essais moteur est de 60 mm.

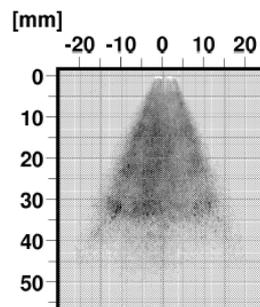


Figure 5-4 : Spray par ombroscopie en cellule statique, température 160 °C, pression d'injection 5 bar, durée d'injection 3 ms

Pour valider dans un premier temps la pertinence du diagnostic réalisable par diffusion de Mie, nous avons réalisé une étude paramétrique de l'orientation de l'injecteur. Les différentes configurations géométriques d'implantation de l'injecteur sont schématisées en Figure 5-5. L'impact de la présence ou non d'un mélangeur - dispositif fixe placé en aval de l'injecteur destiné à fractionner le jet, à favoriser l'évaporation sur une surface chaude et à apporter de la turbulence – est également évalué (Figure 5-5, photo).

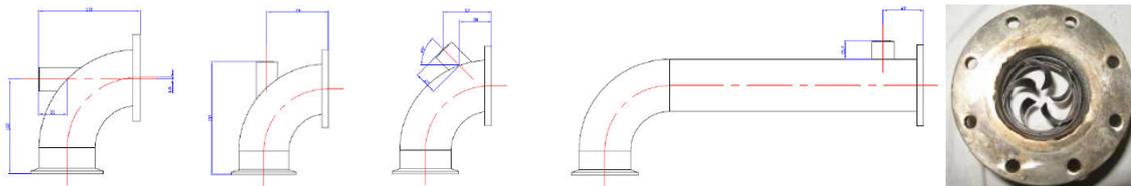


Figure 5-5 : Schémas d'implantation de l'injecteur à co-courant, à contre-courant, à 45° et à 90°, et photo d'un mélangeur

Des images collectant le signal de diffusion de Mie sont reportées sur la Figure 5-6. Les images de gauche sont prises près de l'injecteur, et celles de droite près du catalyseur. Les images du bas sont obtenues avec un mélangeur dans la ligne d'échappement entre l'injecteur et la zone de visualisation, celles du bas sans. On observe une intensité du signal de diffusion de Mie moindre en présence de mélangeur, que ce soit près ou loin de l'injecteur. Nous interprétons ces résultats comme la nette diminution du nombre de gouttes d'AdBlue dans le cas avec mélangeur. Sa présence s'avère donc bénéfique pour la vaporisation du spray.

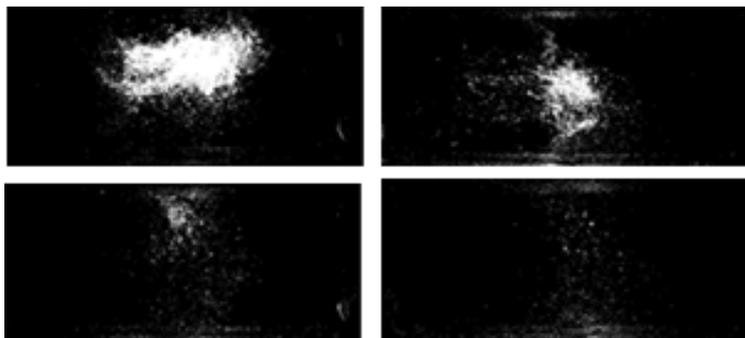


Figure 5-6 : Signal de diffusion de Mie, en haut sans mélangeur, en bas avec mélangeur ; à gauche près de l'injecteur, à droite près du catalyseur ; température des gaz 160 °C, débit massique échappement : 36 kg.h⁻¹, pression d'injection : 8 bar

Au moyen de la même technique, nous avons ensuite montré que l'orientation de l'injecteur a également un impact prononcé sur la vaporisation du spray. L'implantation de l'injecteur à contre-courant, schématisée en Figure 5-5, réduit fortement la concentration de gouttes. Dans ce cas précis, la présence ou non d'un mélangeur ne modifie pas l'observation. Cet effet est

attribué à la distance parcourue par les gouttes et à leur temps de résidence, tous deux supérieurs avec une implantation à contre-courant qu'avec les autres orientations de l'injecteur. Mais après quelques heures de fonctionnement, on constate qu'un dépôt s'est formé dans la tubulure d'échappement (Figure 5-7, photo de gauche). Cette géométrie ne saurait être retenue pour cette raison, et n'a été ici testée qu'afin d'estimer la sensibilité du diagnostic dans un cas très favorable pour la vaporisation. Notons de plus que l'implantation à contre-courant est également susceptible de favoriser l'encrassement du nez de l'injecteur dans une application réelle où des suies seraient présentes.

L'implantation de l'injecteur à 90° (Figure 5-5, quatrième schéma) mène également à des dépôts dans la ligne¹⁷⁴.



Figure 5-7 : Photos de dépôts, injecteur placé à contre-courant (gauche) et à 90° (droite)

L'analyse par LIF avec cette géométrie de veine optique apporte peu d'informations supplémentaires. Toutefois, nos expérimentations ont permis de valider la technique et notre choix d'additivation de 10 % de diacétyle qui offre un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Les investigations concernant la phase vapeur par LIF ont été principalement menées avec l'accès optique cylindrique montré en Figure 5-3. Le laser et la caméra intensifiée sont déclenchés à différents laps de temps après le début de l'injection, afin de capter l'ensemble du développement du spray. Les images enregistrées sont ensuite post-traitées de façon à distinguer le signal de fluorescence du bruit de fond : lorsque le signal est supérieur à deux fois le bruit de fond, il est attribué au signal de fluorescence ; lorsque le signal ponctuel est supérieur à vingt fois le signal de bruit, il est attribué à la diffusion de Mie d'une particule liquide ou solide.

La Figure 5-8 montre les images réalisées ainsi dans le plan d'une nappe de lumière laser coupant perpendiculairement l'écoulement des gaz d'échappement contenant le spray. Ces trois images ont été obtenues à des température et débit de gaz d'échappement différents. La durée entre début de l'injection et déclenchement du laser est adaptée en raison des différences

de vitesse des gaz de ces trois essais. Les abscisses et ordonnées sont simplement des règles de repérage. Les zones bleues présentent peu de signal de fluorescence du diacétylène, contrairement aux zones jaunes. Les zones ponctuelles rouge sombre sont dues au signal de diffusion de Mie d'une gouttelette résiduelle. A noter que les échelles de couleur sont spécifiques à chaque image.

Les distributions de signal de fluorescence sont hétérogènes dans le cas à faible température des gaz (image de gauche) et dans celui à débit de gaz d'échappement élevé (image de droite). A l'inverse, le signal est mieux réparti dans le cas à faible débit de gaz d'échappement et température des gaz élevée (image centrale).

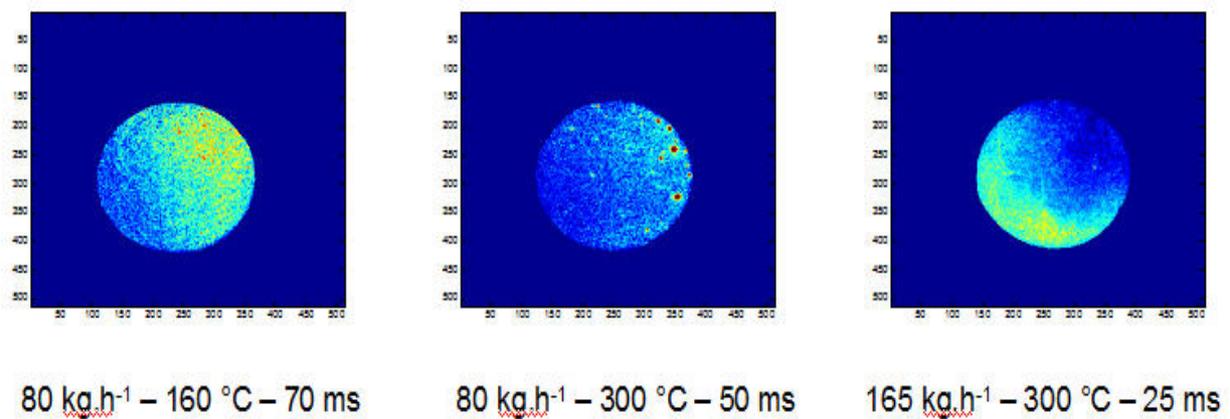


Figure 5-8 : Impact de la température et du débit volumique sur le signal de fluorescence

Nous observons de plus pour ce même point de fonctionnement (80 kg.h^{-1} et 300 °C) moins de signal de diffusion de Mie que pour les deux autres cas. Cela indique que la vaporisation est plus complète qu'à même température mais débit volumique double, ou qu'à même débit mais température moindre¹⁷⁵. En résumé, pour une position de l'injecteur donnée, les paramètres identifiés comme étant les principaux gouvernant la qualité de la vaporisation sont la température et le temps de séjour des gouttes.

La Figure 5-9 qualifie quant à elle l'implantation de l'injecteur à co-courant (série d'images du haut) en comparaison de celle à contre-courant (série d'images du bas). Quatre images par implantation sont montrées, réalisées à temps écoulé depuis le début d'injection croissant.

Nous montrons que la configuration à contre-courant réduit le nombre de gouttes, en comparaison avec la disposition à co-courant, et homogénéise la distribution du signal de fluorescence. Nous confirmons et complétons avec la technique de LIF le constat relatif à l'influence de l'orientation de l'injecteur fait plus haut avec la diffusion de Mie.

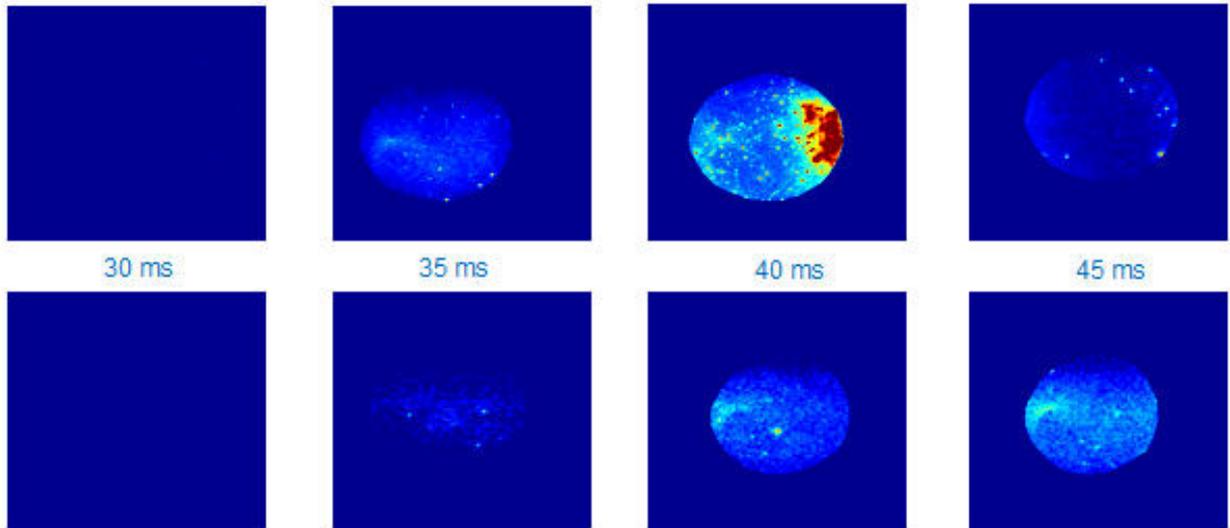


Figure 5-9 : Photos de signal de LIF, influence du sens de l'injection, à co-courant (en haut) et à contre-courant (en bas), débit échappement 155 kg.h^{-1} , température des gaz $280 \text{ }^\circ\text{C}$

De façon similaire, une configuration avec mélangeur (Figure 5-10, série d'images du haut) a été comparée à la même configuration sans mélangeur (Figure 5-10, série d'images du bas). Les zones de signal très intense attribué à la diffusion de Mie sont moins nombreuses dans le premier cas, ce qui corrobore le résultat obtenu avec la veine optique parallélépipédique.

Toutefois, la distribution du signal de fluorescence du diacétylène apparaît assez homogène, même en l'absence de mélangeur, et bien que l'injection soit de type co-courant. Cela est probablement dû au fait que la ligne d'échappement spécifiquement utilisée ici présente une distance entre injecteur et zone de visualisation d'environ un mètre, contre une vingtaine de centimètres seulement dans le cas des résultats discutés en Figure 5-9, permettant une distribution plus uniforme du traceur. Précisons qu'il ne convient pas de conclure au seul vu des fausses couleurs quant à la concentration de traceur entre les deux cas testés, en raison principalement de l'atténuation de signal pouvant résulter d'un encrassement des optiques.

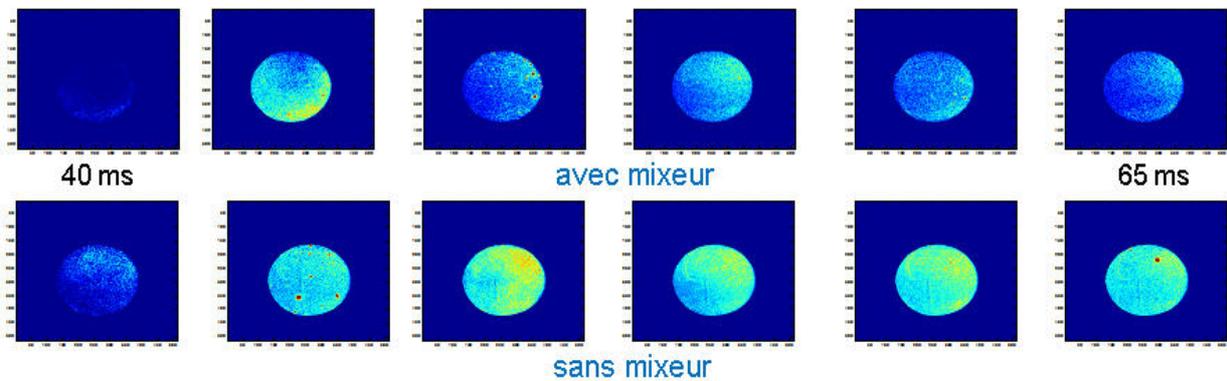


Figure 5-10 : Photos de signal de LIF, débit de gaz échappement 80 kg.h^{-1} , température des gaz $300 \text{ }^\circ\text{C}$, avec et sans mélangeur

Nos travaux de caractérisation optique apportent des informations appréciables mais qui demeurent jusqu'ici essentiellement qualitatives, et encore limitées à la tubulure d'échappement et non réalisées à l'entrée du catalyseur. Deux évolutions majeures sont en cours de préparation.

La première évolution concerne l'application du diagnostic sur un diamètre de 150 mm caractéristique d'un catalyseur pour automobile, afin d'accéder à la distribution au plus près de l'entrée du catalyseur. Cet objectif est en voie d'être atteint à l'automne 2013 dans le cadre d'un projet partenarial débuté en 2012.

La seconde évolution vise à définir un référentiel absolu de concentration afin de permettre la quantification de la distribution de concentrations déterminée par la LIF traceur. Pour cela, il convient de mettre au point le couplage de la LIF traceur avec une technique de mesure non-intrusive basée sur le principe d'absorption de la lumière par l'ammoniac. Cette technique d'extinction, opérée le long du chemin optique de la nappe laser créée pour la LIF, permettra de calibrer les champs bidimensionnels de concentration.

5.3 Le dimensionnement du système SCR

5.3.1 Véhicule industriel

Dès 2003, nous avons initié des travaux relatifs à l'application de la SCR des NOx à l'urée qui ont consisté à dimensionner une ligne d'échappement de moteur de poids lourd dans le but de préparer les normes Euro V de 2008¹³⁰. Les émissions spécifiques de NOx devaient passer de 5.0 g.kW⁻¹.h⁻¹ pour l'étape Euro III à 2.0 voire 1.0 g.kW⁻¹.h⁻¹ selon les scénarios envisagés alors, les niveaux définitifs requis pour Euro V n'étant pas connus au moment de l'étude.

Le moteur de 6.2 litres de cylindrée servant à l'étude, équipé d'EGR, observe les normes Euro III. Pour le besoin de l'étude, l'EGR peut être supprimé, par commande de la fermeture de la vanne d'EGR, afin de faire remonter les émissions de NOx en sortie moteur à un niveau Euro II (7.0 g.kW⁻¹.h⁻¹). Sept configurations de systèmes SCR ont été étudiées, composées :

- de catalyseurs d'oxydation de volume et charge en métaux nobles variables : 4.25 litres / 10 g.ft⁻³ (noté DOC 3") ; 4.25 litres / 75 g.ft⁻³ (noté DOC CRT) ; 8.50 litres / 40 g.ft⁻³ (noté DOC 6"),
- de catalyseurs SCR – de formulation gardée secrète par le partenaire de l'étude – constitués d'une ou plusieurs briques de volume unitaire de 4.25 (longueur 3") ou 8.50 litres (longueur 6") pouvant être assemblées avec des espacements variables,

- de catalyseur optionnel d'oxydation des excès d'ammoniac en aval du catalyseur SCR (encore appelé catalyseur de clean-up), d'un volume de 4.25 litres et dont la teneur en métaux nobles est de 2 g.ft^{-3} .

Les sept configurations testées et leur notation sont listées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Configurations de ligne d'échappement testées

Configuration	notation
DOC 3" + SCR 6"	« DOC 3" + SCR 8.5 l »
DOC 3" + SCR 12"	« + SCR 8.5 l »
DOC 3" + SCR 12" + clean-up	« + clean-up cat. »
SCR 6"	« - DOC 3" »
DOC CRT + SCR 12"	« DOC CRT »
DOC 6" + SCR 12"	« DOC 6" »
DOC 3" + SCR 3" + SCR 9"	« split SCR »

Notre étude a été menée sur cinq points de fonctionnement moteur issus du cycle d'homologation ESC (European Steady-state Cycle) qui en comporte treize (cf. Annexe I : Cycles d'homologation et niveaux d'émission). Un calcul basé sur les résultats obtenus avec ces cinq points a permis, en utilisant des pondérations adaptées, d'approcher fidèlement le résultat qui aurait été obtenu sur le cycle complet. On appelle ensuite ce cycle de cinq points « ESC réduit ». L'obtention des taux de réduction des NOx les plus élevés est recherchée, tout en veillant à n'émettre pas plus de 30 ppm d'ammoniac résiduel.

Pour chaque configuration de ligne d'échappement, les émissions spécifiques de NOx sur l'ESC réduit sont présentées sur la Figure 5-11 selon la consommation d'AdBlue exprimée en pourcent de celle de carburant.

Pour des réglages du moteur typés Euro III (triangles bleus) et par rapport à la configuration de référence « DOC 3" + SCR 8.5 l », le retrait du catalyseur d'oxydation (« -DOC 3" ») se traduit par une efficacité moindre du catalyseur SCR. En revanche, doubler le volume de catalyseur SCR (« + SCR 8.5 l ») permet d'accroître la quantité d'urée injectable sans atteindre le seuil d'émission d'ammoniac et de réduire les émissions de NOx à près de $1.1 \text{ g.kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La présence de catalyseur de clean-up (« + clean-up cat. ») permet d'injecter encore plus d'AdBlue et ainsi d'abaisser les émissions de NOx sous la barre de $1.0 \text{ g.kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$, sans dépasser le seuil d'émission d'ammoniac de 30 ppm. Cependant, la réduction supplémentaire de NOx permise est obtenue au prix d'une forte sur-injection d'AdBlue.

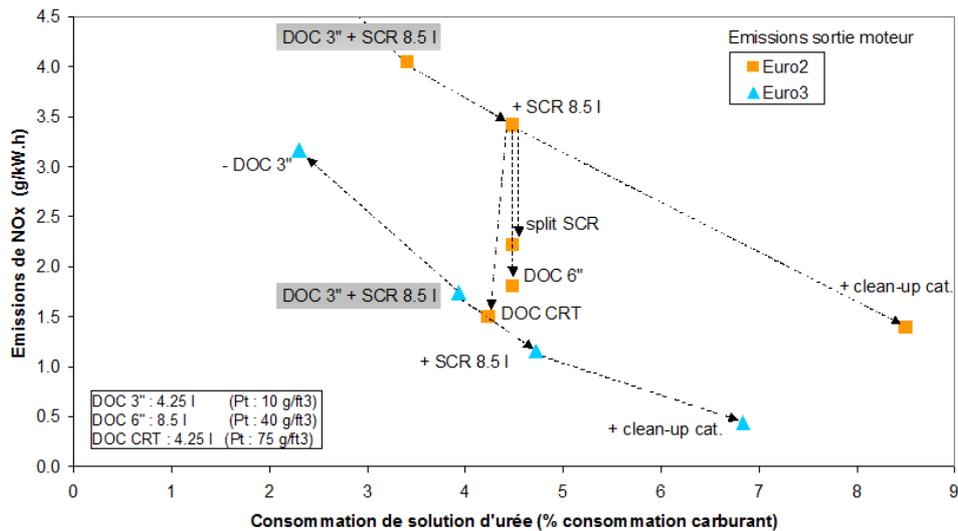


Figure 5-11 : Émissions de NOx sur l'ESC réduit selon la consommation de solution aqueuse d'urée et la configuration d'échappement¹³⁰

Avec les réglages typés Euro II (carrés orange), les tendances sont les mêmes, mais à des niveaux d'émission de NOx bien plus importants du fait des émissions plus élevées en sortie du moteur. Toutefois, on montre qu'il est possible d'approcher les performances obtenues avec les réglages du moteur Euro III soit en utilisant des catalyseurs d'oxydation plus performants (« DOC 6" » et « DOC CRT »), soit en séparant les catalyseurs SCR (« split SCR »), trois quarts du volume total de catalyseur SCR étant dans ce cas reculés à environ deux mètres du premier quart, au lieu d'une dizaine de centimètres.

