

Réduction des émissions d'oxydes d'azote

Cet article traite des problèmes posés par la réduction des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) des moteurs qui, parmi d'autres polluants, sont devenus une priorité avec le développement spectaculaire des motorisations diesel. En effet, ce type de moteur pose des problèmes spécifiques que viennent pallier de nouveaux systèmes récemment apparus sur le marché. D'autres nouveautés sont également en cours de développement sur ce sujet et nous allons simplement faire le point de l'ensemble de ces techniques. Les contenus s'adressent à tous ceux qui s'intéressent à la technologie générale des véhicules plutôt qu'aux spécialistes moteurs qui maîtrisent déjà probablement ces sujets.

Il faut tout de même rappeler que le transport VL et VI confondus, représente la première source d'émissions de NO_x (40% au début des années 90), il est donc logique que les normes aient été sévériées au cours des années car les effets de ce polluant sur la santé et l'environnement sont préoccupants. Les NO_x sont responsables de l'augmentation de la teneur en ozone (O_3) dans la basse atmosphère. Il s'agit d'une réaction photolytique produite par le rayonnement solaire dans laquelle les hydrocarbures émis (HC) sont étroitement associés. L'ozone provoque des irritations respiratoires et oculaires, et le seuil limite au delà duquel des plans d'alerte dans les zones urbaines sont mis en œuvre est de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il est donc logique que les normes fixent des limites NO_x+HC puisqu'ils agissent en association dans cette production de O_3 .

Normes en vigueur pour tous les véhicules depuis 2001(voitures)

EURO 3 diesel : $\text{NO}_x \leq 0,5 \text{ g}/\text{Km}$

$\text{NO}_x+\text{HC} \leq 0,56 \text{ g}/\text{Km}$

EURO 3 essence : $\text{NO}_x \leq 0,15 \text{ g}/\text{Km}$

$\text{HC} \leq 0,2 \text{ g}/\text{Km}$

Durabilité de ces valeurs : 80 000 Km

Normes applicables aux nouveaux véhicules en 2005 (voitures)

EURO 4 diesel : $\text{NO}_x \leq 0,25 \text{ g}/\text{Km}$

$\text{NO}_x+\text{HC} \leq 0,3 \text{ g}/\text{Km}$

EURO 4 essence : $\text{NO}_x \leq 0,08 \text{ g}/\text{Km}$

$\text{HC} \leq 0,1 \text{ g}/\text{Km}$

Durabilité de ces valeurs 100 000 Km

Une nouvelle baisse des NO_x sera probablement programmée vers 2010 par la norme EURO 5

Formation des NO_x dans le moteur

Les températures de combustion atteintes dans un moteur à combustion interne (de l'ordre de 2500 K) entraînent la formation d'oxyde nitrique NO , celui ci va subir ensuite une oxydation en NO_2 mais celle-ci étant lente elle va se poursuivre durant l'échappement. La situation d'équilibre entre ces deux constituants se trouve à des pourcentages de NO_2 très faibles dans les NO_x pour les moteurs essence et atteignant jusqu'à 0,3 pour les diesels.

La vitesse de formation des NO augmente de manière exponentielle avec la température de combustion c'est donc le facteur prépondérant qui régit les émissions du moteur. Vient en deuxième ordre la richesse, les émissions sont maximales pour

une richesse de 0,9 à 0,95 : au delà il n'y a plus assez d'O₂ disponible et en deçà la température de combustion diminue.

Réduction à la source

Une action sur les émissions propres du moteur est possible par des choix de réglages adaptés et l'adjonction de systèmes additionnels pilotés par le contrôle moteur. Par exemple :

- Réduction de l'avance à l'allumage ou à l'injection ce qui permet d'avoir une réduction des températures maximales dans la chambre.
- Réduction des rapports volumétriques des moteurs toujours pour réduire les températures.
- Réglages en mélange très pauvre pour les moteurs essence atteignant une richesse de 0,3 à 0,4 (en charge stratifiée) ce qui se situe en basse émissions de NO_x
- Réduction des taux d'introduction en diesel pour étaler la combustion et réduire les températures maximales.
- Refroidissement de l'air de suralimentation qui agit également sur toutes les valeurs de températures atteintes au cours du cycle.
- Injection de gaz d'échappement à l'admission (EGR) par un circuit dérivé piloté par le boîtier de contrôle moteur. C'est la solution la plus répandue depuis des années, elle permet de ralentir la combustion par injection d'un gaz contenant peu d'oxygène et remplaçant l'air ce qui fait chuter les températures. S'ajoute à cet effet sur la vitesse de réaction un très fort Cp (chaleur massique) du CO₂ (4 fois plus grand que celui de l'air) contenu dans les gaz d'échappement qui constitue un "piège" à chaleur au cours de la combustion.
- Filtre à particules (FAP) en diesel : ce système n'amène pas directement une réduction des NO_x mais il faut savoir que les stratégies EGR amènent toujours une augmentation des émissions de particules (le manque d'O₂ empêche la post-oxydation des suies) et il est difficile de trouver un compromis entre ces deux contraintes.
L'installation du FAP autorise des taux d'EGR importants et permet d'atteindre les objectifs de réductions de NO_x en sachant que les particules émises seront captées ce qui élargit le compromis sur les réglages.

