

Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles

Gilles Mabilon* adjoint du directeur cinétique et catalyse, IFP

Summary : Catalytic depollution of automotive exhaust

Automotive exhausts contain pollutants whose emissions are severely regulated. Precious metal catalysts enable to speed reactions between carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides and oxygen. The formulation of the catalysts involves selection of active metals, oxide carriers, promoters and stabilizers. The catalytic converter is designed to limit the backpressure in the exhaust line and to rapidly reach the catalyst light-off temperature. The efficiency for pollutant emission reduction is very high. This technology is progressively adapted to all types of fuel powered vehicles.

Mots clés : Monoxyde de carbone, hydrocarbures, oxydes d'azote, catalyseurs à base de métaux précieux.

Key-words : Carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides, precious metal catalysts.

Le XX^e siècle a été marqué par le formidable développement du parc automobile dans les pays industrialisés. Ceci a contribué à la progression des émissions de polluants particulièrement en zone urbaine (« smog » des grandes villes californiennes dans les années 60-70). Le législateur y a fait face en imposant des limitations de plus en plus sévères sur les rejets de polluants. La réponse des industries automobile et pétrolière a été multiple : amélioration de la formulation des carburants, amélioration de la combustion dans les moteurs et dépollution catalytique des gaz d'échappement ont permis de réduire la consommation des véhicules et de satisfaire les réglementations environnementales les plus sévères.

Formation des polluants

Dans un moteur à combustion interne, la combustion du carburant dans l'air provoque la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Cependant, les hautes températures dans le front de combustion sont responsables de la formation de monoxyde de carbone (favorisée si le mélange est enrichi en carbu-

rant) et de monoxyde d'azote par combinaison directe de l'oxygène et de l'azote de l'air [1]. En outre, la combustion du mélange n'étant pas totale, une fraction des hydrocarbures reste imbrûlée.

La composition des gaz d'échappement dépend de nombreux paramètres comme le type de moteur et les conditions d'utilisation (tableau I). Outre les produits de l'oxydation totale comme H₂O et CO₂, on trouve essentiellement des composés réducteurs (CO, HC, H₂) et oxydants (O₂, NO, NO₂). La température des gaz d'échappement est géné-

ralement comprise entre 300 et 600 °C pour un moteur à allumage commandé avec des pointes à 1 000 °C. Elle est sensiblement plus faible pour un moteur Diesel (100-450 °C et maximum vers 650 °C).

Réglementation des émissions

Les polluants, dont les émissions sont réglementées, sont le monoxyde de carbone, les hydrocarbures, les oxydes d'azote et les particules (moteurs Diesel). Dans la zone d'émission, ils

Tableau I - Composition type des gaz d'échappement de moteurs à allumage commandé ou par compression.

Composés	Allumage commandé	Allumage par compression
Oxydants		
• oxygène (O ₂)	0,2 à 2 %	5 à 15 %
• oxydes d'azote (NO, NO ₂)	400 à 4 000 ppm	30 à 600 ppm
Réducteurs		
• monoxyde de carbone (CO)	0,1 à 6 %	100 à 800 ppm
• hydrogène (H ₂)	0,3 à 2 %	(30 à 300 ppm)
• hydrocarbures (HC)	0,5 à 1 %	50 à 300 ppm
Autres		
• azote (N ₂)	70 à 75 %	70 à 80 %
• vapeur d'eau (H ₂ O)	10 à 12 %	1,8 à 10 %
• dioxyde de carbone (CO ₂)	10 à 13,5 %	2 à 12 %
• dioxyde de soufre (SO ₂)	2 à 20 ppm	10 à 30 ppm

* Institut Français du Pétrole (IFP),
1-4, avenue de Bois-Préau,
92852 Rueil-Malmaison Cedex.
Tél. : 01.47.52.60.18. Fax : 01.47.52.60.55.
E-mail : gil-mabilon@ifp.fr

sont à l'origine de troubles respiratoires. Ils sont aussi impliqués dans des problèmes plus étendus géographiquement tels que la formation d'ozone (intervention combinée des hydrocarbures et des oxydes d'azote) et les pluies acides (les oxydes d'azote sont les précurseurs des acides nitreux et nitrique).