Concernant les DOC, leurs performances d'oxydation du NO ont déjà été présentées en Figure 4-4. Le catalyseur le moins chargé en métaux précieux (DOC 3") génère un rapport NO₂/NOx insuffisant pour promouvoir la réaction de fast SCR. Au contraire, les deux autres DOC permettent un surcroît d'efficacité de la SCR des NOx de 60 %, abaissant les émissions de NOx au niveau obtenu en recourant à l'EGR. Toutefois, il est à noter que ces deux DOC contiennent une masse de métaux précieux 7.5 à 8 fois supérieure à celle du DOC 3".

L'approche « split SCR » consistant à espacer le premier des quatre catalyseurs SCR des trois suivants permet quant à elle d'augmenter de 40 % la conversion des NOx et ainsi d'approcher les résultats obtenus avec les DOC plus performants. Koebel et al.¹⁷⁶ avaient montré qu'à 440 °C, pour un temps de résidence de 90 ms entre le point d'injection et le catalyseur, la moitié de l'urée injectée n'était pas thermolysée. En entrée du catalyseur, on trouvait dans leur cas un mélange urée, acide isocyanique et ammoniac presque équimolaire. Dans notre cas, les gaz (dont la température est comprise entre 220 et 410 °C selon les points de fonctionnement testés) ont besoin de 30 à 70 ms environ pour parcourir les deux mètres de distance séparant

les deux volumes de catalyseur SCR. Il est probable que ces délais supplémentaires permettent à la réaction de thermolyse de l'urée d'être avancée voire complétée avec la configuration « split SCR ».

En conclusion, nous prouvons que le choix du catalyseur d'oxydation d'un système SCR peut jouer un rôle dans la réduction des émissions de NOx aussi important que l'emploi de l'EGR dont on sait par ailleurs qu'il est un facteur d'usure accélérée du moteur. En effet, à mêmes volume de catalyseur SCR et quantité d'AdBlue consommée, les émissions obtenues avec le moteur réglé Euro II et le DOC fortement chargé en métaux nobles sont comparables à celles obtenues avec le moteur réglé Euro III et le DOC peu chargé¹³⁰. Nos expériences suggèrent également l'importance des étapes de décomposition de l'urée par thermolyse et hydrolyse pour optimiser les performances de réduction des NOx.

5.3.2 Véhicule particulier

La SCR des NOx par l'urée ne manqua pas d'intéresser les acteurs du véhicule particulier pour la double possibilité qu'elle offre de satisfaire aux exigences normatives à venir et d'améliorer le rendement énergétique du groupe motopropulseur. Aussi avons nous en 2007 développé un projet avec un constructeur automobile, visant à dimensionner un tel système et à en analyser les potentialités et les limites.

Le catalyseur de notre étude, constitué de zéolithe ZSM-5 échangée au fer, se différencie de ceux habituellement utilisés dans le domaine des véhicules lourds, constitués d'oxydes de vanadium, de tungstène et de titane. Dans un premier temps, nous avons caractérisé les trois réactions principales de SCR décrites au paragraphe 5.1.1, l'adsorption de l'ammoniac et son oxydation par l'oxygène au banc de gaz synthétiques, afin d'acquérir une connaissance fine du fonctionnement du catalyseur. La carotte de catalyseur d'un pouce de diamètre et de deux pouces de longueur est testée à une VVH de 28 000 h⁻¹.

La zéolithe du catalyseur étudié permet l'adsorption de l'ammoniac. La masse adsorbée croît quand la température décroît : de 0.1 g.l⁻¹ à 450 °C, elle atteint 1.4 g.l⁻¹ à 250 °C et 1.8 g.l⁻¹ à 150 °C (valeurs mesurées en l'absence d'oxygène). Cette capacité à stocker l'ammoniac sera exploitée dans les stratégies de commande de l'injection d'urée. En effet, il conviendra de maintenir la masse d'ammoniac adsorbée à un niveau suffisant pour permettre de réduire les NOx aux températures de gaz d'échappement trop basses pour que l'AdBlue puisse être injecté et décomposé. Mais il conviendra également de veiller à maintenir cette masse à un niveau suffisamment faible de façon à ce que, en cas d'élévation rapide de la température des gaz

suite à une montée de la charge du moteur par exemple, de l'ammoniac ne soit pas désorbé et émis. Ces principes sont schématisés dans la Figure 5-12 où figurent une courbe noire représentant la capacité d'adsorption d'ammoniac maximale du catalyseur en fonction de la température et deux exemples de position courante de la masse d'ammoniac stockée dans le catalyseur (étoiles) et de leurs effets potentiels.

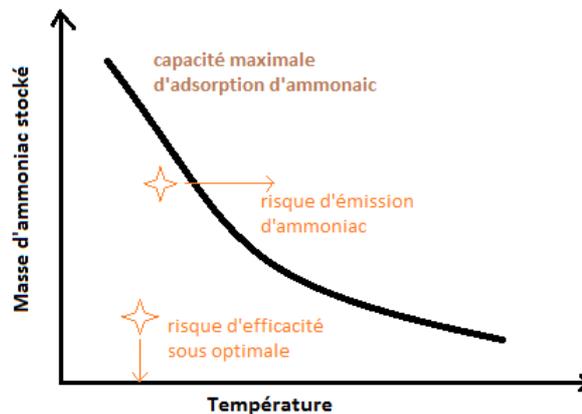


Figure 5-12 : Représentation schématique de la capacité d'adsorption d'ammoniac d'un catalyseur SCR à base de zéolithe

Nous observons sur la Figure 5-13 qu'avec le catalyseur de l'étude, la réaction de fast SCR (courbe bleue) réduit 60 % des NO_x dès 160 °C et la totalité des NO_x à partir de 200 °C, tandis que les réactions de standard SCR (courbe rouge) et de NO₂ SCR (courbe verte) ne sont pleinement actives qu'à respectivement 280 et 310 °C. Lorsque NO₂ est le composant majoritaire des NO_x, dans les conditions de NO₂ SCR, une partie des NO_x semble réduite à basse température : il s'agit en fait de formation de nitrate d'ammonium. NH₄NO₃ est formé en dessous de 200 °C et se décompose lors de la montée en température, en partie sous forme de N₂O, entre 240 et 350 °C. Enfin, à partir de 380 °C environ débute l'oxydation directe de l'ammoniac (courbe orange). Mais on remarque aussi et surtout que sur une plage de température de 260 à 400 °C, la conversion des NO_x est presque totale.

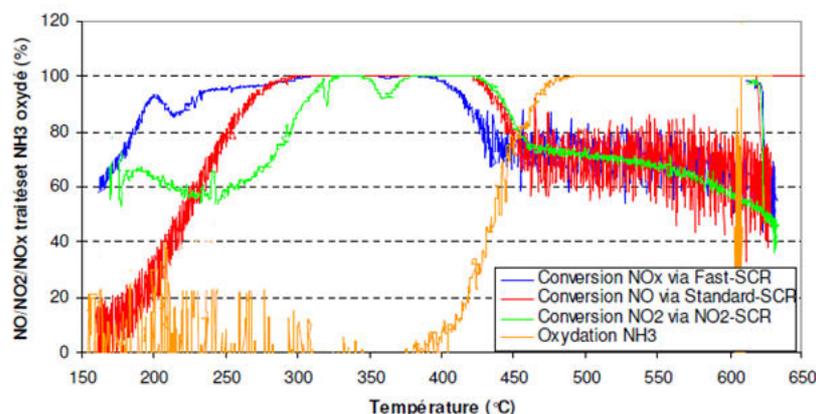


Figure 5-13 : Caractérisation des réactions de SCR de NO_x et d'oxydation de l'ammoniac

Dans un deuxième temps, nous avons poursuivi l'étude au banc d'essais moteur afin d'identifier les paramètres gouvernant la formation de l'ammoniac issu de la décomposition de l'urée injectée. Le taux de décomposition de l'AdBlue en ammoniac a été estimé au moyen de l'analyse par spectrométrie d'absorption UV traitée par transformée de Fourier d'un échantillon de gaz prélevé en amont du catalyseur SCR.

Le paramètre le plus influent est la température des gaz : à iso-débit massique de gaz d'échappement, augmenter la température des gaz de 300 à 400 °C a un effet favorable sur la décomposition en ammoniac, alors que le débit volumique de gaz d'échappement est augmenté et le temps de séjour de l'urée est réduit.

Cependant, et comme déjà mentionné au paragraphe 5.3.1, pour une température des gaz fixée, la durée disponible entre injection et entrée dans le catalyseur est aussi un facteur important. Nous vérifions ici aussi que l'accroissement du débit volumique de gaz d'échappement, en réduisant le temps de séjour de l'urée dans les gaz avant d'atteindre le catalyseur, diminue la quantité d'ammoniac libérée par le processus de thermolyse de l'urée¹⁷⁷. Il peut être difficile de disposer sur la ligne d'échappement d'un véhicule de la distance nécessaire au complet achèvement du processus de thermolyse de l'urée ; c'est le cas de l'application étudiée. Ainsi pour une température des gaz de 290 °C et un débit volumique de gaz d'échappement d'environ 140 m³.h⁻¹, 56 % seulement de l'ammoniac potentiellement libérable par thermolyse de l'urée injectée est effectivement libéré, pour une injection de 7 mg.s⁻¹ d'AdBlue. Or nous avons vu lors des essais au BGS que le catalyseur SCR offre une conversion intéressante dès 160 °C. Mieux décomposer l'urée à ces températures signifie dépolluer le moteur plus précocement après son démarrage. Un artifice nommé mélangeur peut agir dans ce but : il consiste à la fois à apporter de la turbulence dans le flux d'échappement mais aussi à servir de zone chaude d'impaction pour le spray d'AdBlue.

Notre étude s'est poursuivie avec plusieurs géométries de mélangeur. Nous montrons clairement un gain d'efficacité de réduction des NOx aux basses températures, caractéristiques des phases de roulage urbain du cycle d'homologation NEDC. Un autre critère technique de choix d'un mélangeur est la contre-pression qu'il génère, qui doit rester faible pour ne pas nuire au rendement du moteur. Pour un débit et une température de gaz élevés, les trois géométries évaluées génèrent respectivement 5, 8 et 27 mbar de perte de charge supplémentaire. Une amélioration de la décomposition en ammoniac est observée, sans qu'il soit toutefois possible de dresser une hiérarchie dans les performances des trois géométries. Le mélangeur le plus perméable est de ce fait retenu pour la suite de l'étude.

Le choix de volume de catalyseur SCR a été effectué sur le cycle NEDC dit « chaud » car démarré après un pré-conditionnement – injection d'AdBlue à $\alpha = 3$ sur trois EUDC (cf. Annexe I : Cycles d'homologation et niveaux d'émission) - visant à saturer d'ammoniac le catalyseur SCR préalablement au test. Il apparaît que 2.5 litres de catalyseur (6" de long) ne permettent pas de suffisamment traiter les NOx des points de fonctionnement moteur à basse température des cycles ECE, quand l'injection d'AdBlue n'est pas permise, en raison d'une capacité de stockage d'ammoniac insuffisante, ni ceux des points les plus chargés, à fort débit massique de NOx, typiquement lors de l'EUDC. Augmenter le volume de catalyseur SCR à 3.3 litres remédie à ces problèmes, l'élever au-delà, à 4.1 litres, n'apporte pas de gain supplémentaire (Figure 5-14). Notons que les efficacités importantes obtenues sont assorties d'émissions importantes d'ammoniac pendant ces tests.

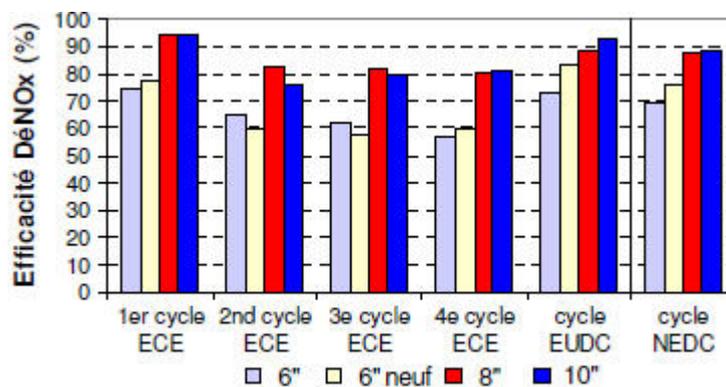


Figure 5-14 : Efficacité de réduction des NOx selon le volume du catalyseur SCR pour chaque séquence du cycle NEDC « chaud » et pour le cycle complet

Enfin, nos expérimentations menées avec le catalyseur de clean-up ont révélé sa propension à oxyder l'ammoniac non en azote mais en NOx. Il n'a en conséquence pas été retenu. La ligne d'échappement mise au point comporte donc un DOC de série Euro 4, un injecteur d'AdBlue de Continental, un mélangeur en tout point semblable à celui présenté en Figure 5-5, un catalyseur de SCR composé de zéolithe ZSM-5 échangée au fer et de volume 3.3 litres.

Après un pré-conditionnement modéré - injection d'AdBlue à $\alpha = 1.5$ sur un NEDC - visant à adsorber de l'ammoniac sur le catalyseur préalablement au test, et en utilisant une stratégie de commande simple de l'injection, 58 % des NOx émis par le moteur Euro 4 sont réduits sur cycle NEDC « chaud », soit environ 130 mg.km^{-1} . Les émissions résiduelles de NOx s'établissent à 95 mg.km^{-1} , niveau très proche de ce qu'exige Euro 6 (80 mg.km^{-1}), et les émissions d'ammoniac sont contenues à 38 ppm en pic.

Nos travaux ont également permis d'appréhender les mécanismes complexes d'adsorption de l'ammoniac sur un catalyseur à base de zéolithe échangée au fer sous différentes formes et/ou en différents sites¹⁷⁸. Au banc moteur, nous avons en effet constaté à basse température des évolutions particulières de l'efficacité de conversion des oxydes d'azote dépendant des rapports molaires NO_2/NO_x et NH_3/NO_x . La conversion a tout d'abord été étudiée pour un mélange équimolaire de monoxyde et de dioxyde d'azote et quatre valeurs de α prises entre 0.5 et 1.2. L'efficacité maximale de conversion dépend de α , tandis que le temps mis pour l'atteindre est semblable dans les quatre cas. Quand l'injection d'Adblue est stoppée, l'ammoniac adsorbé dans le catalyseur est progressivement utilisé pour réduire les NO_x , vraisemblablement selon l'axe longitudinal du catalyseur, induisant une chute du taux de conversion, d'abord lente, s'accéléralent ensuite quand il ne reste presque plus d'ammoniac stocké (Figure 5-15, à gauche). Ce phénomène peut être représenté par un modèle de catalyseur à une dimension et un seul type de site de stockage de l'ammoniac. En revanche, les tests menés ensuite avec un rapport molaire NO_2/NO_x très faible - 0.02 - révèlent une évolution de la conversion des NO_x qui ne peut être expliquée par le modèle décrit précédemment. Les valeurs élevées de α mènent alors à une efficacité qui passe par un maximum, rapidement atteint, avant de décroître lentement (Figure 5-15, à droite). Ce phénomène de compétition peut être décrit en considérant par exemple l'existence de deux formes différentes pour l'adsorption de l'ammoniac, l'une permettant à l'ammoniac d'être disponible pour la réduction des NO_x , l'autre stockée sous une forme ou en un site qui ne permet pas la réduction de NO_x à iso-température.

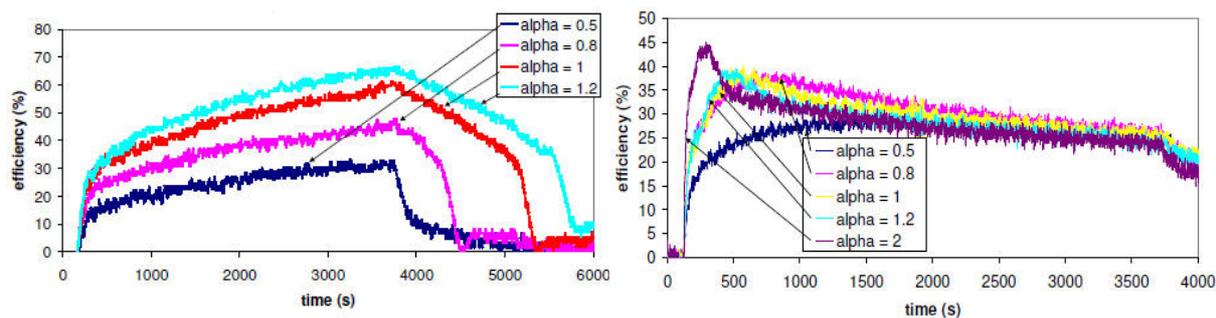


Figure 5-15 : Efficacités de conversion des NO_x selon α , (gauche) $T = 213 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0.49$, $Q_{\text{éch}} 34 \text{ kg.h}^{-1}$, (droite) $T = 228 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NO}_2/\text{NO}_x = 0.02$, $Q_{\text{éch}} = 224 \text{ kg.h}^{-1}$

Ce type de comportement a depuis été analysé en détail par les équipes du LCCP (Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes) du Politecnico di Milano¹⁷⁹. Leurs chercheurs ont identifié et modélisé un mécanisme d'inhibition de la réaction de standard SCR sur une zéolithe échangée au fer, en prenant en compte deux sites catalytiques distincts, l'un acide lié

à la structure de la zéolithe pour le stockage de l'ammoniac, l'autre de type redox, possiblement associé au fer, pour l'adsorption et la réaction du monoxyde d'azote et de l'oxygène.

L'ensemble de nos travaux décrits précédemment ont notamment permis de renseigner un premier niveau de modèle de SCR qui fut utilisé à des fins de simulation visant à jauger de la pertinence de l'application de cette technique de réduction des NO_x au domaine des moteurs à allumage commandé fonctionnant en mélange pauvre^{180, 181}. Ces simulations ont montré qu'avec ces moteurs fortement émetteurs de NO_x, la consommation d'AdBlue serait deux fois supérieure au cas Diesel - ce qui représenterait un coût et l'emport d'un volume élevé pour assurer l'autonomie du véhicule -, alors que le gain en termes d'économie de carburant serait de seulement 3 à 5 % par rapport aux moteurs stœchiométriques, selon les cas étudiés. L'application de la SCR par l'urée à ce type de motorisation requiert donc une limitation des émissions de NO_x issus de la combustion pour limiter la consommation d'AdBlue et l'augmentation significative des gains en consommation de carburant pour justifier le surcoût de la fonction SCR.

Les enseignements de ces travaux ont ensuite ouvert la voie à des recherches plus approfondies sur les comportements d'autres types de catalyseurs SCR. Ce point sera développé aux paragraphes 5.4 et 7.2.2.1.

5.3.3 Les émissions indésirables

5.3.3.1 Les nitro-HAP

Il est nécessaire lors du développement de nouvelles techniques de dépollution de regarder les possibles effets non désirés en résultant. Nous avons ainsi porté une attention particulière aux émissions résiduelles d'ammoniac et d'oxyde nitreux issues de la mise en œuvre de la dépollution par SCR à l'urée, ainsi qu'à celles de composés aux propriétés extrêmement mutagènes, les nitro-HAP. La méthodologie utilisée pour détecter ces nitro-HAP est issue des travaux de Delhomme et al.¹⁸², et suit les étapes suivantes : (i) prélèvement d'un échantillon d'aérosol échappement dilué puis filtré de façon à collecter les suies sur un support en fibre de verre téflonée ; (ii) extraction de la fraction soluble organique adsorbée sur les particules au moyen d'un solvant, puis reconcentration de la phase liquide ; (iii) séparation par chromatographie liquide à haute performance puis réduction à 90 °C dans une colonne revêtue de platine sur alumine de façon à former des ammino-HAP, quantifiés ensuite par

détection de fluorescence. De façon à fiabiliser le résultat, trois prélèvements ont été réalisés pour chacun des deux points de fonctionnement choisis pour les températures échappement très différentes qu'ils génèrent.

Un seul nitro-HAP a été détecté, le 1-Nitropyrene. Nos résultats indiquent non seulement que la concentration est de l'ordre du ppm de la masse de partie soluble des particules, mais également que la SCR par l'urée a tendance à diminuer cette proportion. Elle passe ainsi de 1.3 à 0.8 ppm pour le point froid et de 1.5 à 0.5 ppm pour le point chaud. Une étude plus approfondie serait nécessaire afin de statuer sur la possible réduction des émissions de nitro-HAP par la SCR de NOx par l'urée que semble suggérer ce résultat. Nous nous contentons d'envisager l'apparente neutralité de cette technique de dépollution sur les émissions de nitro-HAP.

5.3.3.2 Le N₂O

La SCR des NOx par l'ammoniac, grâce aux hauts taux de conversion qu'elle permet, fait partie des technologies d'avenir. Cependant, certains points méritent une attention toute particulière, comme la possible émission d'oxyde nitreux (N₂O) dans certaines conditions. L'examen des publications scientifiques montre qu'une sélectivité pour le N₂O de l'ordre de 20 % peut être atteinte par certaines zéolithes échangées au cuivre¹⁸³, surtout quand les NOx contiennent une majorité de NO₂. En revanche, un catalyseur du type Fe-ZSM-5 produit beaucoup moins de N₂O tant que le rapport molaire NO₂/NOx reste inférieur ou égal à 0.5¹⁸⁴.