Conclusion

Toutes les stratégies énoncées précédemment présentent l'inconvénient de pénaliser le rendement du moteur (donc d'augmenter les consommations du véhicule) ; cette perte de rendement pouvait être acceptable il y a quelques années car on tolérait son impact sur la consommation des véhicules et la puissance nominale des moteurs ne s'en ressentait pas, les cylindrées étant adaptées à ces contraintes. La dernière génération de moteurs est soumise à la règle du "sous-dimensionnement" de la cylindrée (down-sizing) qui est une voie de développement permettant la réduction des émissions de CO₂ ; il n'est plus possible sur ces "petits moteurs" d'assurer de fortes puissances au litre si le rendement est pénalisé par les réglages de dépollution. Il devient donc incontournable d'assurer un post-traitement des NO_x car les possibilités de réduction à la source sont faibles.

Post-traitement des oxydes d'azote

Catalyse 3 voies

C'est la catalyse classique des moteurs à essence qui s'applique à toute la production depuis le début des années 90.

Dans ce catalyseur 5 réactions principales ont lieu :

- Oxydation des HC par O₂
- Oxydation du CO par O₂ (*nous pouvons remarquer que seul le NO est traité par les réactions de réduction.*)
- Réduction du NO par H₂
- Réduction du NO par CO
- Réduction du NO par HC

Ces réactions se produisent dès que la température du pain catalytique dépasse 250°C environ, les oxydations se produisent pour une richesse inférieure à 1 et les réductions pour une richesse supérieure à 1. Pour que les 5 réactions soient quantitativement significatives il faut que la richesse soit parfaitement ajustée à 1 grâce au bouclage réalisé à partir de l'information donnée par une sonde à oxygène (sonde "lambda") implantée dans l'échappement.

La fenêtre de réglage est donc étroite et une raison supplémentaire de viser une richesse de 1 est aussi d'agir sur une réaction parasite qui produit de l'oxyde nitreux (N₂O) lors de la catalyse, cette réaction est minimale exactement à richesse 1. Si les quantités de N₂O émises restent faibles il faut savoir que ce produit est lui-même un puissant gaz à effet de serre (*potentiel 300 fois plus élevé que le CO₂ et les autres types de NO_x*).

De ce qui précède, nous comprenons que cette solution ne s'applique pas au moteur diesel qui est toujours en excès d'air, les moteurs à injection directe essence se retrouvent dans la même situation lorsqu'ils sont en phase pauvre. Dans les deux cas il faut faire appel à une méthode de post-traitement spécifique des NO_x.

Réduction catalytique des NO_x en présence de O₂ (catalyse déNO_x)

Il s'agit de réduire l'oxyde nitrique $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ ce qui est possible théoriquement aux températures de combustion et d'échappement mais ne se réalise pas car les vitesses de réaction sont beaucoup trop lentes, les solutions catalytiques directes ne sont donc pas applicables.

- **Solution avec additif**

C'est une voie déjà appliquée sur des moteurs industriels (stationnaires et marins), le principe consiste à injecter de l'ammoniac (NH₃) ou de l'urée (NH₂-CO-NH₂) à l'échappement afin que la catalyse suivante opère : $NO + NH_3 + 0,25O_2 \rightarrow N_2 + 1,5H_2O$. Le rapport ammoniac/oxyde nitrique doit être de l'ordre de 0,7 à 1, ce principe permet d'éliminer 70 à 80% du NO des gaz d'échappement avec une température de réaction adaptée au diesel (280 à 400 °C).

Cette technologie dénommée **SCR** (réduction catalytique sélective) n'est pas applicable en l'état actuel au véhicule léger à cause des contraintes de stockage et de distribution de l'additif (produit en plus corrosif) et d'un volume de catalyseur important ; par contre son application au véhicule industriel est tout à fait d'actualité car sur une flotte de véhicules (transports urbain par ex.) les contraintes citées plus haut sont acceptables (la consommation d'urée est de l'ordre de 5% de celle de gazole).