La première réglementation sévère ayant obligé l'adoption des pots catalytiques a été adoptée en 1974 en Californie. En Europe, ce n'est qu'en 1992 que les normes sévères ont concerné l'ensemble des véhicules légers (VL) à essence. Elles ont été renforcées pour les échéances 1996 et 2000. En 40 ans, les limites d'émission ont été abaissées d'un facteur proche de 100.

Transformation chimique des polluants et rôle du catalyseur

L'élimination des polluants dans la ligne d'échappement repose sur des transformations chimiques relativement simples telles que [2] :

- $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + (x + y/4) \text{O}_2 \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2 \text{N}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + (2x + y/2) \text{NO} \rightarrow x \text{CO}_2 + y/2 \text{H}_2\text{O} + (x + y/4) \text{N}_2$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- $\text{C}_x\text{H}_y + x \text{H}_2\text{O} \rightarrow x \text{CO} + (x + y/2) \text{H}_2$

(CO pouvant lui-même être oxydé selon l'équation précédente).

D'autres réactions sont possibles telles que :

- $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + 2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $5/2 \text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Ces réactions sont gênantes car elles consomment des réactifs capables d'éliminer les polluants ou elles engendrent des produits secondaires non recherchés ; N_2O est un gaz à effet de serre et NH_3 est un composé toxique.

Les réactions recherchées sont toutes possibles d'un point de vue thermodynamique mais leur cinétique est lente dans les conditions de température et de concentration des gaz d'échappement. L'implantation d'un catalyseur dans la ligne d'échappement permet d'accélérer les réactions pour les rendre pos-

sibles à basse température, c'est-à-dire rapidement après la mise en marche du moteur. Ce catalyseur doit aussi être sélectif pour favoriser les réactions recherchées et non celles qui conduisent à des produits secondaires.

Sélection des phases actives du catalyseur

Oxydation de CO par O₂

Sur les métaux, la molécule de CO est généralement adsorbée dès les basses températures de manière forte et non dissociative [2]. Elle empêche l'adsorption de l'oxygène : CO inhibe sa propre oxydation. Il est nécessaire de chauffer légèrement pour provoquer la désorption d'une partie du CO et permettre l'adsorption dissociative de O₂. La réaction $\text{CO} + \text{O}$ a lieu en phase adsorbée et conduit à la formation de CO₂ qui désorbe rapidement de la surface.

Les métaux précieux (Pd, Rh, Pt) sont les plus actifs en oxydation de CO.

Réduction de NO par CO

Sur une surface de rhodium, NO se décompose dès la température ambiante et engendre la formation d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène en phase adsorbée. La recombinaison des atomes d'azote adsorbés conduit à la formation de molécules N₂ qui désorbent facilement. L'oxygène adsorbé est éliminé par réaction avec une molécule de CO [4].

Le rhodium est très actif pour cette réaction. Le palladium est un peu moins actif que le rhodium et plus sensible à l'empoisonnement par le soufre. En revanche, il est moins cher et moins sensible aux températures élevées.

Oxydation des hydrocarbures

Les gaz d'échappement contiennent des hydrocarbures imbrûlés provenant directement du carburant (alcane, alcènes, aromatiques, cycloalcane, composés oxygénés) et d'autres formés par craquage (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆...), désalkylation ou oxydation partielle dans la chambre de combustion.

Les métaux nobles, en particulier le platine et le palladium, sont très actifs en oxydation des hydrocarbures. De manière similaire à CO, l'adsorption forte des hydrocarbures polyinsaturés en particulier des alcynes inhibe leur propre oxydation à basse température [5].

Formulation des catalyseurs

Les catalyseurs pour moteurs à allumage commandé sont appelés catalyseurs 3-voies car ils réalisent simultanément l'oxydation de CO, l'oxydation des HC et la réduction des NO_x. Leur phase active est à base de Pt, Pd, Rh. Ils présentent une efficacité maximale quand le gaz d'échappement a les mêmes pouvoirs oxydant et réducteur, ce qui impose un fonctionnement du moteur à la richesse 1 : admission d'une quantité d'air égale à la quantité stœchiométrique d'oxydation du carburant.

Les catalyseurs d'oxydation utilisés sur les moteurs Diesel contiennent surtout du platine ou du palladium. Le rhodium n'est pas utilisé car il ne permet pas de réduire les NO_x dans les gaz d'échappement oxydants.