Nous avons pu mettre en évidence la sélectivité élevée pour le N₂O d'une zéolithe bêta échangée au cuivre au moyen d'essais réalisés avec un véhicule de développement. Ce véhicule est équipé d'un moteur Diesel de série modifié par nos soins du point de vue du système de combustion – injecteurs, pistons, rapport volumétrique de compression –, de la boucle d'air – EGR étendu à tout le champ moteur, échangeur prototype – et du contrôle de combustion, basé dorénavant sur une commande du taux de gaz brûlés résiduels.

Côté catalyse, le DOC Euro 5 initial, qui oxydait trop faiblement NO en NO₂ (courbe bleue, Figure 5-16), a été remplacé par un DOC Euro 4 bien plus actif (courbe rouge).

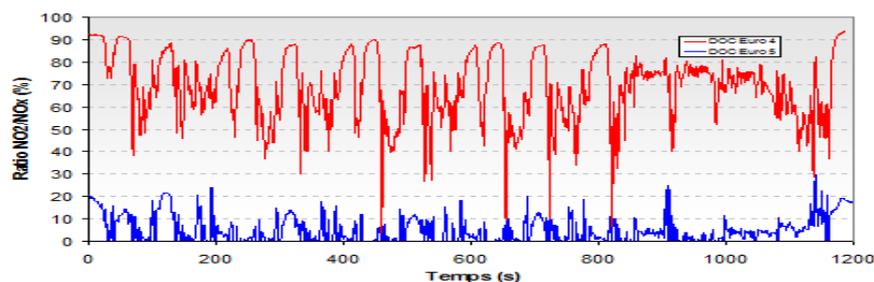


Figure 5-16 : Rapport molaire NO₂/NOx en sortie DOC Euro 4 et Euro 5, sur cycle NEDC

Le contrôle spécifique de la SCR des NOx est basé sur une gestion du taux de couverture en ammoniac du catalyseur. Au moyen de ce véhicule, des cycles de roulage sont exécutés au banc d'essais et différentes stratégies de commande de l'injection d'AdBlue sont testées et évaluées. La stratégie la plus aboutie permet une réduction d'environ 80 % des NOx émis lors d'un cycle NEDC dit chaud car démarré alors que la température des gaz d'échappement est proche de 200 °C (Figure 5-17).

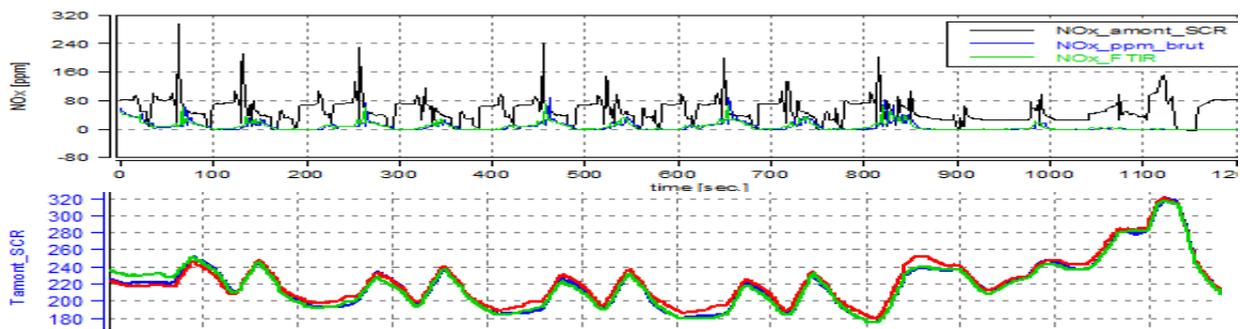


Figure 5-17 : Concentrations de NOx amont et aval SCR, température amont SCR sur NEDC

Sur le cycle illustré en Figure 5-18, les émissions de N₂O en sortie du catalyseur SCR (courbe rouge) apparaissent particulièrement importantes lors des 800 premières secondes du cycle, correspondant à des phases de roulage urbain¹⁸⁵.

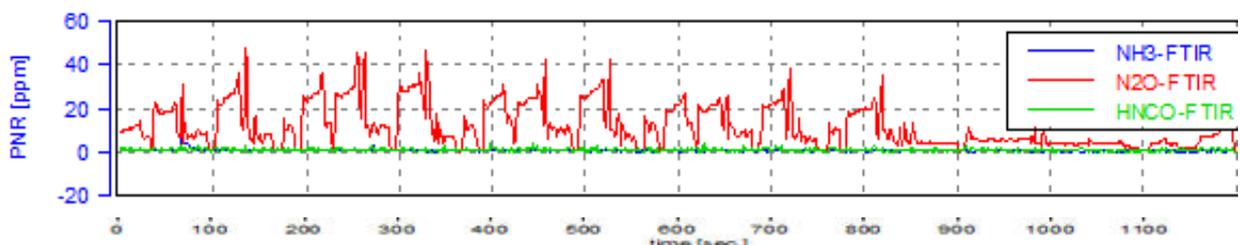


Figure 5-18 : Concentrations de N₂O, H₂CO et NH₃ en sortie SCR, sur cycle NEDC

Nos résultats obtenus avec un catalyseur à base de zéolithe Cu-béta en conditions réelles d'utilisation confirment ceux obtenus au banc de gaz synthétiques mentionnés plus haut, puisqu'ici ce sont environ 25 % des NOx convertis qui le sont en N₂O. Ils soulignent de plus le besoin pressant de disposer de formulations catalytiques pour la SCR des NOx par l'urée qui soient à la fois actives et sélectives en azote.

5.4 La formulation catalytique

Un autre axe d'amélioration des performances à basse température est celui d'une amélioration de la technologie de catalyseur. Les zéolithes échangées au cuivre offrent de manière générale une activité plus importante que leurs homologues échangées au fer à des températures inférieures à 200 °C et une dépendance moindre de leurs performances au rapport molaire NO_2/NO_x sortant du DOC¹⁸⁶. Nous avons évalué, avec notre véhicule de mise au point, des catalyseurs formulés à partir de zéolithes échangées avec deux métaux de transition : une zéolithe ZSM-5 échangée au fer et une zéolithe béta échangée au cuivre. La même stratégie d'injection d'AdBlue est utilisée dans les deux cas, et chaque catalyseur est exempt d'ammoniac au début du cycle NEDC de test.

La Figure 5-19 présente les émissions cumulées sur cycle NEDC de NO_x en sortie du moteur (en bleu) et en sortie des catalyseurs SCR (en rouge) ainsi que les émissions résiduelles de NH_3 (en vert). Le catalyseur Cu-béta (graphe de droite) réduit plus de NO_x que le catalyseur Fe-ZSM-5 (graphe de gauche) dès les basses températures de gaz du début de cycle, mais également en fin de cycle où les températures sont élevées.

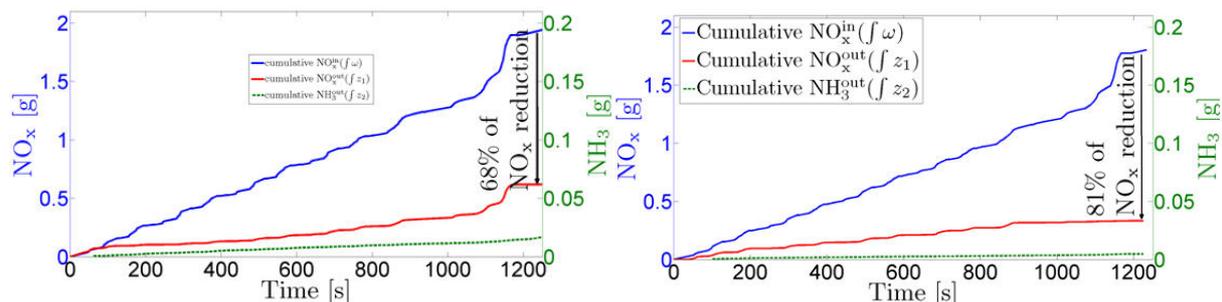


Figure 5-19 : Emissions cumulées sur le cycle NEDC de NO_x en sortie moteur et de NO_x et NH_3 en sortie SCR, avec catalyseurs zéolithe échangée fer (à gauche) et cuivre (à droite)¹⁸⁵

Les performances du catalyseur formulé à partir de zéolithe béta échangée au cuivre confirment l'intérêt du type de formulation que nous envisagions dès 2009. Nous avons alors promu un sujet de thèse visant à établir le lien entre le comportement de ce type de catalyseur – activité, sélectivité, impact du vieillissement et de l'empoisonnement chimique – et les propriétés physico-chimiques du matériau. Les recherches, effectivement initiées en 2010, sont toujours en cours de réalisation¹⁸³. Les premiers résultats indiquent que l'ammoniac s'adsorbe sur principalement deux types de sites acides, de Brønsted et de Lewis, les premiers correspondant à des protons compensateurs de charge situés près d'atomes d'aluminium, les seconds essentiellement à des ions cuivre en position d'échange. Après des traitements réducteurs et oxydants sévères, la proportion d'ammoniac stocké sur des espèces contenant

des atomes d'aluminium extra-réseau augmente, de même que les liaisons sur groupements silanols.

On observe par ailleurs qu'une grande concentration de NO_2 en phase gazeuse conduit à la formation et à l'accumulation de nitrate d'ammonium sur la surface du catalyseur à basse température, limitant d'abord puis bloquant finalement l'accès aux sites d'échange.

5.5 Conclusions relatives à la SCR des NO_x par l'ammoniac

Notre contribution à l'optimisation de l'étape de décomposition thermique de l'urée en ammoniac et de l'homogénéité de la distribution de ce dernier en entrée du catalyseur SCR a porté sur la mise au point d'outils de visualisation *in situ* des phases liquides et gazeuses issues de l'injection d'AdBlue. Les informations qualitatives que nous obtenons des techniques de LIF traceur et de diffusion de Mie permettent de sélectionner une configuration d'échappement assurant à la fois une bonne vaporisation des gouttelettes et une répartition homogène du réducteur.

Nous avons également contribué à réaliser le juste dimensionnement de systèmes de post-traitement intégrant la SCR pour les cibles assignées. Nos travaux ont une nouvelle fois souligné l'importance de l'étape d'hydrolyse de l'urée pour maximiser la réduction des NO_x sans avoir recours à des solutions coûteuses.

Nos travaux relatifs aux formulations catalytiques de catalyseurs SCR ont débuté par l'établissement de constat de performances d'activité et de sélectivité – formation de N_2O , notamment -, mais se poursuivent par des recherches plus poussées sur une compréhension plus détaillée de leur fonctionnement. Ce point est complété au chapitre 7 (§ 7.2.2.1) au sujet des perspectives pour de futures recherches visant à relier les propriétés physico-chimiques détaillées du matériau à ses performances catalytiques, pour différents niveaux de vieillissement thermique du catalyseur par exemple.

6 Contrôle et diagnostic des systèmes de réduction des NOx : la sonde à NOx

Les normes relatives au diagnostic embarqué à bord du véhicule (OBD, On-Board Diagnostic) exigent d'assurer le bon fonctionnement du système de post-traitement tout au long de la vie du véhicule et le respect de niveaux limites d'émissions. Les seuils OBD pour les NOx s'établissaient pour Euro 5, en 2009, à trois fois la valeur limite d'homologation (0.54 g.km^{-1} pour 0.18 g.km^{-1} à neuf). Pour Euro 6-1 en 2014, le facteur de détérioration tombe à 2.25 puis à 1.75 pour Euro 6-2 en 2017, ce qui implique, pour une homologation à 0.08 g.km^{-1} , des émissions à contenir d'abord à 0.18 puis à 0.14 g.km^{-1} .

Nous avons vu au chapitre 3 que le piège à NOx pouvait dans une certaine mesure être supervisé au moyen d'une sonde de richesse proportionnelle : l'information issue de cette sonde permet la détection de la fin de la réduction des NOx et, à température supérieure à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, l'estimation du niveau de sulfatation du piège. Ce moyen permet également de satisfaire aux critères d'OBD pour ce qui concerne les pièges à NOx.

Du fait d'un principe de fonctionnement différent, la SCR exige un autre moyen pour assurer le diagnostic de ses performances de réduction des NOx, quel que soit le type de réducteur utilisé. Une sonde spécifique sensible aux NOx, de type ampérométrique, a été mise au point au début des années 2000 par une coentreprise créée entre NGK et Continental¹⁸⁷, qui permet d'accéder à la connaissance de la concentration de NOx dans les gaz.

Nous en décrivons brièvement le principe de fonctionnement au paragraphe 6.1, avant de développer au paragraphe 6.2 la teneur de nos travaux visant à identifier de nouvelles sensibilités de cette sonde à certaines espèces chimiques. Nous proposons sur la base de nos résultats une méthode de diagnostic de la fonction de réduction des NOx assurée par un système SCR.

6.1 Principe de fonctionnement de la sonde et interférence de l'ammoniac

Très schématiquement, la mesure de la concentration de NOx par cette sonde, chauffée, suit trois étapes :

1. les espèces chimiques présentes dans les gaz d'échappement sont oxydées (si le mélange gazeux contient de l'oxygène), en entrée de sonde ;
2. les gaz entrent ensuite en contact, dans une première cavité, avec une pompe à oxygène. La teneur en oxygène est abaissée à quelques ppm, et NO_2 est réduit en NO ;

- les gaz diffusent enfin vers une seconde cavité où NO est dissocié et dont l'oxygène est pompé¹⁸⁸. La concentration d'oxydes d'azote est proportionnelle au nombre d'atomes d'oxygène détectés dans cette seconde cavité.

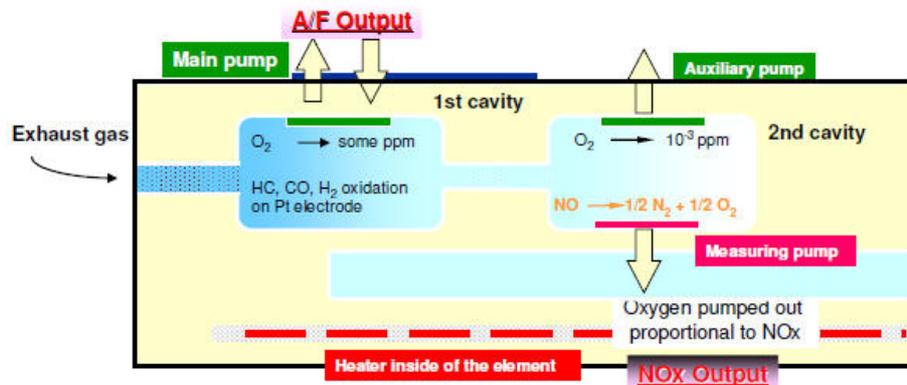


Figure 6-1 : Schéma de principe de la mesure par la sonde à NOx¹⁸⁹

Toutefois, l'ammoniac interfère avec les NOx dans le signal délivré par la sonde. Cette sensibilité croisée est assez bien documentée^{151, 153}. L'information de concentration de NOx issue du capteur dépend non seulement de la concentration réelle de NOx dans les gaz, mais encore de celle d'ammoniac et peut s'écrire comme suit :

$$C_{NOx\ sonde} = C_{NOx} + K_{NH_3} \cdot C_{NH_3}$$

avec K_{NH_3} théoriquement compris entre 0 et 2 selon que deux molécules d'ammoniac sont oxydées soit en une molécule de diazote, soit en une molécule de protoxyde d'azote, soit en deux molécules de monoxyde d'azote soit encore en deux molécules de dioxyde d'azote. Le coefficient K_{NH_3} peut prendre une valeur allant de 0.5 à 2 selon les conditions expérimentales pour certains auteurs¹⁵¹, tandis que d'autres l'estiment proche de 0.65¹⁹⁰.

Cette interférence peut être exploitée afin de détecter l'éventuelle présence d'ammoniac en aval du catalyseur SCR en comparant le signal de la sonde à une estimation des NOx obtenue par exemple au moyen d'un modèle numérique d'efficacité de conversion du catalyseur.

6.2 Mise en évidence de nouvelles interférences

Au paragraphe 4.2.2, nous avons comparé la mesure de la concentration de NOx d'une sonde à NOx à celle d'un analyseur basé sur le principe de la détection de la chimiluminescence (CLD), non biaisé par l'ammoniac, et en avons déduit la possible présence d'ammoniac. Nous avons par la suite infirmé cette hypothèse par la mesure par analyseur multi-gaz infrarouge

qui révélait une faible concentration d'ammoniac et la présence de composés chimiques tels que cyanure d'hydrogène, acétaldéhyde et formaldéhyde en concentration significative. Or l'examen des publications scientifiques et des brevets n'apportait pas d'éléments quant à la potentielle interférence de composés chimiques autres que l'ammoniac dans la détection des NOx par une sonde à NOx.

Afin d'identifier les potentiels interférents de la mesure de la sonde à NOx, nous avons élaboré un programme d'essais au BGS visant à exposer la sonde aux diverses espèces chimiques susceptibles d'être rencontrées dans les applications de type SCR qu'elle soient par l'éthanol ou par l'ammoniac, à savoir oxydes d'azote, ammoniac, éthanol, acétaldéhyde, formaldéhyde, cyanure d'hydrogène, et oxyde nitreux. Propane et propène ont également été ajoutés à la liste des gaz à tester. Seul l'acide isocyanique n'a pas pu être testé, sa production à partir d'acide cyanurique étant assez complexe¹⁹¹. La sonde est installée en sortie immédiate du four du BGS au moyen d'une pièce spécifique d'adaptation.

Nous confirmons tout d'abord les résultats de Walde et al.¹⁸⁹, à savoir la bonne précision de mesure de la concentration de NO et celle moins fidèle de la concentration de NO₂ sous-estimée de 15 à 20 % environ par la sonde.

Nous déterminons ensuite, avec l'étude de mélanges complexes comprenant oxygène, eau, azote, monoxyde et dioxyde d'azote, et bien sûr ammoniac, que la valeur du facteur K_{NH_3} s'établit à une moyenne de 0.67.

L'étude de l'influence des molécules hydrocarbonées révèle quant à elle une quasi insensibilité du signal de la sonde à leur présence, sauf dans des gaz totalement dépourvus d'oxygène où une réduction du NO par l'éthanol est possible.

L'étude d'espèces chimiques contenant de l'azote révèle également l'absence d'interférence du N₂O sur la mesure du NO, mais à l'inverse une forte sensibilité au cyanure d'hydrogène HCN¹⁹². Cette interférence a été identifiée au moyen de trois essais dans des mélanges de gaz simples ne contenant dans un cas que le complément d'azote, tandis que dans les deux autres cas environ 9 % d'oxygène étaient ajoutés. La sensibilité de la sonde au cyanure d'hydrogène semble alors proche de celle au monoxyde d'azote, même s'il faut considérer ce complément d'information avec précaution dans la mesure où les teneurs de HCN ne sont pas directement mesurées mais seulement estimées au moyen des informations fournies par les débitmètres massiques et le taux de dilution indiqué par un diluteur de gaz.

Nous avons réalisé deux études au banc d'essais moteur pour d'une part estimer l'interférence à l'acide isocyanique, non testée au BGS, et d'autre part pour vérifier en situation réelle les autres interférences. La première étude met en œuvre la SCR par l'urée avec un catalyseur à base de zéolithe échangée au cuivre, la seconde la SCR par l'éthanol avec un catalyseur à base d'argent dispersé sur alumine.

Dans le cas de la SCR des NO_x par l'urée, nous avons cherché à simuler une défaillance du système de façon à détecter de l'acide isocyanique en sortie du catalyseur SCR. Pour cela, nous avons sous-dimensionné le catalyseur à seulement 0.8 litre et avons appliqué un rapport molaire NH₃/NO_x nettement sur-stœchiométrique, fixé à 2. Le graphe de gauche de la Figure 6-2 présente les concentrations des espèces chimiques azotées mesurées pendant l'injection d'AdBlue. En amont de l'injecteur d'AdBlue et donc du catalyseur, un analyseur CLD mesure la concentration de NO_x (rouge), tandis qu'en sortie du catalyseur un analyseur multi-gaz infrarouge détecte NH₃ (vert), N₂O (violet), HNCO (orange) et NO_x (bleu). La mesure de la sonde à NO_x est tracée en rose. Nous observons que dans les conditions de test, 270 °C et un rapport molaire NO₂/NO_x de 0.5 favorisant la fast SCR, les performances de réduction des NO_x sont seulement d'environ 50 % avec ce catalyseur de faible volume, alors qu'elles devraient être supérieures à 80 % avec un catalyseur de volume adapté, d'environ 2.5 litres. Une autre conséquence de ce sous-dimensionnement est la détection de HNCO par l'analyseur FTIR en sortie du catalyseur SCR, en plus bien sûr d'ammoniac non converti. Le temps de séjour sur le catalyseur très réduit – VVH de 150 000 h⁻¹ – ne permet vraisemblablement pas l'hydrolyse de tout l'acide isocyanique. Le comportement du signal de la sonde à NO_x apparaît très différent de celui de la concentration de NO_x mesurée par l'analyseur FTIR, et semble influencé par la concentration d'ammoniac.