*Remarque : La technologie **SNCR** (réduction sélective non catalytique) existe également et fait partie des réductions à la source car dans ce cas l'ammoniac est ajouté avant combustion, ses applications ne concernent que les chaudières industrielles.*

- **Solution avec stockage par piège à NO_x**

Le pain catalytique est particulier car, en plus du platine et du Rhodium destinés à la catalyse, il contient du baryum qui va être capable de réaliser un stockage des NO_x sous forme de nitrates de baryum. Après une phase de fonctionnement en mélange pauvre, l'efficacité du stockage diminuant, il faut passer par une phase de fonctionnement riche qui permettra l'extraction et la réduction des NO_x.

Phase de stockage (durant 1 minute environ)

Formation de NO₂ grâce au platine : $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

Puis stockage grâce au barium : $2\text{NO}_2 + \text{Ba} \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Phase de déstockage et de réduction (durant 3 secondes environ)

Déstockage : $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO}_x + \text{Ba}$

Réduction : $\text{NO}_x + \text{réducteurs}(\text{HC}, \text{CO}, \text{H}_2) \rightarrow \text{N}_2 + (\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \dots)$

Malgré un principe qui peut être résumé simplement plusieurs contraintes rendent la maîtrise de ce processus assez compliquée.

- Le taux de conversion optimal est atteint dans une fenêtre de température plus étroite qu'un catalyseur traditionnel : 280 à 450 °C ce qui oblige à mesurer la température (capteur supplémentaire) à l'entrée du catalyseur et à bien maîtriser le comportement du moteur pour que les émissions ne dépassent pas les capacités de traitement des NO_x. Certains constructeurs font confiance à leur maîtrise des émissions de base de leur moteur, d'autres réalisent une mesure directe des teneurs envoyées au piège par une sonde de NO_x (capteur coûteux) .
- Le soufre contenu dans les carburants (surtout le gazole) empoisonne le catalyseur par formation de sulfate de baryum qui s'avère très stable. Cette pollution doit être éliminée régulièrement par régénération à haute température au delà de 600 °C (mesuré par le capteur supplémentaire) ce qui sera réalisé par un mélange riche. Un carburant à 150 ppm de soufre nécessite une fréquence de régénération de quelques centaines de kilomètres, si la teneur n'est que de 10 ppm plusieurs milliers de Km seront parcourus entre 2 régénérations. La teneur actuelle du gazole en soufre est de 350 ppm et les normes fixent un objectif à 50 ppm pour début 2005 mais il est envisagé en parallèle une distribution d'une nouvelle qualité "basse teneur" à 10ppm dès 2003 (déjà disponible dans certains pays). Le SP 95 devra descendre dans le même délai de 150 ppm à 50 ppm
- Le vieillissement thermique de ce genre d'élément est plus rapide que les systèmes traditionnels (accentué par les régénérations) et cette usure est assez difficile à contrôler pour que la capacité de stockage soit prise en compte dans le contrôle moteur.

En résumé, la principale difficulté est l'interaction forte entre la gestion moteur et le post-traitement car les cycles de déstockage et de régénération doivent se faire sans incidence sur le couple produit par le moteur.

- Pour un moteur essence cette contrainte est gérable car le contrôle moteur a autorité sur le papillon des gaz et les variations de richesse seront compensées par des variations de remplissage pour rester à iso-couple.

- Pour un moteur diesel cette contrainte devient très lourde car le moteur fonctionne à remplissage constant. Il est néanmoins possible de réaliser des injections tardives (ayant peu d'incidence sur le travail moteur) et d'augmenter artificiellement les travaux résistants sur le moteur (par les consommateurs électriques, la clim., ...). Il sera malgré tout, dans certaines situations, obligatoire de "vanner" l'admission pour réduire le remplissage ce qui complique l'architecture du moteur et entraînera des émissions de particules importantes dans ces situations de richesses inhabituelles pour un diesel.

Dans les deux cas la consommation du véhicule sera affectée par ces stratégies et il faudra viser un compromis NO_x /consommation. La généralisation de ce système ne pourra se faire qu'à condition que les pétroliers proposent des carburants à très basse teneur en soufre, il est tout à fait envisageable à court terme qu'un gazole très basse teneur en soufre remplace le SP 98 dans les stations.

- **Traitement des NO_x par plasma Froid**

C'est une nouvelle voie que beaucoup d'équipementiers et de constructeur explorent actuellement. Ils espèrent s'affranchir ainsi du piège à NO_x dont la technologie reste très difficile à maîtriser

Qu'est ce qu'un "plasma froid" ?