La catalyse étant un phénomène de surface, il est nécessaire d'obtenir un très grand état de division des métaux nobles pour que leur activité spécifique soit élevée, ce qui est d'autant plus important que leur coût élevé exige une utilisation optimale. Pour cela, les métaux nobles sont déposés sur des supports oxydes de grande surface spécifique.

La température à l'intérieur des catalyseurs 3-voies peut dépasser 1 000-1 100 °C, ce qui impose l'usage d'un support stable. Les alumines de transition répondent à ces exigences car elles présentent tout à la fois une grande surface spécifique (100-300 m²/g) et une bonne stabilité thermique (1 000-1 100 °C). Pour les moteurs Diesel, la température nettement moins élevée permet d'utiliser la silice ou l'oxyde de titane.

Outre les métaux dispersés, il est nécessaire d'ajouter des promoteurs capables d'optimiser le fonctionnement des catalyseurs en conditions réelles. Les propriétés oxydo-réductrices du cérium dans la cérine (CeO₂) sont mises à profit pour élargir la fenêtre de richesse de fonctionnement des catalyseurs 3-voies. En catalyse d'oxydation

diesel, l'oxyde de vanadium permet de limiter l'activité du platine en oxydation de SO_2 en SO_3 ; ce dernier se retrouvant adsorbé sur les suies.

Outre les métaux, le support et les promoteurs, il peut être nécessaire de rajouter des stabilisants comme le lanthane, le baryum ou le zirconium qui ralentissent le frittage de l'alumine et de la cérine.

Du catalyseur au système de dépollution

Les composants du catalyseur sont déposés sur des structures céramiques ou métalliques appelées monolithes (figures 1 et 2). Sur les parois de ces canaux sont déposés les constituants du catalyseur sous la forme d'une ou plusieurs couches de quelques dizaines de microns d'épaisseur ; certains procédés de fabrication permettent d'obtenir des couches de compositions différentes pour limiter les interactions entre composants. Le catalyseur monolithique est implanté dans une enveloppe métallique étanche pour former un pot catalytique (figure 2) implanté sur la ligne d'échappement, soit sous le plancher véhicule, soit à la sortie du collecteur d'échappement. Les structures monolithiques étant très ouvertes, elles ne développent qu'une très faible résistance à l'écoulement du gaz d'échappe-



Figure 1 - Monolithe céramique (photo IFP).



Figure 2 - Monolithes métalliques entier et vue en coupe. Pot catalytique (photo IFP).

ment, ce qui évite de dégrader le rendement du moteur.

Pour les moteurs à allumage commandé, l'efficacité du catalyseur est maximale pour un fonctionnement à la richesse 1. En pratique, ce fonctionnement est assuré par une chaîne de régulation comportant :

- un capteur (sonde lambda) qui mesure le pouvoir oxydo-réducteur du gaz d'échappement,
- le calculateur électronique qui utilise l'information de la sonde lambda et du débitmètre d'air à l'admission pour piloter,
- l'injecteur de carburant.

Vieillessement du catalyseur

Les catalyseurs de post-combustion sont sensibles au vieillissement thermique et à l'empoisonnement.

Le vieillissement thermique comprend les phénomènes de frittage (croissance des cristallites de phase active), d'encapsulation ou de combinaison des phases actives entre elles. Les cristallites de platine ont, par exemple, une taille initiale de quelques nm. Après mise en œuvre au environ de 1 000 °C, leur taille peut dépasser plusieurs dizaines de nm. Cette croissance cristalline entraîne une perte de surface active, donc une augmentation de la température de mise en action et une diminution de la conversion maximale des polluants. Dans le cas du rhodium, la croissance des cristallites est aussi observée mais, le phénomène le plus néfaste, est la combinaison du rhodium et de l'alumine : l'oxyde mixte formé n'a pas d'activité catalytique. Pour y remédier, il faut déposer le rhodium sur un oxyde avec lequel il ne se combine pas comme la zircone [6].

Les métaux précieux sont très sensibles à l'empoisonnement par les composés du plomb d'où la suppression du plomb tétraéthyl (dope d'octane) dans les essences. A un degré moindre, le soufre limite les performances des catalyseurs métalliques. Pour améliorer l'efficacité des systèmes de dépollution (catalyseurs et pièges à NO_x), la teneur limite en soufre des carburants sera ramenée à 50 voire 30 ppm en 2005. Le gaz d'échappement contient aussi des composés issus des huiles lubrifiantes : les additifs anti-usure à base d'alkyldi-

thiophosphates de zinc génèrent sur le catalyseur des dépôts qui limitent la diffusion des réactifs ou empoisonnent les sites actifs.