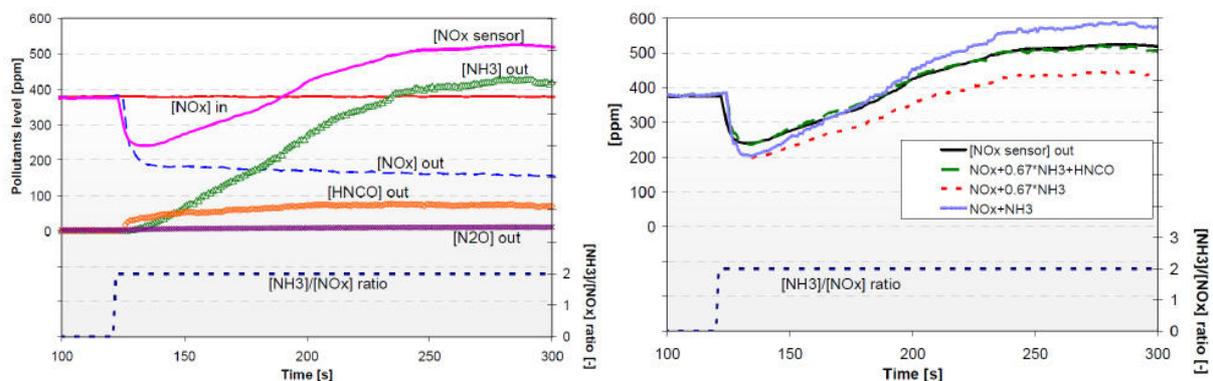


Figure 6-2 : Concentrations d'espèces chimiques azotées en entrée et sortie SCR par l'urée (gauche), reconstruction du signal de sonde prenant en compte les interférents NH₃ et HNCO (droite). Essai banc moteur, température entrée SCR 270 °C, NO₂/NO_x 0.5, VVH 150 000 h⁻¹

Toutefois, la prise en compte de la concentration d'ammoniac (trait bleu, graphe de droite, Figure 6-2), même en appliquant le coefficient d'interférence de 0.67 que nous avons identifié au BGS (pointillé orange), ne suffit pas à reproduire le signal de la sonde à NO_x (trait noir). Or, dès lors que la concentration d'acide isocyanique est considérée, en l'estimant interférer sur le signal au même titre que le NO, nous reconstruisons parfaitement le signal de la sonde (trait vert).

Acke et al.¹⁹³ ont montré qu'à haute température, proche de celle régnant dans la sonde estimée à 500 °C, en absence d'eau cependant, l'oxydation de HNCO était catalysée par le platine déposé sur l'alumine pour former majoritairement NO. Mais en présence d'eau, l'hydrolyse de l'acide isocyanique apparaît favorisée avec l'emploi de nombreuses sortes de catalyseurs : Chen et al.¹⁹⁴ montrent qu'en présence de 6 % d'eau et 4 % d'oxygène, l'alumine gamma convertit plus de 90 % du HNCO en NH₃ au-dessus de 200 °C ; de nombreuses autres études identifient le même type de comportement. Nous ne pouvons donc pas conclure catégoriquement quant aux raisons de l'interférence unitaire sur le signal de sonde à NO_x que nous avons identifiée pour l'acide isocyanique.

Dans le cas de la SCR des NO_x par l'éthanol, nous avons montré au paragraphe 4.2.2 que des taux de réduction des NO_x élevés sont permises à des températures supérieures à 300 °C, si toutefois le temps de séjour des gaz sur le catalyseur est suffisant. Avec un catalyseur à base d'argent dispersé sur alumine d'un volume de 2.5 litres, nous avons analysé par spectroscopie FTIR les composés chimiques azotés qui en sont issus.

Le graphe de gauche de la Figure 6-3 présente les concentrations des espèces chimiques azotées en fonction de la quantité d'éthanol injectée exprimée en termes de rapport molaire HC/NO_x. En amont de l'injection d'éthanol et donc du catalyseur, la concentration de NO_x est mesurée par une sonde à NO_x (rouge), tandis qu'en sortie, NH₃ (vert) et HCN (noir) sont détectés par un analyseur multi-gaz infrarouge, et les NO_x par un analyseur CLD (bleu). La mesure de la sonde à NO_x est tracée en rose.

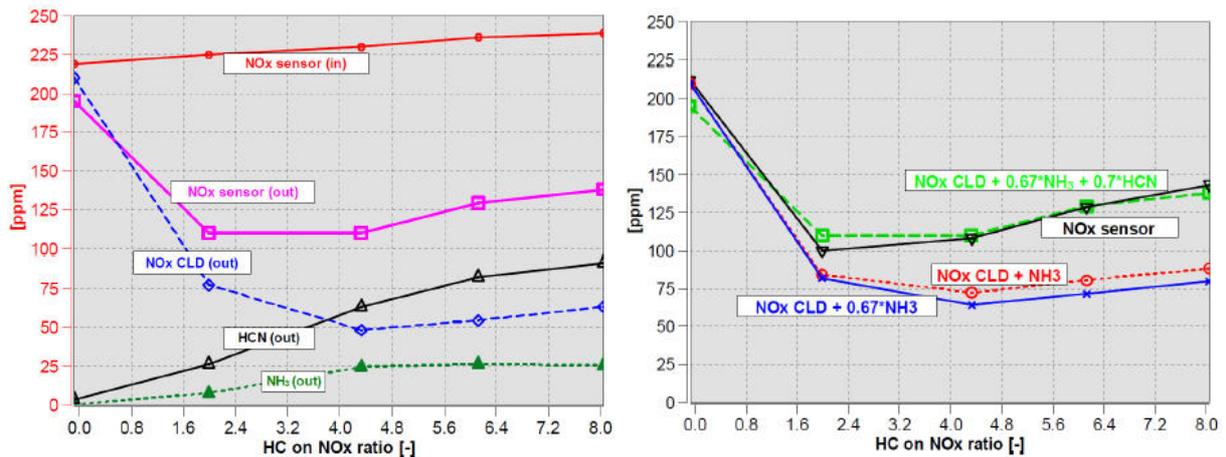


Figure 6-3 : Concentration en composés chimiques azotés mesurés par FTIR, CLD et sondes aux bornes du catalyseur éthanol-SCR (gauche), reconstruction du signal de sonde prenant en compte les interférents NH_3 et HCN (droite), Essai banc moteur, Température entrée SCR $408\text{ }^\circ\text{C}$, VVH $60\ 630\ \text{h}^{-1}$

Nous avons mis en évidence une concentration non négligeable de HCN puisque du même ordre que celle de NOx résiduels, pour le rapport molaire HC/NOx générant la réduction maximale de 75 % à une température des gaz de $400\text{ }^\circ\text{C}$ et une VVH de $60\ 000\ \text{h}^{-1}$.

Une nouvelle fois, le signal de la sonde à NOx évolue de façon très différente de la concentration de NOx mesurée par l'analyseur, à détection par chimiluminescence ici, et apparaît influencé non seulement par la concentration d'ammoniac mais encore par celle de cyanure d'hydrogène. En considérant seulement le facteur d'interférence pour l'ammoniac de 0.67 déjà établi (trait bleu, graphe de droite, Figure 6-3), il n'est pas possible de reproduire le signal de la sonde à NOx (trait noir). Il convient de plus de prendre en compte un autre facteur d'interférence, pour le cyanure d'hydrogène cette fois, que nous calculons à 0.7 (pointillé vert)¹⁹².

Les publications scientifiques afférentes à l'oxydation catalytique du cyanure d'hydrogène sont rares. Kröcher et al.¹⁹⁵ indiquent qu'aux hautes températures, en présence de O_2 , H_2O et de NOx, HCN semble oxydé sur le platine majoritairement en N_2O , et dans une moindre mesure en N_2 et NOx. Zhao et al.¹⁹⁶ montrent que, sur un catalyseur à base de 0.5 % de platine sur alumine, HCN en présence d'eau – seulement 3550 ppm - et d'oxygène est converti à $300\text{ }^\circ\text{C}$ majoritairement en N_2O et NO_2 , et plus faiblement en NO, tandis que NH_3 n'est pas formé ; toutefois, les parts de NO_2 et dans une moindre mesure de NO apparaissent croître avec la température, contrairement à celle de N_2O . Il semble raisonnable d'extrapoler cette tendance pour présager une prédominance du NO_2 aux plus hautes températures rencontrées dans la sonde. De ces deux études, il est permis d'accréditer l'hypothèse que le cyanure d'hydrogène serait en partie oxydé en NOx dans la sonde qui par suite en ferait la détection.

De ces travaux dont les résultats sont inédits, nous avons tout d'abord conçu un procédé de détection de la défaillance des systèmes de post-traitement de type urée-SCR et HC-SCR au moyen de la sonde à NOx et pour lequel nous avons demandé en juillet 2012 la délivrance d'un brevet¹⁹⁷. Sur la base de l'information fournie par la sonde à NOx, et en faisant l'hypothèse de la connaissance de la concentration réelle de NOx en amont du catalyseur SCR au moyen d'un modèle de conversion par le catalyseur par exemple, et de celle d'ammoniac également fournie par modèle ou encore par une sonde dédiée non perturbée, il est possible d'inférer selon la valeur que prend K_{NH_3} la présence ou l'absence des espèces chimiques perturbatrices HCN ou HNCO, selon le type de catalyse. Cette information peut servir à la détection d'un dysfonctionnement du processus de réduction des NOx, dû par exemple à une dégradation du catalyseur ou du système d'injection.

7 Conclusions

7.1 Synthèse des travaux

Ce document s'est attaché à décrire la contribution de mes travaux à l'amélioration de l'état des connaissances en matière de solutions de réduction des émissions d'oxydes d'azote des moteurs à combustion interne de façon à faciliter l'application industrielle des plus pertinentes. La principale voie empruntée pour ces travaux est celle du post-traitement catalytique des effluents gazeux ; une voie secondaire est celle de la formulation du carburant.

Les travaux auxquels j'ai participé ayant trait aux effets de la formulation du carburant sur les émissions de NO_x, pour les moteurs Diesel, ont été menés selon plusieurs approches : paramètres physico-chimiques des gazoles conventionnels, produits issus de divers procédés de raffinage, biocarburants, émulsions.

Les études que nous avons menées relatives à l'adéquation moteurs – carburants ont permis de mesurer et d'expliquer la dépendance des émissions d'oxydes d'azote à divers paramètres physico-chimiques des gazoles. En particulier, l'effet de l'indice de cétane, couplé à la technologie d'injection mise en œuvre, a été décrit. Ces effets apparaissent d'ailleurs opposés selon qu'une pré-injection précède ou non l'injection principale de carburant.

Une approche originale par plan de mélange de produits issus de différents procédés de raffinage a par ailleurs été expérimentée. Elle a permis d'identifier des procédés vertueux quant à la production de NO_x dans les moteurs de poids-lourds Euro II, gouvernée au premier ordre par indice de cétane et le PCI volumique du carburant.

Nos travaux relatifs aux esters méthyliques d'acides d'huiles végétales ont conclu sur une absence d'impact sur les émissions de NO_x. Nous avons montré à l'inverse l'impact positif de l'utilisation d'émulsion d'eau dans le gazole sur ces mêmes émissions.

Concernant la technologie du piège à NO_x, nous avons tout d'abord établi le lien fort entre la mise en œuvre des composants du piège à NO_x et ses performances, dû à la complexité des phénomènes d'adsorption et de réduction des NO_x. Nous avons ensuite vu que les pièges à NO_x et catalyseurs quatre-voies peuvent être gérés par différentes approches, présentant chacune avantages et inconvénients que nous avons identifiés.

Notre contribution à l'amélioration des performances des pièges à NO_x et de leur durabilité s'est principalement portée sur les phénomènes de sulfatation et de désulfatation. Nous avons

participé à élaborer de nouvelles voies de gestion des événements désulfatation destinées à maîtriser la composition des produits issus de ces événements.

Nous avons également contribué à une meilleure connaissance des processus mis en jeu dans les catalyseurs quatre-voies, notamment en ce qui concerne l'interaction avec les suies.

Enfin, nous avons pointé la sélectivité vers le N_2O d'une formulation, qui représente un point de vigilance dans un souci de lutte contre les émissions de gaz à effet de serre.

Nos travaux relatifs à l'analyse de l'application sur moteur de la HC-SCR ont permis de mettre en lumière la limitation due à l'introduction discontinue des réducteurs par un injecteur. Nos mesures à haute résolution temporelle de la concentration d'hydrocarbures ont montré une grande amplitude de variation du rapport molaire HC/NO_x entre deux injections ; or l'efficacité de réduction des NO_x par HC-SCR est très dépendante de ce rapport.

Notre contribution à la compréhension des réactions de SCR des NO_x par l'éthanol a quant à elle porté sur l'identification et la quantification d'espèces chimiques intermédiaires dans les réactions ou issues de réactions parasites. La présence d'acétaldéhyde lors de nos expérimentations en sortie du catalyseur nous renseigne sur le besoin de temps de séjour accru pour obtenir un meilleur rendement de la réaction, tandis que celles de cyanure d'hydrogène et de formaldéhyde indiquent un défaut de sélectivité du catalyseur.

Nous avons de plus montré par l'association au catalyseur de HC-SCR d'un catalyseur de type NH₃-SCR que ce dernier permet un complément de réduction des NO_x qui semble dû non à l'ammoniac mais plutôt à l'acétaldéhyde résiduel selon un mécanisme typique de HC-SCR.

Nous avons enfin identifié et quantifié les différents rôles que joue le DOC, à savoir la réduction du NO₂ en NO aux températures inférieures à celle d'amorçage des réactions d'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène, le stockage temporaire de NO_x aux basses températures, et l'activation d'une réaction de type SCR des NO_x à la température d'amorçage des réactions d'oxydation sur le DOC, mais dont la sélectivité vers N₂O est marquée.

Concernant la SCR des NO_x par l'urée, notre contribution à l'optimisation de l'étape de décomposition thermique de l'urée en ammoniac et de l'homogénéité de la distribution de ce dernier en entrée du catalyseur SCR a porté sur la mise au point d'outils de visualisation. Les informations qualitatives que nous obtenons des techniques de LIF traceur et de diffusion de Mie permettent de sélectionner une configuration d'échappement assurant à la fois une bonne vaporisation des gouttelettes et une répartition homogène du réducteur.

Nous avons également contribué à réaliser le juste dimensionnement de systèmes de post-traitement intégrant la SCR pour les cibles assignées. Nos travaux ont une nouvelle fois

souligné l'importance de l'étape d'hydrolyse de l'urée pour maximiser la réduction des NOx sans avoir recours à des solutions coûteuses.

Nos travaux relatifs aux formulations catalytiques de catalyseurs SCR ont débuté par l'établissement de constat de performances d'activité et de sélectivité, formation de N₂O, notamment.

Enfin, nous avons identifié les interférences du cyanure d'hydrogène et de l'acide isocyanique sur le fonctionnement de la sonde à NOx sur la base desquelles nous avons conçu un procédé de détection de la défaillance des systèmes de post-traitement de type urée-SCR et HC-SCR permettant ainsi de surveiller le fonctionnement tout au long de la vie du véhicule.

Le paragraphe 7.2 s'ouvre sur les axes de recherche qui restent à explorer pour relever les attentes environnementales et sociétales à venir en matière de réduction des rejets d'oxydes d'azote.

7.2 Perspectives : les enjeux futurs de la catalyse de réduction des NOx

7.2.1 Les verrous scientifiques à lever

Les efforts en matière de réduction des émissions d'oxydes d'azote nécessitent d'être poursuivis et même intensifiés car, malgré les mesures prises jusqu'ici, les concentrations de NO₂ mesurées dans l'air en Europe stagnent (Figure 7-1).

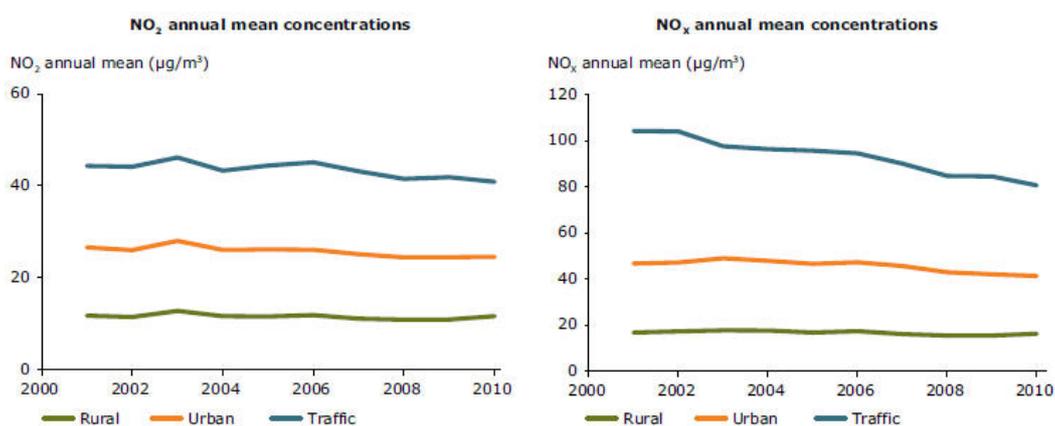


Figure 7-1 : Concentrations moyennes annuelles de NO₂ et de NOx (2001–2010) par type de localisation des stations de mesure en Europe (échantillon représentatif)²²

On observe également que la baisse des concentrations de NOx dans l'air mesurées aux endroits où le secteur routier en est la principale source est bien moindre que la diminution sur une même période des seuils d'émission exigée pour l'homologation des véhicules²¹. La

vitesse de renouvellement du parc automobile³⁰ ne saurait être invoquée seule pour expliquer cela. La faute en incombe principalement aux procédures d'homologation des véhicules, qu'ils soient particuliers ou industriels, qui ne représentent que partiellement leurs conditions d'usage réel³¹.

Parce que ces procédures se sont avérées insuffisantes pour atteindre les niveaux de concentration de NOx exigés par les normes de qualité de l'air érigées pour des raisons de santé publique, le législateur a décidé de procéder au renforcement des normes d'émissions des véhicules et de les harmoniser au niveau mondial via la création de la procédure WLTP (Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure) pour les véhicules particuliers, et WHDC (Worldwide harmonized Heavy-Duty Certification procedure) pour les poids lourds (cf. Annexe I : Cycles d'homologation et niveaux d'émission). Prenons le cas des véhicules particuliers¹⁹⁸ : outre l'abaissement des seuils d'émissions et la mise au point d'un cycle de roulage plus dynamique et atteignant de plus hautes vitesses que l'actuel, la procédure prévoit l'adjonction de conditions de test appelées RDE pour Real Driving Emissions, en français émissions en conduite réelle.

Les solutions de réduction des NOx devront donc être plus efficaces sur une plus large plage de température et de débit des gaz d'échappement, et plus encore pour un roulage accru en vertu des exigences en matière de durabilité.

D'autres exigences sur le plan environnemental sont envisagées pour l'étape normative Euro 7, comme la mise en place de limites d'émission spécifiques pour le NO₂ (en plus de celles pour les NOx totaux) et pour le NH₃.

De plus, dans l'objectif de maîtriser l'impact du secteur automobile sur le réchauffement global, il est envisagé de prendre en considération les émissions de N₂O¹⁹⁸. En effet, le N₂O est un gaz dont le pouvoir de réchauffement global à 100 ans est égal à 296 fois celui du CO₂. Même si les émissions liées au domaine des transports ne représentent pas la majeure source de production du N₂O, des premières normes sont apparues dans ce domaine. Les États-Unis et le Canada ont fixé des limites d'émission de 0.010 g.mile⁻¹ (6.2 mg.km⁻¹) pour les véhicules légers et de 0.10 g.bhp⁻¹.hr⁻¹ (0.13 g.kW⁻¹.h⁻¹) pour les poids lourds à partir de 2012. Dans le cas d'une prise en compte du N₂O dans le bilan d'émission de gaz à effet de serre des véhicules, l'émission de l'ordre de 6 à 7 mg de N₂O par kilomètre correspondrait, en appliquant le facteur 296, à environ 2 g de CO₂ par km. Pour mesurer toute l'importance de ce chiffre, précisons qu'il est du même ordre de grandeur que les gains de consommation de

carburant permis par des solutions technologiques de composants du moteur coûteuses, telles qu'une distribution variable, par exemple.

Ainsi, le cahier des charges des formulations de réduction des oxydes d'azote doit dorénavant intégrer la sélectivité parmi les principaux critères à satisfaire.

La réduction catalytique sélective par l'urée fait valoir certains arguments pour remplir ce cahier des charges. Premièrement, la réaction de SCR privilégiée étant la fast SCR, qui réduit autant de NO_2 que de NO , les NO_x non convertis par la SCR sont principalement composés de NO . Deuxièmement, les forts taux de réduction que permet la SCR des NO_x par l'urée laissent envisager de moins contraindre les émissions de NO_x à la sortie du moteur et par suite de faire fonctionner celui-ci dans sa plage de meilleur rendement énergétique. Les émissions de CO_2 s'en trouvent réduites, même s'il convient de considérer dans ce bilan la nécessaire consommation d'AdBlue.

Toutefois, la SCR des NO_x par l'urée, tout comme le piège à NO_x d'ailleurs, peut réduire une part des NO_x non pas en N_2 mais en N_2O , dans une proportion qui peut atteindre jusqu'à 25 %, comme on l'a vu au paragraphe 5.3.3.2.

Par ailleurs, si la SCR présente une efficacité importante lorsque le catalyseur est déposé sur un substrat classique, ses performances peuvent se trouver diminuées s'il est supporté par un substrat filtrant, notamment en raison de l'exposition de la phase active aux hautes températures rencontrées lors de la combustion des suies²¹⁵. Une voie d'optimisation des systèmes de post-traitement des moteurs thermiques est de regrouper différentes fonctions au sein d'un même élément catalytique afin, non seulement, de réduire les coûts directs (liés au nombre de substrats) et indirects (liés à l'encombrement de la solution et à son intégration), mais encore de favoriser les réactions catalytiques par des effets thermiques ou synergiques. Cette voie est explorée pour les moteurs Diesel dont la ligne d'échappement peut comporter jusqu'à quatre éléments séparés, parmi lesquels figure un élément filtrant les particules. Il convient dès lors d'accroître la porosité de ces substrats filtrants de façon à permettre l'induction de la quantité de phase catalytique nécessaire à la fois pour le traitement des émissions gazeuses et pour l'obtention de la porosité finale requise pour une filtration efficace, tout en ne dégradant pas ses propriétés mécaniques.