Le plasma que nous pourrions nommer "plasma chaud" est un milieu gazeux, ionisé, à très haute température : une étoile comme le soleil représente bien cette catégorie. La densité du gaz est très élevée et la température de plusieurs millions de degrés : dans ces conditions le gaz est totalement ionisé, les ions et les électrons interagissent entre eux sans pouvoir former un seul atome stable, ces interactions innombrables permettent au plasma d'atteindre un équilibre thermodynamique. Cet état d'équilibre ne se trouve qu'au cœur des étoiles et lorsque le terme plasma est utilisé pour des applications industrielles il s'agit de milieux beaucoup plus froids.

Cette "froideur" peut se manifester à différents niveaux :

- Si le gaz est sous pression et assez fortement ionisé par décharge électrique (il subsiste néanmoins des atomes et des molécules neutres) les collisions entre particules sont assez nombreuses pour homogénéiser la température à un niveau de 10 000 à 40 000 K. Ce milieu en équilibre thermodynamique local est appelé "plasma thermique" et c'est dans cette catégorie que nous trouvons les arcs électriques et les torches industrielles utilisées pour la fusion de matériaux.
- Si le gaz est à faible pression et que le milieu défavorise la formation de l'arc électrique le milieu va rester très faiblement ionisé. Les ions étant très peu nombreux les électrons activés par la décharge vont percuter principalement des molécules neutres sans effet notable sur celles-ci. Le milieu se trouve alors en déséquilibre thermique avec des électrons à 10 000 à 100 000 K et des molécules à quelques centaines de degrés.⁽ⁱ⁾C'est ce milieu que l'on trouve nommé "plasma froid" dans les documents techniques (ou des fois "plasma non-thermique").

L'effet de cet état sur les gaz d'échappement va être d'augmenter la réactivité des molécules par cette agitation électronique : les réactions sur les dépôts catalytiques en seront facilitées.

Le traitement est donc réalisé en deux étapes :

- Les gaz sont soumis à un champ électrique intense pulsé produit dans un premier réacteur par deux électrodes haute tension. Dans ce réacteur à plasma froid sont créés des électrons hautement énergétiques et des radicaux libres (O, N) qui vont réagir avec les molécules neutres du gaz d'échappement. L'excès d'air et les réactions chimiques induites vont oxyder le NO en NO₂ à cette première étape.
- La seconde étape se déroule dans un catalyseur spécifique qui va transformer le NO₂ en N₂ et O₂ qui sont des constituants normaux de l'air. Le traitement du NO et du NO₂ se déroule donc en continu avec un mélange pauvre permanent ce qui rend la gestion du contrôle moteur indépendante de ce système

Les deux avantages majeurs de ce système sont : l'insensibilité des deux réacteurs à l'empoisonnement par le soufre (ce qui est particulièrement important pour les futures sévèrisation des normes) et l'efficacité du processus même à basse température (moins de 100°C) là où les catalyseurs traditionnels restent inactifs. Les premiers tests de développement de ce concept montrent déjà une efficacité globale supérieure à 70%, obtenue dans des encombrements acceptables sur un VL.

Conclusion générale

Les voies de développement à court terme semblent donc s'orienter vers un ensemble de solutions spécifiques selon la famille de produits.

- Une optimisation des solutions traditionnelles de catalyse 3 voies en mélange à richesse 1 (avec chauffage électrique pour accélérer la mise en action par exemple). Le coût des métaux précieux impose tout de même des limites à ces procédés.
- Une catalyse avec piège à NO_x (avec ou sans sonde de NO_x) qui s'applique au moteur essence à injection directe devant réaliser des mélanges pauvres voire hyper-pauvres. Le frein à la généralisation de cette technologie est la complexité du développement du contrôle moteur qui génère des coûts importants (et la distribution de carburants à basse teneurs en soufre).
- Les moteurs diesels théoriquement peuvent profiter eux aussi du piège à NO_x mais nous avons vu que la gestion des déstockages et régénérations devenaient très difficile à maîtriser. Si ces contraintes sont gérables au banc d'essai il est pour l'instant impossible d'envisager des applications commerciales sans dégrader gravement l'agrément du moteur. L'injection d'urée est prête pour des applications VI mais le VL doit encore explorer d'autres voies.
- La technologie à plasma froid semble donc prometteuse car elle couvrirait toutes les familles de moteurs en laissant espérer des coûts de développement moindres (au delà de la phase recherche). Les constructeurs accélèrent les recherches sur le sujet car en 2005 il faudra des solutions commerciales pour satisfaire les normes (la moitié des valeurs actuelles !) sans pénaliser la consommation puisque parallèlement les motoristes sont engagés dans une réduction des émissions de CO₂ qui les amène vers 120 g CO₂/Km pour 2012.

(¹) Pour ceux qui sont surpris par ce concept de milieu à 2 températures, il faut rappeler que la température au sens thermodynamique n'est que l'énergie cinétique moyenne des particules.