Une technologie efficace

L'efficacité des catalyseurs dépend de leur délai d'amorçage après le démarrage du moteur et de la conversion des polluants après l'amorçage. Le délai d'amorçage est fonction de la température d'amorçage du catalyseur (température dite de light-off) et de sa vitesse d'échauffement par le gaz d'échappement. La température d'amorçage d'un catalyseur 3-voies Pt-Rh est de l'ordre de 300 °C. Si ce catalyseur est placé sous le plancher véhicule, il met de l'ordre de 2 minutes pour entrer en action (figure 3). Ce délai est fortement raccourci en rapprochant le catalyseur (ou un précatalyseur) du moteur ou en préchauffant par effet Joule le catalyseur déposé sur un support métallique. Après l'amorçage, la conversion des polluants est nettement supérieure à 90 %.

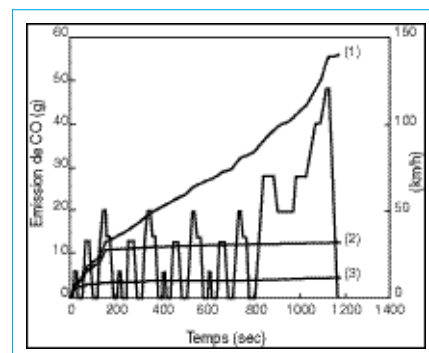


Figure 3 - Émissions cumulées de CO pour un véhicule testé sur cycle normalisé européen simulant un roulage urbain et autoroutier jusqu'à 120 km/h ; (1) sans catalyseur, (2) avec catalyseur sous le plancher, (3) = (2) + précatalyseur en sortie du collecteur d'échappement.

Perspectives futures

L'efficacité des catalyseurs de post-combustion entraîne la généralisation de leur utilisation à l'ensemble des véhicules : véhicules légers (VL) et utilitaires (VU), bientôt 2-roues puis poids lourds (PL). Des solutions adaptées existent pour les moteurs à gaz (GPL, GNV). Une percée technologique récente concerne l'élimination des NO_x dans les gaz d'échappement oxydant des moteurs à allumage

commandé à réglage pauvre : piégeage des NO_x sous forme de nitrates par un matériau basique puis régénération par de courts passages du moteur en fonctionnement stœchiométrique ou riche. Le système piège + catalyseur est aussi appelé catalyseur 4-voies. Certains travaux visent son extension à la dépollution des gaz d'échappement diesel.

D'autre part, la catalyse est utilisée dans la régénération des filtres à particules diesel. Les additifs (à base de cérium, de fer ou de métaux alcalins) incorporés dans le gazole se combinent aux suies dont ils abaissent la température de combustion.

Consommation de métaux précieux

La concentration en métaux précieux des catalyseurs 3-voies est de

l'ordre de 1 g/L alors que le volume de catalyseur est de l'ordre de la cylindrée moteur. La plupart des VL contiennent donc environ 1-2 g d'un mélange à base de Pt, Pd, Rh. La généralisation de la dépollution catalytique et l'étendue du marché automobile conduisent à consommer 30 % du Pt, 50 % du Pd et 90 % du Rh produits dans le monde [7], ce qui justifie le recyclage des métaux à partir des catalyseurs usagés.

Conclusion

La dépollution des gaz d'échappement automobiles met en œuvre des catalyseurs à base de métaux précieux très actifs pour les réactions d'oxydoréduction totale. L'efficacité de cette technologie conduit à en généraliser l'usage. L'adoption de réglementations

toujours plus sévères nécessite une amélioration continue des catalyseurs.

Références

- [1] Degobert P., *Automobiles and pollution*, Technip, Paris, **1995**.
- [2] Taylor K.C., Automobile catalytic converters, *Catal. Sci. Tech.* **1984**, 5, p. 119.
- [3] Engel T., Ertl G., *Phys. Lett.*, **1978**, 54, p. 95.
- [4] Harrison B., Diwel A.F., Hallet C., *Platinum Metals Review*, **1988**, 32, p. 73.
- [5] Mabilon G., Durand D., Courty Ph., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 96, p. 775.
- [6] Barbier J. Jr, Duprez D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, 96, p. 73.
- [7] *Platinum*, **1999**, Johnson Matthey.