Dans le cas des moteurs pour véhicules particuliers, le carbure de silicium est préféré à la cordiérite pour sa capacité à conduire la chaleur issue de la combustion des suies, bien que la

cordiérite soit moins onéreuse, génère une perte de charge moindre une fois enduite et monte plus rapidement en température¹⁹⁹.

Dans le cas du filtre revêtu de formulation catalytique pour traitement des NOx par SCR, les verrous concernent premièrement l'interaction réducteur-particules, dont l'étude n'a été que peu abordée dans la littérature scientifique et a jusqu'ici fourni des résultats quelque peu contradictoires^{200, 201}. Un intérêt majeur réside dans sa maîtrise et consiste à contrôler les masses de réducteur stockées (ammoniac, nitrate d'ammonium) ainsi que la dynamique de leur désorption afin de limiter les émissions parasites d'ammoniac et de protoxyde d'azote.

7.2.2 Les axes de recherche

7.2.2.1 Vers une SCR des NOx très sélective en N₂ : lien entre propriétés des zéolithes et processus catalytiques

Bien que N₂O puisse être produit par la combustion dans le moteur²⁰², cette espèce chimique est essentiellement formée par contact des gaz d'échappement contenant des oxydes d'azote avec les catalyseurs de post-traitement. Les mécanismes de formation de N₂O sur les catalyseurs d'oxydation Diesel contenant du platine sont assez bien renseignés. La quantité de N₂O formée sur un DOC dépend de paramètres tels que la température des gaz, l'état de vieillissement du catalyseur, les quantités de NOx, d'hydrocarbures, ou de composés soufrés présentes dans les gaz d'échappement pour ne citer que les principaux¹³⁷. En revanche, peu de données sont à ce jour disponibles pour les catalyseurs de NH₃-SCR du domaine des transports. L'augmentation de la sélectivité des réactions catalytiques de réduction des oxydes d'azote en milieu oxydant afin de limiter les rejets de N₂O est une préoccupation récente et peu documentée.

Les efforts de recherche ont jusqu'ici essentiellement porté sur l'amélioration des performances de réduction des NOx ou la résistance au vieillissement thermique. La formation de N₂O a été peu étudiée en tant que telle mais a plutôt été considérée comme résultant de conditions opératoires à éviter : à basse température, excès de dioxyde d'azote favorisant la NO₂ SCR et la formation puis la décomposition du nitrate d'ammonium²⁰³ ; à haute température, oxydation de l'ammoniac²⁰⁴.

Nous avons vu plus haut que certaines zéolithes échangées au cuivre peuvent présenter une sélectivité pour le N₂O de l'ordre de 25 %. Les travaux de la thèse de C. Kieffer en cours à IFPEN confirment ces chiffres et apportent des premiers éléments de compréhension des mécanismes opérant dans une zéolithe beta échangée au cuivre. Un catalyseur du type Fe-

ZSM-5 produit en revanche beaucoup moins de N_2O dans des conditions de fonctionnement identiques¹⁸⁴. Par conséquent, il semble que le mécanisme de formation soit fortement lié à la structure du catalyseur et à la nature du métal échangé. Il a par exemple été montré récemment²⁰⁵ que la densité locale d'atomes d'aluminium dans certaines zéolites pouvait être à l'origine d'effets antagonistes sur la réduction des NO_x et la décomposition de N_2O .

Dans le domaine de la dépollution des sources fixes industrielles, les recherches ont surtout porté sur la mise au point de catalyseurs permettant la décomposition du N_2O , le plus souvent au moyen de zéolites ou de formulations mettant en œuvre des métaux précieux^{204, 206}. Il apparaît que les conditions requises pour opérer une telle décomposition – température élevée, forte concentration de N_2O , absence d'eau et d'oxygène - sont incompatibles avec celles rencontrées dans le domaine automobile. Toutefois, dans ce domaine de la décomposition du N_2O , des avancées ont été faites concernant la compréhension du rôle des métaux échangés^{207, 208, 209} et de la structure de la zéolithe²¹⁰ qui pourront être mises à profit pour l'étude de sa formation dans des conditions de SCR des NO_x par NH_3 .

Le verrou scientifique réside donc dans l'identification précise du lien existant entre les propriétés structurales et chimiques des différentes zéolites échangées avec des métaux de transition applicables au domaine de la dépollution des moteurs thermiques et les processus conduisant à la formation de l'oxyde nitreux. Nous initions au début de 2014 un travail de thèse visant à établir ce lien. La compréhension et la description de ces interactions permettront leur intégration dans des modèles numériques utilisés par les outils de simulation d'IFPEN.

7.2.2.2 Interaction suie-SCR dans les filtres à particules catalysés SCR

Les études disponibles à ce jour relatives aux filtres enduits de phase active SCR sont fortement centrées sur l'emploi de zéolites échangées au cuivre intégrées à un substrat en cordiérite^{211, 212, 213}, même s'il existe quelques références avec des zéolites fer²¹⁴, plus sensibles au rapport molaire NO/NO_2 , et des substrats en carbure de silicium²⁰⁰.

Ces études tendent à montrer que la SCR, en réduisant les NO_x , prive la suie de NO_2 et nuit ainsi à la régénération continue.

Concernant l'impact des suies sur la réduction des NO_x dans un catalyseur, les observations sont plus disparates, entre pas d'effet du tout^{200, 215} et un effet inhibiteur à basse température^{212, 214, 201}.

Dans l'étude de Cavataio et al.²¹⁴, l'effet est différent selon que le test est réalisé en conditions de réaction fast SCR ou de standard SCR. L'effet est aussi fonction de la formulation et apparaît beaucoup plus marqué avec le catalyseur Fe-zéolithe qu'avec la Cu-zéolithe.

Park et al.²¹² trouvent quant à eux que les particules filtrées à l'intérieur du matériau poreux ("deep-bed filtration") inhibent la déNOx de deux façons :

- en agissant comme une résistance à la diffusion des gaz d'échappement vers les sites catalytiques, surtout à basse température : +50 % de NOx en sortie à 200 °C, et +25 % à 300 °C, environ, quand le catalyseur a préalablement été chargé de particules. Ces différences disparaissent à 400 °C et au-delà.

- en consommant pour leur propre oxydation une partie significative du NO₂.

Peu d'études font mention de filtre enduit de formulation V₂O₅-WO₃/TiO₂. On note la publication de Watling et al.²¹⁶ reportant l'activité du catalyseur à base de vanadium sur l'oxydation des particules.

L'étude de Mehring et al.²¹⁷ propose une approche intéressante de la réaction de SCR sur les suies elles-mêmes, en l'absence de catalyseur. Avec des échantillons de suies Diesel et synthétiques, à une température comprise entre 200 et 350 °C, une réaction de type fast SCR est observée en présence de NO et NO₂, alors qu'en l'absence de NO, la stœchiométrie est déplacée vers des valeurs typiques de la NO₂ SCR. Sur la base de ces résultats expérimentaux, un mécanisme de réduction des NOx sur les suies de diesel a été développé. La réaction débute par la dismutation du NO₂, suivie par la formation de nitrates et nitrites d'ammonium. Les sous-produits observés indiquent que l'acidité et la quantité de groupes fonctionnels de surface pour le NH₃ sont des conditions préalables importantes pour la réaction de SCR sur la suie.

Le rôle que jouent les particules dans les processus de réduction des oxydes d'azote, et réciproquement, dans les systèmes SCR reste donc largement méconnu. Contrôler les masses de réducteur présentes dans le filtre catalysé et la dynamique de leur désorption sont un enjeu majeur pour l'obtention des performances ciblées.

Cet objectif constitue une thèse que nous promovons pour débiter fin 2014 à IFPEN.

Bibliographie

- ¹ Kretzschmar J.G., Fifty years air pollution research and policy in the EU, *Air Pollution XV*, WIT Transactions on Ecology and the Environment, 101 (2007) 3-12
- ² Toupance G., Person A., Marfaing H., *Pollution Atmosphérique Gazeuse*. Ed. Techniques Ingénieur.
- ³ Wrage N., Velthof G. L., van Beusichem M. L., Oenema O., 2001, Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide, *Soil Biology and Biochemistry*, 33, pp. 1723-1732.
- ⁴ IPCC Third Assessment Report - Climate Change 2001, chapter 4 Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases, p259.
- ⁵ Davidson E.A., Kinglerlee W., A global inventory of nitric oxide emissions from soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 (1997) 37-50
- ⁶ Skiba U., Fowler D., Smith K. A., Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: sources, control and mitigation options. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 (1997) 3139-3153
- ⁷ <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html>
- ⁸ Fiche toxicologique n°133 du monoxyde d'azote et du peroxyde d'azote, INRS, 2006
- ⁹ Chen R., Samoli E., Wong C.-M., Huang W., Wang Z., Chen B., Kan H., Associations between short-term exposure to nitrogen dioxide and mortality in 17 Chinese cities: The China Air Pollution and Health Effects Study (CAPEs), *Environment International*, 45 (2012) 32-38
- ¹⁰ Singh A., Agrawal M., Acid rain and its ecological consequences, *Journal of Environmental Biology*, 29: 1 (2008) 15-24
- ¹¹ Lindqvist O., Ljungström E., Svensson R., Low temperature thermal oxidation of nitric oxide in polluted air, *Atmospheric Environment* 16 (1982) 1957-1972
- ¹² Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M., Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant, *Nitric Oxide* 3 (1999) 191-198
- ¹³ Hisatsune I. C., Zafonte L., A kinetic study of some third-order reactions of nitric oxide, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2980-2989
- ¹⁴ Aumont B., Production d'ozone troposphérique et régimes chimiques, 2005, http://www.lisa.u-pec.fr/~aumont/contenu/enseignement/M2_SGE/cours_O3prod.pdf
- ¹⁵ Fiche toxicologique n°43 de l'ozone, INRS, 1997
- ¹⁶ Lippmann M., Health-effects of tropospheric ozone, *Environmental Science & Technology* 25:12 (1991) 1954-1962
- ¹⁷ GIEC, 2007 : Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, pp. 38-39
- ¹⁸ Cvetanovic R. J., Excited State Chemistry in the Stratosphere, *Canadian Journal of Chemistry* 52 (1974) 1452
- ¹⁹ Directive n° 2001/81/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2001 fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, *Journal officiel* n° L 309 du 27 novembre 2001, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32001L0081:FR:HTML>
- ²⁰ European Environment Agency, Technical report N° 6/2013, NEC Directive status report 2012, doi:10.2800/90866
- ²¹ European Environment Agency, Technical report N° 10/2013, European Union emission inventory report 1990-2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP), doi:10.2800/44480
- ²² Agence européenne de l'environnement, Air quality in Europe — 2012 report, rapport n°4, 2012, <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>
- ²³ Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant, *Journal officiel* n° L 163 du 29.6.1999 p. 41.
- ²⁴ Décision de la commission du 22.2.2013 relative à la notification par la République française du report du délai prévu pour respecter les valeurs limites fixées pour le NO₂ dans vingt-quatre zones de qualité de l'air, C(2013) 920 final
- ²⁵ Airparif, Bilan de la qualité de l'air 2012 en Île-de-France, Dossier de presse du 27 mars 2013
- ²⁶ Directive 98/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 13 octobre 1998 relative aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur et modifiant la directive 70/220/CEE, *Journal officiel* n° L 350 du 28/12/1998 p. 0001 - 0071

-
- ²⁷ Règlement (UE) n° 459/2012 de la commission du 29 mai 2012 modifiant le règlement (CE) n° 715/2007 du Parlement européen et du Conseil ainsi que le règlement (CE) n° 692/2008 de la Commission en ce qui concerne les émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 6), Journal officiel n° L 142 du 1.6.2012 p. 16–24
- ²⁸ Directive 1999/96/CE du Parlement Européen et du Conseil du 13 décembre 1999 concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures à prendre contre les émissions de gaz polluants et de particules polluantes provenant des moteurs à allumage par compression destinés à la propulsion des véhicules et les émissions de gaz polluants provenant des moteurs à allumage commandé fonctionnant au gaz naturel ou au gaz de pétrole liquéfié et destinés à la propulsion des véhicules, et modifiant la directive 88/77/CEE du Conseil, Journal officiel n° L 044 du 16/02/2000 p. 0001 - 0155
- ²⁹ Règlement (UE) n° 582/2011 de la commission du 25 mai 2011 portant modalités d'application et modification du règlement (CE) n° 595/2009 du Parlement européen et du Conseil au regard des émissions des véhicules utilitaires lourds (Euro VI), Journal officiel n° L 167 du 25.6.2011 p. 1–168
- ³⁰ Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA), Average car age in Europe, <http://www.acea.be/collection/statistics>
- ³¹ Rexeis M., NOx-Emission trends from EU1 to EU6, 4th IAV Conference: MinNOx, June 12 and 13, 2012, Berlin
- ³² Zel'dovich Y., Acta Phys. USSR, 21 (1946) 577–628
- ³³ Lavoie G. A., Heywood J. B., Keck, J. C., Combust. Sci. Technol., 1 (1970) 313–326
- ³⁴ Degobert P., Automobile et pollution, Editions Technip, 1992
- ³⁵ Fenimore C. P., Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, In 13th Symp. (Int'l.) on Combustion, page 373. The Combustion Institute, 1971.
- ³⁶ Winnes H., Fridell E., Emissions of NOx and particles from manoeuvring ships, Transportation Research Part D, 15 (2010) 204–211
- ³⁷ Ladommatos N., Abdelhalim S.M., Zhao H., Hu Z., The dilution, chemical, and thermal effects of exhaust gas recirculation on diesel engine emissions—part 4: effects of carbon dioxide and water vapor, SAE Technical Paper 971660 (1997)
- ³⁸ Poola R., Longman D., Anderson J., Stork K., Sekar R., Callaghan K., Nemser S., Bell R., Membrane-Based Nitrogen-Enriched Air for NOx Reduction in Light-Duty Diesel Engines, SAE Technical Paper 2000-01-0228 (2000)
- ³⁹ Schommers J., Duvinage F., Stotz M., Peters A., Ellwanger S., Koyanagi K., Gildein H., Potential of Common Rail Injection System for Passenger Car DI Diesel Engines, SAE Technical Paper 2000-01-0944 (2000)
- ⁴⁰ Huang Y., Leet J., Investigation of In-cylinder NOx and PM Reduction with Delphi E3 Flexible Unit Injectors on a Heavy-duty Diesel Engine, SAE Technical Paper 2008-01-1792 (2008)
- ⁴¹ Beatrice C., Avolio G., Del Giacomo N., Guido C., Compression Ratio Influence on the Performance of an Advanced Single-Cylinder Diesel Engine Operating in Conventional and Low Temperature Combustion Mode, SAE Technical Paper 2008-01-1678 (2008)
- ⁴² Nevin R., Sun Y., Gonzalez M., Reitz R., PCCI Investigation Using Variable Intake Valve Closing in a Heavy Duty Diesel Engine, SAE Technical Paper 2007-01-0903 (2007)
- ⁴³ Directive 94/12/CE du Parlement européen et du Conseil, du 23 mars 1994, relative aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur et modifiant la directive 70/220/CEE, Journal officiel n° L 100 du 19/04/1994 p. 0042 - 0052
- ⁴⁴ Directive 91/542/CEE du Conseil du 1er octobre 1991 modifiant la directive 88/77/CEE concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux mesures contre les émissions de gaz polluants provenant des moteurs Diesel destinés à la propulsion des véhicules, Journal officiel n° L 295 du 25/10/1991 p. 0001 - 0019
- ⁴⁵ Directive 98/70/CE du Parlement européen et du Conseil du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil, Journal officiel n° L 350 du 28/12/1998 p. 0058 - 0068
- ⁴⁶ Hublin M., Gadd P. G., Hall D. E., Schindler K. P., European Programs on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Light-Duty Diesel Study, SAE transactions 105 (1996) 527-563
- ⁴⁷ Signer M., Heinze P., Mercogliano R., Stein H. J., European Programs on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Heavy-Duty Diesel Study, SAE transactions 105 (1996) 564-579
- ⁴⁸ Raux S., Montagne X., Influence des paramètres physiques et chimiques des gazoles sur le fonctionnement d'un moteur diesel équipé d'un système d'injection Common rail, Rapport IFPEN n°56808, 2002.
- ⁴⁹ Raux S., Montagne X., Impact de la formulation des carburants futurs sur le fonctionnement des moteurs des années à venir, Volet "Diesel Poids Lourd", Rapport IFPEN n°53095, 2000.

-
- ⁵⁰ Hochart N., Raux S., Montagne X. et al., Present day diesel engine pollutant emissions: Proposed model for refinery bases impact, SAE Technical paper 2000-01-1852 (2000). Aussi publié dans SP-1551 Diesel and gasoline performance and additives, SAE Transactions, Vol. 109.
- ⁵¹ Hochart N., Jeuland N., Montagne X., Raux S. et al., Present day engines pollutant emissions: Proposed model for refinery bases impact, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 58 (1): 7-32 Jan-Feb 2003
- ⁵² Clark N., Gautam M., Lyons D., Atkinson C., Xie W., Norton P., Vertin K., Goguen S., Eberhardt J., On-Road Use of Fischer-Tropsch Diesel Blends, SAE Technical Paper 1999-01-2251 (1999)
- ⁵³ Uchida M., Akasaka Y., A Comparison of Emissions from Clean Diesel Fuels, SAE Technical Paper 1999-01-1121 (1999)
- ⁵⁴ Atkinson C., Traver M., Clark N., In-Cylinder Combustion Pressure Characteristics of Fischer-Tropsch and Conventional Diesel Fuels in a Heavy Duty CI Engine, SAE Technical Paper 1999-01-1472 (1999)
- ⁵⁵ Guibet J.-C., Carburants et moteurs, éditions Technip, ISBN 2-7108-0704-1, 1997, p 650
- ⁵⁶ Raux S., Montagne X., Impact de l'incorporation d'esters d'huiles végétales sur les émissions non réglementées des moteurs diesel, rapport IFPEN n°54420, 2000.
- ⁵⁷ Johansson M., Yang J., Ochoterena R., Gjirja S., Denbratt I., NOx and soot emissions trends for RME, SME and PME fuels using engine and spray experiments in combination with simulations, Fuel 106 (2013) 293–302
- ⁵⁸ Mueller C., Martin G., Effects of Oxygenated Compounds on Combustion and Soot Evolution in a DI Diesel Engine: Broadband Natural Luminosity Imaging, SAE Technical Paper 2002-01-1631 (2002)
- ⁵⁹ Raux S., Montagne X., Rôle de l'Aquazole sur les émissions de polluants d'un moteur de poids lourd Euro2. Impact de l'introduction d'ester méthylique de colza, rapport IFPEN n°54422, 2000.
- ⁶⁰ Kegl B., Pehan S., Reduction of Diesel Engine Emissions by Water Injection, SAE Technical Paper 2001-01-3259 (2001)
- ⁶¹ Barnaud F., Schmelzle P., Schulz P., AQUAZOLE™ : An Original Emulsified Water-Diesel Fuel for Heavy-Duty Applications, SAE Technical Paper 2000-01-1861 (2000)
- ⁶² Raux S., Montagne X., Rôle de l'Aquazole sur les émissions de polluants d'un moteur de poids lourd Euro 2. Impact de différentes formulations gazole/eau, rapport IFPEN n°53073, 2000.
- ⁶³ Raux S., Montagne X., Impact de l'Aquazole sur les émissions de polluants et la granulométrie des particules d'un moteur de poids lourd Euro 2, rapport IFPEN n°54302, 2000.
- ⁶⁴ Matheaus A., Ryan T., Daly D., Langer D., Musculus M., Effects of PuriNOx™ Water-Diesel Fuel Emulsions on Emissions and Fuel Economy in a Heavy-Duty Diesel Engine, SAE Technical Paper 2002-01-2891 (2002)
- ⁶⁵ Kadota T., Yamasaki H., Recent advances in the combustion of water fuel emulsion, Progress in Energy and Combustion Science 28 (2002) 385–404
- ⁶⁶ Maiboom A., Tauzia X., NOx and PM emissions reduction on an automotive HSDI Diesel engine with water-in-diesel emulsion and EGR: An experimental study, Fuel 90 (2011) 3179–3192
- ⁶⁷ Miyoshi N., Matsumoto S., Katoh K., Tanaka T. et al., Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines, SAE Technical Paper 950809 (1995)
- ⁶⁸ Fritz A., Pitchon V., The current state of research on automotive lean NOx catalysis, Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 1-25
- ⁶⁹ Takeuchi M., Matsumoto S., NOx storage-reduction catalysts for gasoline engines, Topics in Catalysis 28:1–4 (2004)
- ⁷⁰ Twigg M., Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions, Catalysis Today 117 (2006) 407–418
- ⁷¹ Broqvist P., Gronbeck H., Fridell R., Panas I., NOx storage on BaO: theory and experiment, Catalysis Today 96 (2004) 71-78
- ⁷² Forzatti P., Castoldi L., Nova I., Lietti L., Tronconi E., NOx removal catalysis under lean conditions, Catalysis Today 117 (2006) 316–320
- ⁷³ Epling W., Parks J., Campbell G., Yezerets A., Currier N., Campbell L., Further evidence of multiple NOx sorption sites on NOx storage/reduction catalysts, Catalysis Today 96 (2004) 21–30
- ⁷⁴ Di Pancrazio A., Frobert A., Raux S., NOSICA NOx réduction sur filtre SiC cAtalysé, Rapport IFPEN n°62570, 2012.
- ⁷⁵ Li Y., Roth S., Yassine M., Beutel T., Dettling J., Sammer C., Study of Factors Influencing the Performance of a NOx Trap in a Light-Duty Diesel Vehicle, SAE Technical Paper 2000-01-2911 (2000)
- ⁷⁶ Amberntsson A., Persson H., Engstrom P., Kasemo B., NOx Release from a Noble Metal/BaO Catalyst: Dependence on Gas Composition, Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 27
- ⁷⁷ Takahashi N., Shinjoh H., Iijima T., Suzuki T., Yamazaki K., Yokota K., Suzuki H., Miyoshi N., Matsumoto S., Tanizawa T., Tanaka T., Tateishi S., Kasahara K., The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst, Catalysis Today 27 (1996) 63-69

- ⁷⁸ Ansell G.P., Golunski S.E., Hayes J.W., Walker A.P., Burch R., Millington P.J., The mechanism of the lean NO_x reaction over Pt-based catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 96, pp. 577-590, 1995
- ⁷⁹ James D., Fourné E., Ishii M., Bowker M., Catalytic decomposition/regeneration of Pt/Ba(NO₃)₂ catalysts: NO_x storage and reduction, *Applied Catalysis B: Environ.* 45 (2003) 147
- ⁸⁰ Ren Y., Harold M., NO_x Storage and Reduction with H₂ on Pt/Rh/BaO/CeO₂: Effects of Rh and CeO₂ in the Absence and Presence of CO₂ and H₂O, *ACS Catal.* 2011, 1, 969–988
- ⁸¹ Svedberg P., Jobson E., Erkfeldt S., Andersson B., Larsson M., Skoglundh M., Influence of the storage material on the storage of NO_x at low temperatures, *Topics in Catalysis* 30/31 (2004) 1–4
- ⁸² Masdrag L., Courtois X., Can F., Royer S., Rohart E., Blanchard G., Marecot P., Duprez D. Understanding the role of C₃H₆, CO and H₂ on efficiency and selectivity of NO_x storage reduction (NSR) process, *Catalysis Today* 189 (2012) 70– 76
- ⁸³ Oinuma R., Takuma S., Koyano T., Takiguchi M., Effects of Post Injection on Piston Lubrication in a Common Rail Small Bore Diesel Engine, *SAE Technical Paper 2005-01-2166* (2005)
- ⁸⁴ Cardone M., Senatore A., Buono D., Cipolla G., Chianale A., Leo A., Lean NO_x Trap Aftertreatment Technology Impact on Engine Oil Dilution, *SAE Technical Paper 2009-24-0153* (2009)
- ⁸⁵ Raux S., Dementhon J.-B., GSM P1.1 Application des pièges à NO_x pour moteur Diesel – Impact du soufre et effet du plasma, *Rapport IFPEN n°57022*, 2002.
- ⁸⁶ Mateu-Estarellas M., Creff Y., Zinola S., Raux S., Specifications for the NO_x-trap regeneration, *Rapport IFPEN n°60087*, 2007.
- ⁸⁷ Ohashi N., Nakatani K., Asanuma T., Fukuma T., Matsubara H., Sobue Y., Watanabe M., Development of Next-Generation NO_x Reduction System for Diesel Exhaust Emission, *SAE Technical Paper 2008-01-0065* (2008)
- ⁸⁸ Bisaiji Y., Yoshida K., Inoue M., Umemoto K., Fukuma T., Development of Di-Air - A New Diesel deNO_x System by Adsorbed Intermediate Reductants, *SAE Technical Paper 2011-01-2089* (2011)
- ⁸⁹ Bisaiji Y., Yoshida K., Inoue M., Takagi N., Fukuma T., Reaction Mechanism Analysis of Di-Air- Contributions of Hydrocarbons and Intermediates, *SAE Technical Paper 2012-01-1744* (2012)
- ⁹⁰ Elbouazzaoui S., Corbos E., Courtois X., Marecot P., Duprez D., A study of the deactivation by sulfur and regeneration of a model NSR Pt/Ba/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 3–4, (2005) 236–24
- ⁹¹ Liu Z., Anderson J., Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalyst, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 243–253
- ⁹² Limousy L., Mahzoul H., Brillhac J.F., Garin F., Maire G., Gilot P., A study of the regeneration of fresh and aged SO_x adsorbers under reducing conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 169–179
- ⁹³ Takahashi Y., Takeda Y., Kondo N., Development of NO_x Trap System for Commercial Vehicle - Basic Characteristics and Effects of Sulfur Poisoning, Murata M., *SAE Technical Paper 2004-01-0580* (2004)
- ⁹⁴ Benramdhane S., Millet C.-N., Jeudy E., Lavy J., Blasin-Aubé V., Daturi M., Impact of thermal and vehicle aging on the structure and functionalities of a lean NO_x-trap, *Catalysis Today* 176 (2011) 56– 62
- ⁹⁵ Sedlmair C., Seshan K., Jentys A., Lercher J. A., Studies on the deactivation of NO_x storage-reduction catalysts by sulfur dioxide, *Catal. Today*, 75 (2002) 413
- ⁹⁶ Mazoul H., Brillhac J.F., Gilot P., Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts, *Appl. Catal. B*, 20 (1999) 47
- ⁹⁷ Rohr F., Peter S.D., Lox E., Kögel M., Sassi A., Juste L., Rigaudeau C., Belot G., Gelin P., Primet M., On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO_x-storage catalyst, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 201
- ⁹⁸ Kim D. H., Yezerets A., Li J., Currier N., Chen H.-Y., Hess H., Engelhard M., Muntean G., Peden C., Effect of sulfur loading on the desulfation chemistry of a commercial lean NO_x trap catalyst, *Catalysis Today* 197 (2012) 3–8
- ⁹⁹ Kim D. H., Kwak J. H., Szanyi J., Peden C., Isothermal desulfation of pre-sulfated Pt-BaO/γ-Al₂O₃ lean NO_x trap catalysts with H₂: The effect of H₂ concentration and the roles of CO₂ and H₂O, *Applied Catalysis B: Environmental* 111– 112 (2012) 342– 348
- ¹⁰⁰ Luo J.-Y., Al-Harbi M., Pang M., Epling W., Spatially resolving LNT desulfation: re-adsorption induced by oxygen storage materials, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 664– 671
- ¹⁰¹ Alano E., Amon B., Jean E., Fuel Vaporizer: Alternative Solution for DPF Regeneration, *SAE Technical Paper 2010-01-0561* (2010)
- ¹⁰² Source : www.dieselnet.com
- ¹⁰³ Kodama Y., Wong V., Study of On-Board Ammonia (NH₃) Generation for SCR Operation, *SAE Technical Paper 2010-01-1071* (2010)

-
- ¹⁰⁴ Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria-supported metallic catalysts, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 271–276
- ¹⁰⁵ Armaroli T., Lambert A., Lavy J., Raux S. et al., Sulfated and Desulfated Lean NO_x-Trap Characterization for Optimized Management Strategy in Gasoline Applications, SAE Technical Paper 2006-01-1068 (2006) & SP-2025 Advanced Catalysts and Substrates 2006
- ¹⁰⁶ Raux S., Kerdelhué F., Investigation and optimisation of regeneration conditions of a close coupled catalysed DPF on G9T600 engine, Rapport IFPEN n°58528, 2004.
- ¹⁰⁷ Hirata H., Kishita K., Nagai Y., Dohmae K., Shinjoh H., Matsumoto S., Characterization and dynamic behavior of precious metals in automotive exhaust gas purification catalysts, *Catalysis Today* 164 (2011) 467–473
- ¹⁰⁸ Ji Y., Easterling V., Graham U., Fisk C., Crocker M., Choi J.-S., Effect of aging on the NO_x storage and regeneration characteristics of fully formulated lean NO_x trap catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 413–427
- ¹⁰⁹ Xu Q., Kharas K., Croley B., Datye A., The Contribution of Alumina Phase Transformations to the Sintering of Pd Automotive Catalysts, *Topics in Catalysis* (2012) 55:78–83
- ¹¹⁰ Raux S., Lavy J., Armaroli T., Tihay F., Caractérisation fonctionnelle de piège à NO_x pour moteur IDE 2^{ème} génération, Rapport IFPEN n°60189, 2007.
- ¹¹¹ Raux S., DPNR Evaluation on an engine test bench, Rapport IFPEN n°58686, 2004.
- ¹¹² Raux S., GSM P1.1 2003 The 4-way catalysis dedicated to a passenger car Diesel engine, Rapport IFPEN n°58377, 2004.
- ¹¹³ Asanuma T., Hirota S., Yanaka M., Tsukasaki Y., Tanaka T., Effect of Sulfur-free and Aromatics-free Diesel Fuel on Vehicle Exhaust Emissions using Simultaneous PM and NO_x Reduction System, SAE Technical Paper 2003-01-1865 (2003)
- ¹¹⁴ Itoh K., Tanaka T., Hirota S., Asanuma T., Kimura K., Nakatani K., Exhaust Purifying Method and Apparatus of an Internal Combustion Engine, US Patent 6,594,991 (2003)
- ¹¹⁵ Cooper B., Thoss J., Role of NO in Diesel Particulate Emission Control, SAE Technical Paper 890404, 1989
- ¹¹⁶ Raux S., Serrano D., Frobert A., Développement catalyse 4 voies : Étude Synergie NO_x / PM, Rapport IFPEN n°59914, 2007.
- ¹¹⁷ Southward B., Basso S., An Investigation into the NO₂-Decoupling of Catalyst to Soot Contact and Its Implications for Catalysed DPF Performance, SAE Technical Paper 2008-01-0481 (2008)
- ¹¹⁸ Lorimer D., Bell A., Reduction of NO by CO over a silica-supported platinum catalyst: Infrared and kinetic studies, *Journal of Catalysis* 59:2 (1979) 223–238
- ¹¹⁹ Burch R., Daniells T., Hu P., The mechanism of N₂O formation via the (NO)₂ dimer: A density functional theory study, *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 2737–2745
- ¹²⁰ Konsolakis M., Drosou C., Yentekakis I.V., Support mediated promotional effects of rare earth oxides (CeO₂ and La₂O₃) on N₂O decomposition and N₂O reduction by CO or C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ structured catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124 (2012) 405–413
- ¹²¹ Kumar A., Medhekar V., Harold M., Balakotaiah V., NO decomposition and reduction on Pt/Al₂O₃ powder and monolith catalysts using the TAP reactor, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 642–651
- ¹²² Epling W., Yezerets A., Currier N., The effects of regeneration conditions on NO_x and NH₃ release from NO_x storage/reduction catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 117–129
- ¹²³ Cumaranatunge L., Mulla S., Yezerets A., Currier N., Delgass W., Ribeiro F., Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x traps with H₂, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 29–34
- ¹²⁴ Forzatti P., Lietti L., The reduction of NO_x stored on LNT and combined LNT–SCR systems, *Catalysis Today* 155 (2010) 131–139
- ¹²⁵ Sato S., Yu-u Y., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M., Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monoxide from emission of diesel engines, *Applied Catalysis*, 70 (1991) L1-L5
- ¹²⁶ Iwamoto M., Method for removing nitrogen oxide, patent JP3217218A, jan. 1990
- ¹²⁷ Madia G., Koebel M., Elsener M., Wokaun A., The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (15), pp 3512–3517
- ¹²⁸ Raux S., Frobert A., Jeudy E., Low Temperature Activity of Euro4 Diesel Oxidation Catalysts: Comprehensive Material Analyses and Experimental Evaluation of a Representative Panel, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 13–20
- ¹²⁹ Raux S., Tihay F., Jeudy E., Frobert A., État de l'art / Catalyse d'oxydation Diesel, Rapport IFPEN n°61152, 2009.

-
- ¹³⁰ Raux S., Bourry B., Impact de la combinaison FAP CRT + EGR + SCR sur le niveau des émissions de NOx et sur les consommations (carburant + urée) / comparaison avec une solution sans EGR, Rapport IFPEN n°58046, 2004.
- ¹³¹ Xie K., Han X., Asad U., Reader G., Zheng M., Empirical Study of Energy in Diesel Combustion Emissions with EGR Application, SAE Technical Paper 2011-01-1817 (2011)
- ¹³² Katare S., Patterson J., Laing P., Aged DOC is a Net Consumer of NO₂: Analyses of Vehicle, Engine-dynamometer and Reactor Data, SAE Technical Paper 2007-01-3984 (2007)
- ¹³³ Burch R., Millington P., Walker A., Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen, *Applied Catalysis B Environmental* 4 (1994) 65-94
- ¹³⁴ Engler B.H., Leyrer J., Lox E.S., Ostgathe K., Catalytic reduction of nitrogen oxides in diesel exhaust gas, *Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995) 529-547
- ¹³⁵ Burch R., Millington P.J., Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts, *Catalysis Today* 26 (1995) 185-206
- ¹³⁶ Macleod N., Lambert R., Lean NOx reduction with CO + H₂ mixtures over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2002) 269-279
- ¹³⁷ Denton P., Giroir-Fendler A., Praliaud H., Primet M., Role of the Nature of the Support (Alumina or Silica), of the Support Porosity, and of the Pt Dispersion in the Selective Reduction of NO by C₃H₆ under Lean-Burn Conditions, *Journal of Catalysis* 189 (2000) 410-420
- ¹³⁸ Burch R., Knowledge and Know-How in Emission Control for Mobile Applications, *Catalysis Reviews* 46 (2004) 271-333
- ¹³⁹ Burch R., Breen J.P., Meunier F.C., A Review of the Selective Reduction of NOx with Hydrocarbons under Lean-Burn Conditions with Non-Zeolitic Oxide and Platinum Group Metal Catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 283-303
- ¹⁴⁰ Shimizu K.-I., Satsuma A., Selective Catalytic Reduction of NO over Supported Silver Catalysts – Practical and Mechanistic Aspects, *Chem. Phys.* 8 (2006) 2677-2695
- ¹⁴¹ Schmiege S., Sloane T., Blint R., Catalysts for Lean-Burn Engine Exhaust Aftertreatment Using Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction, SAE Technical paper 2009-01-2819 (2009)
- ¹⁴² Cheng S., Mulawa P., Impacts of Reductants on Hydrocarbon Deactivation of a Hydrocarbon SCR Catalyst, SAE Technical Paper 2009-01-2781 (2009)
- ¹⁴³ Frobert A., Raux S., HC-SCR on Silver-Based Catalyst: From Synthetic Gas Bench to Real Use, MinNOx conference, Berlin, Germany (2010)
- ¹⁴⁴ Frobert A., Raux S., Lahougue A., Hamon C., Pajot K., Blanchard G., HC-SCR on Silver-Based Catalyst: From Synthetic Gas Bench to Real Use, SAE Technical paper 2011-01-2092, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 5(1):389-398, 2012
- ¹⁴⁵ Miyadera T., Selective reduction of nitric oxide with ethanol over an alumina-supported silver catalyst, *Appl. Catal. B: Environmental*, 13 (1997) 157-165
- ¹⁴⁶ Schmiege S., Cho B., Oh S., Selective catalytic reduction of nitric oxide with acetaldehyde over NaY zeolite catalyst in lean exhaust feed, *Appl. Catal. B: Environmental*, 49 (2004) 113-125
- ¹⁴⁷ Li M., Yeom Y., Weitz E., Sachtler W., Possible reasons for the superior performance of zeolite-based catalysts in the reduction of nitrogen oxides, *Journal of Catalysis*, 235 (2005) 201-208
- ¹⁴⁸ Yeom Y., Li M., Sachtler W., Weitz E., Low-temperature NOx reduction with ethanol over Ag/Y: A comparison with Ag/γ-Al₂O₃ and BaNa/Y, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 413-427
- ¹⁴⁹ Yeom Y., Wen B., Sachtler W., Weitz E., NOx Reduction from Diesel Emissions over a Nontransition Metal Zeolite Catalyst: A Mechanistic Study Using FTIR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5386-5404
- ¹⁵⁰ Yeom Y., Li M., Sachtler W., Weitz E., A study of the mechanism for NOx reduction with ethanol on γ-alumina supported silver, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 100-110
- ¹⁵¹ Hsieh M.-F., Wang J., Development and experimental studies of a control-oriented SCR model for a two-catalyst urea-SCR system, *Control Engineering Practice* 19 (2011) 409-422
- ¹⁵² Frobert A., Raux S., Rousseau S., Blanchard G., Analysis of the Coupling of HC-SCR by Ethanol and NH₃-SCR on Real Engine Emissions, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 125-129
- ¹⁵³ DiMaggio C., Fisher G., Rahmoeller K., Sellnau M., Dual SCR Aftertreatment for Lean NOx Reduction, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2(1):66-77, 2009
- ¹⁵⁴ Arve K., Klingstedt F., Eränen K., Lindfors L.-E., Murzin D., Engineering HC-SCR: Improved Low Temperature Performance through a Cascade Concept, *Catalysis Letters* 105 (2005) 133-138
- ¹⁵⁵ Kim M. K., Kim P. S., Baik J. H., Nam I.-S., Cho B., Oh S., DeNOx performance of Ag/Al₂O₃ catalyst using simulated diesel fuel-ethanol mixture as reductant, *Appl. Catal. B: Environmental* 105 (2011) 1-14

- ¹⁵⁶ Li J., Chang H., Ma L., Hao J., Yang R., Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review, *Catalysis Today* 175 (2011) 147-156
- ¹⁵⁷ Frobert A., Raux S., RedNO_x : réduction des NO_x par les hydrocarbures, Rapport IFPEN n°62075, 2011
- ¹⁵⁸ Andersen H., Green W., Steele D., Catalytic Treatment of Nitric Acid Plant Tail Gas, *Industrial and Engineering Chemistry* 53 (1961) 199-204
- ¹⁵⁹ Koebel M., Elsener M., Madia G., Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications, SAE Technical Paper 2001-01-3625 (2001)
- ¹⁶⁰ Held W., Koenig A., Richter T., Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas, SAE Technical Paper 900496 (1990)
- ¹⁶¹ Seker E., Yasyerli N., Gulari E., Lambert C., Hammerle R., NO Reduction by Urea under Lean Conditions over Single-Step Sol-Gel Cu/Alumina Catalyst, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 15–20
- ¹⁶² Millet C.-N., Raux S., Traitement des NO_x par la SCR à l'urée : étude bibliographique, contrôle, simulation et données expérimentales nécessaires à la validation des modèles, Rapport IFPEN n°59886, 2007
- ¹⁶³ Madia G., Koebel M., Elsener M., Wokaun A., Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4008-4015
- ¹⁶⁴ Raux S., Forti L., Barbusse S., Plassat G., Pierron L., Monier R., Momique J.-C., Pain C., Dionnet B., Zervas E., Rouveirrolles P., Dorlhene P., French Program on the Impact of Engine Technology on Particulate Emissions, Size Distribution and Composition - Heavy Duty Diesel Study, SAE Technical Paper 2005-01-0190 (2005)
- ¹⁶⁵ Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 1-36
- ¹⁶⁶ Forzatti P., Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 221-236
- ¹⁶⁷ Chapman D., Behavior of titania-supported vanadia and tungsta SCR catalysts at high temperatures in reactant streams: Tungsten and vanadium oxide and hydroxide vapor pressure reduction by surficial stabilization, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 143–150
- ¹⁶⁸ Grossale A., Nova I., Tronconi E., Study of a Fe–zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment, *Catalysis Today* 136 (2008) 18–27
- ¹⁶⁹ Fang H., DaCosta H., Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 17–34
- ¹⁷⁰ Buckley S., Damm C., Vitovec W., Sgro L., Sawyer R., Koshland C., Lucas D., Ammonia detection and monitoring with photofragmentation fluorescence, *Applied Optics* 37 (1998) 8382-8391
- ¹⁷¹ Meienburg W., Wolfrum J., Neckel H., In situ measurement of ammonia concentration in industrial combustion systems, *Symposium International on Combustion* 23 (1991) 231-236
- ¹⁷² Droz-Georget T., Zyrianov M., Reisler H., Chandler D., Correlated distributions in the photodissociation of HNCO to NH(X ³Σ⁻, a¹Δ) + CO(X ¹Σ⁺) near the barrier on S₁, *Chemical Physics Letters* 276 (1997) 316-324
- ¹⁷³ Li Y., Zhao H. et al., In-Cylinder Measurements of Fuel Stratification in a Twin-Spark Three-Valve SI Engine, SAE Technical Paper 2004-01-1354 (2004)
- ¹⁷⁴ Di Pancrazio A., Raux S., Visualisation du spray d'AdBlue à l'échappement dans un système SCR-urée, Rapport IFPEN n°62276 (2012)
- ¹⁷⁵ Lecompte M., Raux S., Visualisation par LIF-tracer du spray d'AdBlue à l'échappement dans un système SCR-urée, Rapport IFPEN n°62731 (2013)
- ¹⁷⁶ Koebel M., Elsener M., Kleemann M., Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines, *Catalysis Today* 59 (2000) 335–345
- ¹⁷⁷ Frobert A., Leblanc M., Creff Y., Raux S., SCR pour véhicule particulier - Étude d'une solution de traitement des NO_x pour moteur Diesel par SCR à l'urée, Rapport IFPEN n°60818 (2009)
- ¹⁷⁸ Frobert A., Creff Y., Raux S., Charial C., Audouin A., Gagnepain L., SCR for Passenger Car: the Ammonia-Storage Issue on a Fe-ZSM5 Catalyst, SAE Technical Paper 2009-01-1929 (2009)
- ¹⁷⁹ Nova I., Colombo M., Tronconi E., Schmeisser V., Weibel M., The NH₃ Inhibition Effect in the Standard SCR Reaction over a Commercial Fe-zeolite Catalyst for Diesel Exhaust Aftertreatment: An Experimental and Modeling Study, SAE Technical Paper 2011-01-1319 (2011)
- ¹⁸⁰ Zinola S., Raux S., Application de la catalyse SCR-urée aux moteurs à allumage commandé mélange pauvre, Rapport IFPEN n°61014 (2009)
- ¹⁸¹ Zinola S., Raux S., Dabadie J.-C., Simulation of Urea-SCR Process Applied to Lean-Burn SI Engines, SAE Technical Paper 2009-01-2776 (2009)
- ¹⁸² Delhomme O., Herckes P., Millet M., Determination of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols using HPLC fluorescence with a post-column derivatisation technique, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389 (2007) 1953-1959

- ¹⁸³ Kieffer C., Lavy J., Jeudy E., Bats N., Delahay G., Characterisation of a Commercial Automotive NH₃-SCR Copper-Zeolite Catalyst, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 40–44
- ¹⁸⁴ Colombo M., Nova I., Tronconi E., A comparative study of the NH₃-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst, *Catalysis Today* 151 (2010) 223–230
- ¹⁸⁵ Frobert A., Raux S., Laboratoire roulant Post-Traitement - Synthèse de l'utilisation, Rapport IFPEN à paraître, 2013
- ¹⁸⁶ Kamasamudram K., Currier N., Szailer T., Yezerets A., Why Cu- and Fe-Zeolite SCR Catalysts Behave Differently At Low Temperatures, SAE Technical Paper 2010-01-1182 (2010)
- ¹⁸⁷ Kato N., Kokune N., Lemire B., Walde T., Long Term Stable NO_x Sensor with Integrated In-Connector Control Electronics, SAE Technical Paper 1999-01-0202 (1999)
- ¹⁸⁸ Moos R., A brief overview on automotive exhaust gas sensors based on electroceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(5) (2005) 401–413
- ¹⁸⁹ Walde T., Nakasone, Smart NO_x-Sensor Application in diesel systems, 5th International CTI Forum Exhaust Systems, Nuertingen, Germany, 2007
- ¹⁹⁰ Schär C., Onder C., Geering H., Control of an SCR Catalytic Converter System for a Mobile Heavy-Duty Application, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 14 (2006) 641–653
- ¹⁹¹ Kleemann M., Elsener M., Koebel M., Wokaun A., Hydrolysis of Isocyanic Acid on SCR Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4120–4126
- ¹⁹² Frobert A., Raux S., Creff Y., Jeudy E., About Cross-Sensitivities of NO_x Sensors in SCR Operation, SAE Technical Paper 2013-01-1512 (2013)
- ¹⁹³ Acke F., Westerberg B., Skoglundh M., Selective Reduction of NO by HNCO over Pt Promoted Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 179 (1998) 528–536
- ¹⁹⁴ Chen Z., Yang W., Zhou J., Lu H., Liu J., Cen K., HNCO hydrolysis performance in urea-water solution thermohydrolysis process with and without catalysts, *J Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng)* 2010 11(11):849–856
- ¹⁹⁵ Kröcher O., Elsener M., Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009) 75–89
- ¹⁹⁶ Zhao H., Tonkyn R., Barlow S., Koel B., Peden C., Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 282–290
- ¹⁹⁷ Frobert A., Procédé de détection de composés azotés contenus dans des gaz d'échappement, notamment de moteur à combustion interne, Dépôt de brevet français 12/02.027, 17 Jul 2012
- ¹⁹⁸ Economic Commission for Europe, Inland Transport Committee, World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations, Working Party on Pollution and Energy, Sixty-sixth session, Geneva, 3-7 June 2013
- ¹⁹⁹ He Y., Brown D., Lu S., Paratore M., Li J., Opportunities and Challenges for Blended 2-Way SCR/DPF Aftertreatment Technologies, SAE Technical Paper 2009-01-0274 (2009)
- ²⁰⁰ Ballinger T., Cox J., Konduru M., De D., Manning W., Andersen P., Evaluation of SCR Catalyst Technology on Diesel Particulate Filters, SAE Technical Paper 2009-01-0910 (2009)
- ²⁰¹ Tan J., Solbrig C., Schmiege S., The Development of Advanced 2-Way SCR/DPF Systems to Meet Future Heavy-Duty Diesel Emissions, SAE Technical Paper 2011-01-1140 (2011)
- ²⁰² Bermúdez V., Lujan J., Pla B., Linares W., Effects of low pressure exhaust gas recirculation on regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty diesel engine, *Energy* 9 (2011) 5655–5665
- ²⁰³ Devadas M., Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM5, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 2006
- ²⁰⁴ Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A., Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 25 – 64
- ²⁰⁵ Dědeček J., Čapek L., Sazama P., Sobalík Z., Wichterlová B., Control of metal ion species in zeolites by distribution of aluminium in the framework: From structural analysis to performance under real conditions of SCR-NO_x and NO, N₂O decomposition, *Applied Catalysis A-General* 391 (2011) 244–253
- ²⁰⁶ Dacquin J.P., Dujardin C., Granger P., Catalytic decomposition of N₂O on supported Pd catalysts: Support and thermal ageing effects on the catalytic performances, *Catalysis Today* 137 (2008) 390–396
- ²⁰⁷ Park J.-H., Choung J.-H., Nam I.-S., Ham S.W., N₂O decomposition over wet-and solid-exchanged Fe-ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 342–354
- ²⁰⁸ Pirngruber G., Roy P.K., Prins R., The role of autoreduction and of oxygen mobility in N₂O decomposition over Fe-ZSM-5, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 147 – 157
- ²⁰⁹ Smeets P.J., Groothaert M.H., van Teeffelen R.M., Leeman H., Hensen E.J.M., Schoonheydt R.A., Direct NO and N₂O decomposition and NO-assisted N₂O decomposition over Cu-zeolites: Elucidating the influence of the Cu-Cu distance on oxygen migration, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 358–368

-
- ²¹⁰ Jiřa K., Nováková J., Schwarze M., Vondrová A., Sklenák S., Sobalik Z., Role of the Fe-zeolite structure and iron state in the N₂O decomposition: Comparison of Fe-FER, Fe-BEA, and Fe-MFI catalysts, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 27-34
- ²¹¹ Tang W., Youngren D., SantaMaria M., Kumar S., On-Engine Investigation of SCR on Filters (SCRoF) for HDD Passive Applications, SAE Technical Paper 2013-01-1066 (2013)
- ²¹² Park S.-Y., Narayanaswamy K., Schmiege S., Rutland C., A Model Development for Evaluating Soot-NO_x Interactions in a Blended 2-Way Diesel Particulate Filter/Selective Catalytic Reduction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15582–15592
- ²¹³ Guo G., Warner J., Cavataio G., Dobson D., Badillo E., Lambert C., The Development of Advanced Urea-SCR Systems for Tier 2 Bin 5 and Beyond Diesel Vehicles, SAE Technical Paper 2010-01-1183 (2010)
- ²¹⁴ Cavataio G., Warner J., Girard J., Ura J., Dobson D., Lambert C., Laboratory Study of Soot, Propylene, and Diesel Fuel Impact on Zeolite-Based SCR Filter Catalysts, SAE Technical Paper 2009-01-0903 (2009)
- ²¹⁵ Lee J., Paratore M., Brown D., Evaluation of Cu-Based SCR/DPF Technology for Diesel Exhaust Emission Control, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 1, pp. 96–101, 04 2008
- ²¹⁶ Watling T., Lopez Y., Pless J., Sukumar B., Klink W., Markatou P., Removal of Hydrocarbons and Particulate Matter Using a Vanadia Selective Catalytic Reduction Catalyst: An Experimental and Modeling Study, SAE 2013-01-1071 (2013)
- ²¹⁷ Mehring M., Elsener M., Kröcher O., Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia over Soot, *ACS Catal.* 2012, 2, 1507–1518

Annexe I : Cycles d'homologation et niveaux d'émission

Les procédures d'homologation des véhicules comprennent un cycle de test et des limites d'émissions à ne pas dépasser. Une distinction majeure s'opère entre les véhicules légers destinés aux transport de personnes ou de marchandises de faible masse d'une part, et les véhicules lourds routiers et non routiers d'autre part. Pour l'homologation des premiers, le véhicule complet doit effectuer un parcours-type au banc à rouleaux, tandis que pour les seconds, seul le moteur est évalué au banc d'essais selon un mode de sollicitation différent selon qu'il est destiné au transport routier ou non.

Pour l'homologation des véhicules légers, des cycles et valeurs limites différents s'appliquent en Europe, en Amérique du Nord et au Japon par exemple. En Europe, le cycle en application depuis Euro 3 en 2000 est le NEDC (New European Driving Cycle), qui ne diffère du précédent que par la suppression d'une phase préalable de fonctionnement au ralenti du moteur pendant quarante secondes. Le NEDC est composé de quatre répétitions d'une phase de roulage de type urbain nommée ECE (Economic Commission for Europe) d'une durée unitaire de 195 s et d'une phase de roulage de type extra-urbaine nommée EUDC (Extra-Urban Driving Cycle) de 400 s (Figure I-1).

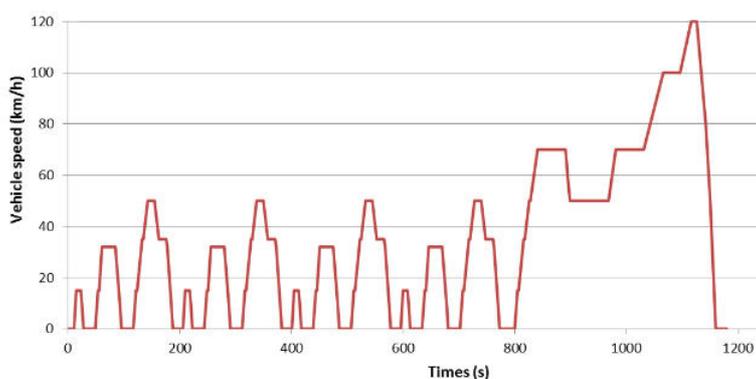


Figure I-1 : Vitesse du véhicule sur le cycle NEDC

Les valeurs limites d'émissions polluantes à respecter pour l'homologation des véhicules équipés de moteurs Diesel sont reportées dans le Tableau I-1. On observe que les réductions ont surtout concerné les émissions de NO_x et de particules. Elles sont exprimées en gramme par kilomètre parcouru par le véhicule. Pour Euro 6, le nombre de particules émises par kilomètre devient lui aussi limité. Les étapes des normes Euro sont par convention notées en chiffres arabes pour les véhicules légers et en chiffres romains pour les véhicules lourds.

Tableau I-1 : Valeurs limites d'émissions polluantes pour l'homologation des véhicules légers équipés de moteurs Diesel

Diesel	Date	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM	PN
		g/km	g/km	g/km	g/km	g/km	#/km
Euro 2, IDI	1996	1.0	-	0.7	-	0.08	-
Euro 2, DI				0.9		0.10	
Euro 3	2000	0.64	-	0.56	0.50	0.05	-
Euro 4	2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025	-
Euro 5a	2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005	-
Euro 5b	2011	0.50	-	0.23	0.18	0.005	6.0×10^{11}
Euro 6	2014	0.50	-	0.17	0.08	0.005	6.0×10^{11}

D'autres valeurs s'appliquent pour les véhicules équipés de motorisations à essence, et d'autres encore pour les véhicules utilitaires répartis en trois classes de masse.

Des travaux sont en cours au sein de la commission économique pour l'Europe des Nations Unies pour harmoniser au niveau mondial les procédures de test des véhicules légers qui devraient entrer en vigueur pour les prochaines échéances normatives. Un cycle de test WLTC (Worldwide harmonized Light-duty Test Cycle) a déjà été défini, dont le but est de mieux représenter l'usage réel du véhicule et donc de ses émissions que ne le font les cycles actuels. Il comprend quatre phases de roulage consécutives de vitesse moyenne croissante (Figure I-2).

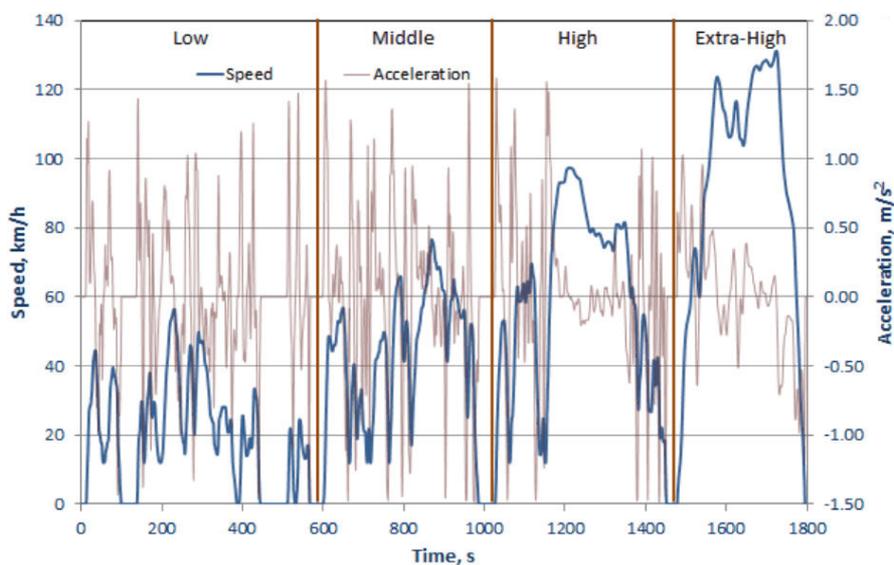


Figure I-2 : Traces temporelles de vitesse et d'accélération du véhicule du cycle WLTC

Les cycles de test des moteurs de véhicules lourds sont désormais harmonisés au niveau mondial. Les moteurs de véhicules routiers doivent subir les tests WHSC (Worldwide Harmonized Steady-state driving Cycle), qui consiste en une succession de points de fonctionnement du moteur à l'état stationnaire, et WHTC (Worldwide Harmonized Transient

driving Cycle), qui consiste en une sollicitation du moteur très dynamique faisant varier simultanément régime et charge du moteur pour une bonne représentation d'une utilisation réelle sur route. Les moteurs des engins non routiers doivent quant à eux subir le seul test NRTC (Non-Road Transient Cycle), composé à l'instar du WHTC de fonctionnements transitoires du moteur (Figure I-3).

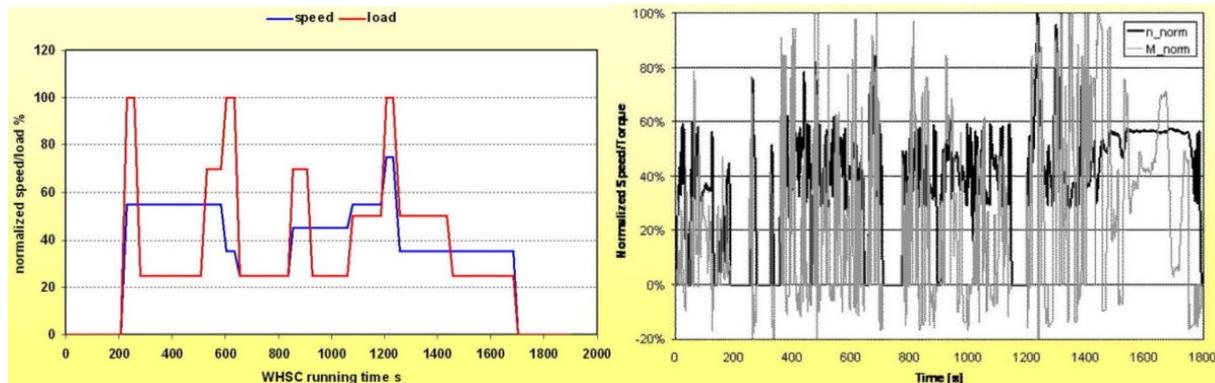


Figure I-3 : Traces temporelles de régime de rotation et de charge du moteur des cycles WHSC (à gauche) et WHTC (à droite)

Ces cycles entrent en vigueur pour l'homologation des véhicules lourds pour l'étape normative Euro VI. Auparavant, depuis les normes Euro III, les cycles stationnaire ESC (European Steady-state Cycle) et transitoire ETC (European Transient Cycle) s'appliquaient au seul échelon européen. Le graphe de gauche de la Figure I-4 présente la méthode de définition des régimes de rotation du moteur pour le cycle ESC, qui sont ainsi adaptés à puissance délivrée par chaque moteur. Les émissions de polluants mesurées pour chaque point de fonctionnement du cycle ESC sont moyennées en appliquant une pondération à chacune des treize mesures comme illustré dans le graphe de droite de la Figure I-4.

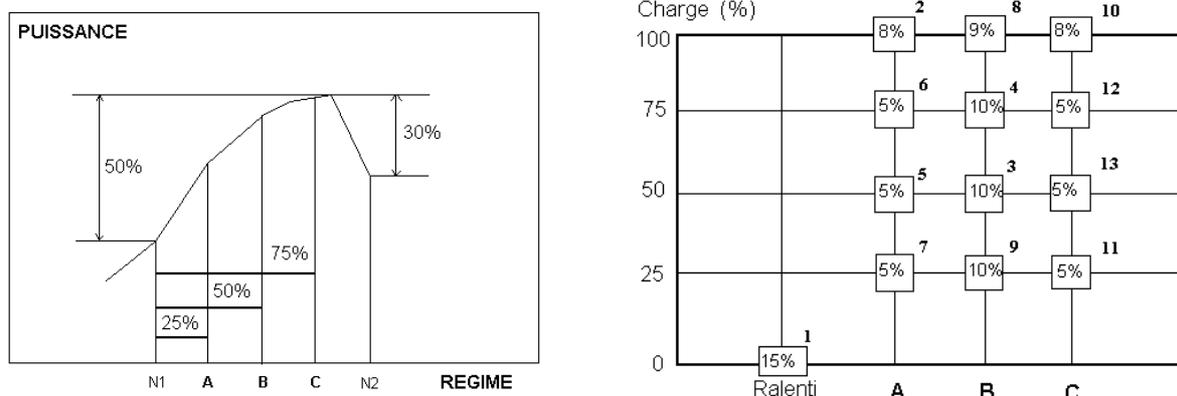


Figure I-4 : Méthode de calcul des régimes de rotation du moteur A, B et C pour le cycle ESC (à gauche), et pondération des 13 points de fonctionnement du cycle (à droite)

Dans le Tableau I-2 sont reportées les valeurs limites d'émissions polluantes pour l'homologation des véhicules lourds routiers pour les normes depuis Euro II (pour Euro I en 1992, des seuils existent mais obtenus sur un autre cycle d'homologation, non développé ici). Elles sont exprimées en gramme par unité de travail fourni par le moteur, exprimé en kW.h. Pour Euro VI, le nombre de particules émises par unité de travail devient lui aussi limité.

Tableau I-2 : Valeurs limites d'émissions polluantes pour l'homologation des véhicules lourds routiers

	Date	Test	CO g/kWh	HC g/kWh	NOx g/kWh	PM g/kWh	PN #/kWh
Euro II	1996	ESC	4.0	1.1	7.0	0.25	-
	1998	ESC	4.0	1.1	7.0	0.15	-
Euro III	2000	ESC	2.1	0.66	5.0	0.10	-
Euro IV	2005	ESC	1.5	0.46	3.5	0.02	-
Euro V	2008	ESC	1.5	0.46	2.0	0.02	-
Euro VI	2013	WHSC	1.5	0.13	0.4	0.01	8.0×10^{11}

Des valeurs limites d'émissions s'appliquent également pour les procédures transitoires, que nous ne reportons toutefois pas ici car le document ne s'y réfère aucunement.

Annexe II : Généralités sur le fonctionnement des moteurs

Dans cette annexe sont décrites les notions spécifiques aux moteurs à combustion interne d'intérêt pour la lecture du document complet. L'exemple pris est celui du moteur Diesel auquel le document fait essentiellement référence. En fin d'annexe, les principales spécificités du moteur à allumage commandé seront citées.

La combustion dans un moteur thermique suit un cycle composé de quatre phases, aussi appelées « temps » : une phase d'admission de l'air, une phase de compression, une phase de combustion (du gazole injecté) et de détente des gaz, une phase de vidange des gaz brûlés (Figure II-1).

L'injection du carburant dans le cylindre est commandée lorsque la température de l'air est suffisamment élevée pour qu'ait lieu l'auto-inflammation du carburant, ce qui se produit en fin de phase de compression. Dans un moteur Diesel, le rapport entre le volume lorsque le piston est au point le plus bas (PMB, point mort bas) et celui restant lorsque le piston est au point le plus haut (PMH, point mort haut) s'échelonne selon les choix des constructeurs entre 14 et 18. On appelle aussi ce rapport de volumes le rapport volumétrique de compression.

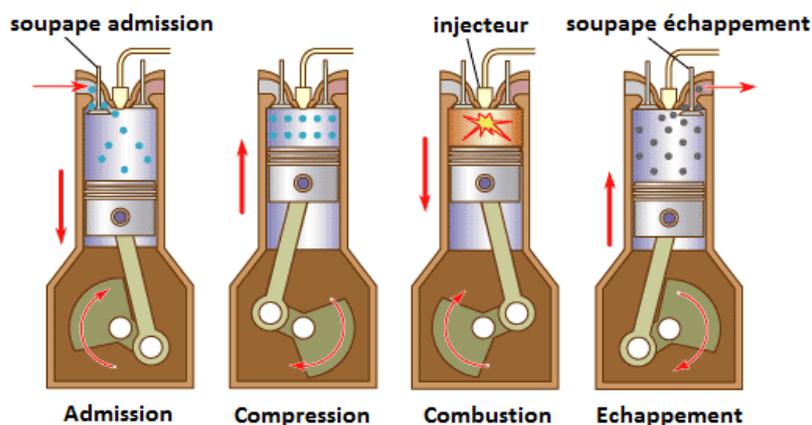


Figure II-1 : Cycle à quatre temps d'un moteur Diesel

Selon les conditions de roulage du véhicule, la puissance que doit délivrer le moteur varie. Par exemple, pour une même vitesse du véhicule (donc une même vitesse de rotation du moteur et un même rapport de boîte de vitesse engagé), la puissance que devra fournir le moteur sera plus élevée si une côte doit être gravie que si la route ne présente pas de dénivelé. A régime de rotation du moteur donné, l'ajustement de la puissance se fait par la quantité de carburant introduite qui conditionne le couple moteur, exprimé en Newton.mètre (N.m). On parlera de

faible charge lorsque le couple fourni par le moteur est faible, et de forte charge à l'inverse pour un couple important.

Depuis une quinzaine d'années, les moteurs Diesel du secteur automobile sont tous équipés de systèmes d'injection directe du carburant permettant des injections multiples au cours d'un même cycle moteur. Pour des raisons d'optimisation de la combustion, l'injection principale de carburant destinée à générer le travail du moteur peut être scindée en deux, ou encore être précédée d'une pré-injection d'une faible masse de carburant appelée injection pilote, ou encore être suivie d'une injection de carburant appelée post-injection tardive ou lointaine. L'injection pilote a vocation à amorcer la combustion de façon plus progressive et par conséquent à limiter le bruit de combustion et la formation de NOx. La post-injection d'une faible quantité de gazole sert à relancer la fin de combustion pour notamment oxyder les suies formées lors de l'injection principale ; une plus forte quantité de gazole peut également être post-injectée de façon à apporter des espèces chimiques réductrices aux éléments de post-traitement lors des événements de régénération des filtres à particules, de réduction des NOx stockés sur les pièges à NOx ou encore de désulfatation des pièges à NOx.

L'injection de gazole est réalisée à forte pression, à la fois pour vaincre la pression régnant dans le moteur en fin de compression et pour finement atomiser le spray. Comme montré en Figure II-2, l'injection de gazole est réalisée près du PMH ; la forme concave du piston sert de zone de mélange entre gazole et air dont la forme est optimisée pour favoriser le processus de combustion.

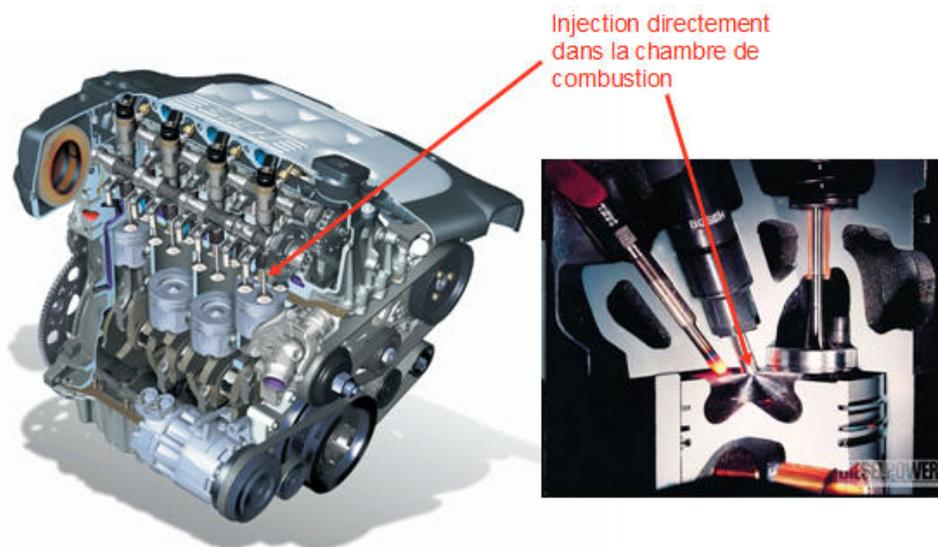


Figure II-2 : Coupe d'un moteur Diesel et zoom sur l'évènement d'injection lorsque le piston est proche du PMH

L'angle de rotation du vilebrequin qui sépare le début de l'injection du carburant du point mort haut (cf. Figure II-1) s'appelle l'avance à l'injection. Dans le cas d'injections multiples, il faudra préciser avance à l'injection pilote, avance à l'injection principale, etc. Une avance négative, par exemple -10° , signifie que l'injection débute alors que le vilebrequin a tourné de dix degrés après que le piston a atteint le point mort haut : l'injection débute dans la phase de détente.

La combustion du gazole ne débute qu'après un délai la séparant du début de l'introduction du carburant. Ce délai dit d'auto-inflammation est nécessaire à ce que les processus physiques de vaporisation et chimiques d'initiation des réactions d'oxydation aient lieu. Démarre alors une phase de combustion très rapide de la fraction pré-mélangée, qu'on appelle combustion de pré-mélange. S'ensuit l'établissement d'une flamme dite de diffusion, composée de deux phases : la première « contrôlée » par l'injection, localisée à la périphérie du jet de carburant et entretenue par le taux d'introduction de carburant, et la seconde « non contrôlée » après la fin d'injection, combustion favorisée par l'aérodynamique interne, la localisation du carburant et la géométrie de la chambre.

Le délai d'auto-inflammation peut varier dans de larges proportions entre plusieurs formulations de carburant (cf. paragraphe 2.1). L'indice de cétane du carburant reflète cette propriété du carburant de nécessiter un délai plus ou moins long pour s'auto-enflammer. L'indice de cétane est mesuré au moyen d'un moteur dont le rapport volumétrique de compression est variable, appelé moteur CFR (Cooperative Fuel Research). Deux carburants bornent l'échelle : α -méthylnaphtalène, dont l'indice est fixé à 0, et hexadécane, dont l'indice est fixé à 100. Le gazole actuellement commercialisé en Europe doit avoir un indice supérieur à 51.

Un paramètre important pour qualifier les proportions entre la masse d'air enfermée dans le moteur et la quantité de carburant injecté est nommé la « richesse ». Plus exactement, la richesse est le rapport entre le ratio massique d'air et de carburant effectif et le ratio massique stœchiométrique. Par exemple, une richesse inférieure à 1 qualifie un mélange en excès d'oxygène par rapport à la masse nécessaire pour oxyder tout le carburant introduit. Dans une combustion de type Diesel, le mélange très hétérogène entre air et carburant résultant de l'injection directe du carburant fait intervenir une autre notion, la richesse locale. Pour une richesse moyenne donnée, il existe des zones de la chambre de combustion à richesse presque nulle car dénuées de carburant, tandis qu'à proximité des jets de carburant, la richesse locale

peut être très supérieure à l'unité. Cette notion est notamment utilisée dans les paragraphes 2.2 et 2.3.

De façon à réduire la formation des NO_x lors de la combustion, la recirculation des gaz d'échappement est une technique très largement utilisée. Le principe est de prélever une partie des gaz d'échappement et de les mélanger (après éventuel refroidissement dans un échangeur) avec l'air lors de la phase d'admission (Figure II-3). Les raisons de l'influence sur les émissions de NO_x sont expliquées au paragraphe 1.5.

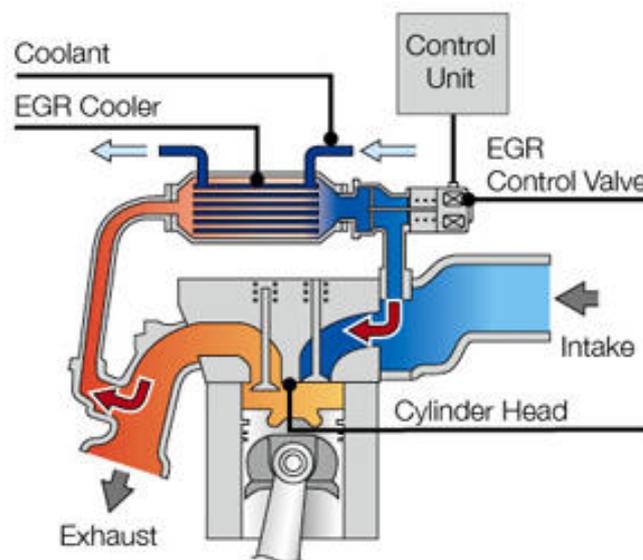


Figure II-3 : Schéma de principe de la recirculation des gaz d'échappement (EGR)

L'EGR a en revanche tendance à augmenter la formation de particules, car il réduit la fraction d'oxygène dans la chambre de combustion. Plus généralement, il est habituel de considérer que pour une architecture de moteur donnée, les mesures destinées à réduire la production de NO_x accroissent celles de particules, et réciproquement. Ce principe d'ordre général est communément appelé « compromis NO_x/particules ».

Les moteurs à allumage commandé sont appelés ainsi en raison de l'initiation de la combustion déclenchée au moyen, le plus souvent, d'une étincelle à la bougie d'allumage. Cette dénomination regroupe essentiellement les moteurs alimentés à l'essence et au gaz, naturel ou de pétrole liquéfié (GPL).

Par rapport aux moteurs Diesel, les systèmes d'injection diffèrent également. Une partie des moteurs à allumage commandé fonctionnent avec une injection indirecte, signifiant que c'est un mélange carburé et non de l'air qui entre dans le moteur lors de la phase d'admission. L'autre

partie, qui ne concerne pas les moteurs alimentés au gaz, est à injection directe, mais à bien plus faible pression d'injection que les moteurs Diesel.

La combustion de l'immense majorité des moteurs à allumage commandé est opérée à richesse 1. Cette combustion, qui génère des gaz d'échappement à faible teneur en oxygène, permet d'utiliser un catalyseur trois-voies pour réduire simultanément les émissions de NO_x, CO et HC.

Production scientifique

Rapports confidentiels IFPEN

1. Rapport IFPEN n°43196, 1996, Analyse du phénomène d'auto-stabilité de la combustion ATAC, Raux S.
2. Rapport IFPEN n°44313, 1998, Composition des GPL/C et fonctionnement moteur. Phase 1 : état de l'art, Raux S., Montagne X.
3. Rapport IFPEN n°53073, 2000, Rôle de l'Aquazole sur les émissions de polluants d'un moteur de poids lourd Euro II. Impact de différentes formulations gazole/eau, Raux S., Montagne X.
4. Rapport IFPEN n°53095, 2000, Impact de la formulation des carburants futurs sur le fonctionnement des moteurs des années à venir. Volet "Diesel poids lourd". Première étape (étude FSH, contrat n° 21386), Raux S., Montagne X.
5. Rapport IFPEN n°54302, 2000, Impact de l'Aquazole sur les émissions de polluants et la granulométrie des particules d'un moteur de poids lourd Euro II, Raux S., Montagne X.
6. Rapport IFPEN n°54420, 2000, Impact de l'incorporation d'esters d'huiles végétales sur les émissions non réglementées des moteurs Diesel, Raux S., Montagne X.
7. Rapport IFPEN n°54422, 2000, Rôle de l'Aquazole sur les émissions de polluants d'un moteur de poids lourd Euro II. Impact de l'introduction d'ester méthylique de colza, Raux S., Montagne X.
8. Rapport IFPEN n°56438, 2001, Examen de la composition des particules à l'échappement en fonction de la granulométrie, Raux S., Montagne X.
9. Rapport IFPEN n°56707, 2002, Caractérisation des émissions de particules (quantité, granulométrie) d'un moteur prototype de poids lourds satisfaisant les normes Euro IV, Raux S., Forti L.
10. Rapport IFPEN n°56808, 2002, Influence des paramètres physiques et chimiques des gazoles sur le fonctionnement d'un moteur diesel équipé d'un système d'injection common rail, Raux S., Montagne X.
11. Rapport IFPEN n°57021, 2002, GSM P1.1 - Application des pièges à NOx pour moteur diesel. Effet du plasma, Raux S., Dementhon J.-B.
12. Rapport IFPEN n°57022, 2002, GSM P1.1 - Application des pièges à NOx pour moteur diesel. Impact du soufre et effet du plasma, Raux S., Dementhon J.-B.

13. Rapport IFPEN n°57228, 2003, Influence des technologies moteur sur la granulométrie des particules. Volet poids lourds (Primequal-Predit 1996-2000), Raux S., Forti L.
14. Rapport IFPEN n°57437, 2003, Étude GSM P1.1 - Rôle du soufre sur la perte d'efficacité d'un piège à NOx. Complément d'essais sur l'impact du soufre du lubrifiant, Raux S., Lavy J.
15. Rapport IFPEN n°58046, 2004, Impact de la combinaison FAP CRT + EGR + SCR sur le niveau des émissions de NOx et sur les consommations (carburant + urée). Comparaison avec une solution sans EGR, Raux S., Bourry B.
16. Rapport IFPEN n°58377, 2004, GSM P1.1 2003 - The 4-way catalysis dedicated to a passenger car diesel engine, Raux S.
17. Rapport IFPEN n°58528, 2004, Investigation and optimisation of regenerations conditions of a close coupled catalysed DPF on G9T600 engine, Raux S., Kerdelhue F.
18. Rapport IFPEN n°58686, 2004, DPNR (Diesel Particulate and NOx Reduction) - Evaluation on an engine test bench, Raux S.
19. Rapport IFPEN n°59886, 2007, Traitement des NOx par SCR à l'urée : étude bibliographique, contrôle, simulation et données expérimentales nécessaires à la validation des modèles., Millet C.-N., Raux S.
20. Rapport IFPEN n°59914, 2007, Développement catalyse 4 voies : étude synergie NOx/PM, Raux S., Serrano D., Frobert A.
21. Rapport IFPEN n°60087, 2007, Specifications for the NOx-trap regeneration, Mateu Estarellas M., Creff Y., Zinola S., Raux S.
22. Rapport IFPEN n°60093, 2007, 4W system development : cordierite CSF system function development, Zinola S., Creff Y., Raux S., Mateu Estarellas M.
23. Rapport IFPEN n°60178, 2008, Mise en œuvre d'un injecteur de gazole à l'échappement d'un moteur diesel pour la gestion d'un système de post-traitement piège à NOx + FàP : rapport de capitalisation de l'expérience, Mateu Estarellas M., Creff Y., Zinola S., Raux S.
24. Rapport IFPEN n°60189, 2008, Predit : caractérisation fonctionnelle de piège à NOx pour moteur IDE 2^{ème} génération, Raux S., Lavy J., Armaroli T., Tihay F.
25. Rapport IFPEN n°60818, 2009, SCR pour véhicule particulier. Étude d'une solution de traitement des NOx pour moteur Diesel par SCR à l'urée, Frobert A., Leblanc M., Creff Y., Raux S.
26. Rapport IFPEN n°61014, 2009, Application de la catalyse SCR-urée aux moteurs à allumage commandé mélange pauvre, Zinola S., Raux S.

27. Rapport IFPEN n°61152, 2009, État de l'art / Catalyse d'oxydation diesel, Raux S., Tihay F., Jeudy E., Frobert A.
28. Rapport IFPEN n°62075, 2011, RedNOx : réduction des NOx par les hydrocarbures. Rapport final, Frobert A., Raux S.
29. Rapport IFPEN n°62275, 2012, Dual-SCR à l'éthanol, Frobert A., Raux S.
30. Rapport IFPEN n°62276, 2012, Visualisation du spray d'AdBlue à l'échappement dans un système SCR-urée, Di Pancrazio A., Raux S.
31. Rapport IFPEN n°62570, 2012, NOSICA : NOx réduction sur filtre SiC catalysé. Rapport final, Di Pancrazio A., Frobert A., Raux S.
32. Rapport IFPEN n°62731, 2013, Rapport de recherche. Visualisation par LIF-tracer du spray d'AdBlue à l'échappement dans un système SCR-urée, Lecompte M., Raux S.
33. Rapport IFPEN n°63036, 2013, Laboratoire roulant Post-Traitement - Synthèse de l'utilisation, Frobert A., Raux S.
34. Rapport IFPEN n°63037, 2013, Caractérisation de catalyseur SCR frais et vieilli et méthodes associées, Frobert A., Raux S.

Articles publiés dans revues à comité de lecture

1. Hochart N., Jeuland N., Montagne X., Raux S., Belot G., Cahill B., Faucon R., Petit A., Michon S., Present day engines pollutant emissions: Proposed model for refinery bases impact, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 58 (1): 7-32, Jan-Feb 2003
2. Forti L., Jeuland N., Raux S., Pasquereau M., Analysis of the particulates emitted by internal combustion engines, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 60 (6): 995-1011, Nov-Dec 2005
3. Mauviot G., Le Berr F., Raux S., Perretti F., Malbec L.-M., Millet C.-N., 0D Modelling: a Promising Means for After-treatment Issues in Modern Automotive Applications, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 64 (3): 285-307, May-Jun 2009
4. Raux S., Frobert A., Jeudy E., Low Temperature Activity of Euro4 Diesel Oxidation Catalysts: Comprehensive Material Analyses and Experimental Evaluation of a Representative Panel, Topics in Catalysis, 52 (13-20): 1903-1908, Dec 2009
5. Frobert A., Raux S., Rousseau S., Blanchard G., Analysis of the coupling of HC-SCR by ethanol and NH₃-SCR on real engine emissions, Topics in Catalysis, 56 (1-8): 125-129, May 2013

Autres articles scientifiques

1. Esterlingot E., Guibert P., Lavy J., Raux S., Thermodynamical and optical analyses of controlled autoignition combustion in two-stroke engines, SAE 978473 (1997)
2. Hochart N., Raux S., Montagne X., Belot G., Delage A., Faucon R., Petit A., Michon S., Present day diesel engine pollutant emissions: Proposed model for refinery bases impact, SAE 2000-01-1852 (2000)
3. Raux S., Forti L., Barbusse S., Plassat G., Pierron L., Monier R., Momique J.-C., Pain C., Dionnet B., Zervas E., Rouveiroles P., Dorlhene P., French Program on the Impact of Engine Technology on Particulate Emissions, Size Distribution and Composition Heavy-Duty Diesel Study, SAE 2005-01-0190 (2005)
4. Armaroli T., Lambert A., Lavy J., Raux S., Tihay F., Dorge S., Mahzoul H., Gilot P., Climaud P., Sassi A., LeTallec T., Rohr F., Sulfated and Desulfated Lean NO_x-Trap Characterization for Optimized Management Strategy in Gasoline Applications, SAE 2006-01-1068 (2006)
5. Frobert A., Creff Y., Lepreux O., Schmidt L., Raux S., Generating Thermal Conditions to Regenerate a DPF: Impact of the Reductant on the Performances of Diesel Oxidation, SAE 2009-01-1085 (2009)
6. Frobert A., Creff Y., Raux S., SCR for Passenger Car: the Ammonia-Storage Issue on a Fe-ZSM5 Catalyst, SAE 2009-01-1929 (2009)
7. Zinola S., Raux S., Dabadie J.-C., Simulation of Urea-SCR Process Applied to Lean-Burn SI Engines, SAE 2009-01-2776 (2009)
8. Frobert A., Raux S., Lahougue A., Hamon C., Pajot K., Blanchard G., HC-SCR on Silver-Based Catalyst: From Synthetic Gas Bench to Real Use, SAE 2011-01-2092, SAE Int. J. Fuels Lubr. 5(1):389-398, 2012
9. Frobert A., Raux S., Jeudy E., Creff Y., About Cross-Sensitivities of NO_x sensors in SCR Operation, SAE 2013-01-1512 (2013)

Conférences sans publication

1. Frobert A., Raux S., Lahougue A., Hamon C., Pajot K., Blanchard G., HC-SCR on Silver-Based Catalyst: From Synthetic Gas Bench to Real Use, MinNO_x conference, Berlin, Germany (2010)
2. Noël L., Hayrault P., Leblanc M., Raux S., Jeuland N., Detailed characterization of nanoparticles emitted by spark ignition direct injection engines, 17th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zürich, Switzerland (2013)
3. Zinola S., Leblanc M., Raux S., R'Mili B., Boréave A., Vernoux P., Particle number characterization from a spark ignition direct injection engine with a gasoline particulate

filter, 17th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zürich, Switzerland (2013)

4. R'Mili B., Boreave A., Hernandez Y., Tsampas M., Charbonnel N., Retailleau-Mevel L., Danna B., Vernoux P., Leblanc M., Zinola S., Raux S., Ultrafine particulate matter emissions from a gasoline direct injection engine, European Aerosol Conference, Prague, Czech Republic (2013)
5. Zinola S., Leblanc M., Boréave A., R'Mili B., Cartoixa B., Vernoux P., Raux S., The Particulate Number Emissions from GDI Engines: Advanced Characterization and Reduction through a Gasoline Particulate Filter with Membrane Technology, SIA International Conference: The spark Ignition Engine of the Future, Strasbourg, France (2013)

Brevets

1. Raux S., Frobert A., Procédé pour traiter des polluants contenus dans des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne, notamment pour véhicule automobile, D Demande de brevet déposée à l'Institut National de la Propriété Industrielle le 21 février 2013 sous le numéro 13/51.471
2. Raux S., Procédé de dépollution des gaz d'échappement, notamment de moteur à combustion interne, en particulier pour véhicule automobile, et installation utilisant un tel procédé, Demande de brevet déposée à l'Institut National de la Propriété Industrielle le 15 novembre 2013 sous le numéro 13/61.158