

Quel défi pour les catalystes !

Le 29 juillet, Madame Ségolène Royal a opportunément rendu public le rapport de la commission indépendante sur les émissions de polluants atmosphériques et de CO₂ mesurées sur 85 véhicules diesel et un à essence. C'était opportun en pleine période de vacances avant que des millions d'automobilistes goûtent aux charmes des CO₂ et NOx dans les 800 kilomètres de bouchons du 30 juillet. C'était opportun aussi pour que la contre-publicité à notre constructeur Renault passe inaperçue. On se rappelle qu'après le « VWgate » de 2015 sur le diesel, la polémique avait enflé, non seulement sur des logiciels fraudeurs mais aussi sur les procédures de tests d'homologation UTAC (Union Technique de l'Automobile, du motocycle et du Cycle) diminuant largement ces émissions : logiciels d'atténuation, tests en labo à 20 °C, sur rouleaux, alternateur et climatisation débranchés, simulations en 20 minutes de conduite « pépère » ne reproduisant que de très loin les conditions normales de circulation. Le test NDEC (« Normal Driving European Cycle ») pour lequel les véhicules étaient spécialement préparés sous-estime les consommations et émissions, ce que vous et moi savions déjà, en majorant depuis longtemps les données constructeurs de 20 à 30 %. Les tests UTAC menés sous les directives du ministère de l'Écologie ont été plus sévères en labo et ont reproduit les phases de conduite sur route ; les limites d'émission imposées par la réglementation européenne ont été souvent dépassées, et parfois de facteurs 5 à 10.

Depuis 1993, les normes Euro 1 à 5 ont imposé les limites en g/km des émissions de monoxyde de carbone (CO), hydrocarbures imbrûlés (HC), oxydes d'azote (NOx) et particules (PM). Elles ont progressé jusqu'à Euro 6, encore plus drastique, imposant par kilomètre 80 mg de NOx, 500 mg de CO, 170 mg de HC + NOx et 4,5 mg de PM. Les chimistes, les motoristes et les spécialistes des matériaux ont réussi depuis plus de trente ans à diminuer les consommations et donc les émissions de CO₂. De même, les catalystes et motoristes ont permis de diminuer les émissions de polluants d'un facteur 5, mais la norme Euro 6 va encore exiger de l'imagination et du développement !

Si pour les moteurs à essence, les catalyseurs trois voies (TWC) avec Pt/Pd/Rh sur alumine et CeO₂-ZrO₂ éliminent CO, HC et NOx, à condition de rester proche de la stœchiométrie du mélange (air/carburant = 14,7) $\lambda = 1$, la situation est tout autre pour les moteurs diesel. En effet, la température des gaz est plus basse et le fonctionnement en mélange pauvre en carburant et riche en oxygène pose problème pour la réduction des NOx et l'élimination des suies (PM). La recherche et l'innovation ont essayé de résoudre cette quadrature du cercle : comment réduire en atmosphère oxydante et simultanément oxyder en atmosphère réductrice ? Plusieurs systèmes tentent de répondre à la question :

- L'EGR (« Exhaust Gaz Recirculation ») : une partie des gaz d'échappement du moteur est réinjectée dans le collecteur d'admission ; comme ce

mélange contient moins d'oxygène, moins de NOx est engendré. Les catalyseurs sont principalement des Pt/Pd sur alumine cériée. C'est une solution qui implique peu de modifications du véhicule et qui n'est donc pas trop coûteuse. Elle fonctionne assez bien à faible vitesse et faible charge, mais à forte charge et plus haute température, l'EGR produit des particules de suie qui exigent un filtre à particules (FAP).

- Le LNT (« Lean NOx Trap »), ou piège aux oxydes d'azote, relève d'un schéma très subtil : on « stocke » pendant quelque temps sur un oxyde basique comme BaO les NOx en milieu oxydant, puis en injectant un excès de carburant, on passe en milieu réducteur, et avec les HC non brûlés, H₂ et CO, on réduit les NOx en N₂. Les catalyseurs sont à base de Pt/Pd/Rh et Pt-Rh/Ba/Al₂O₃. Un logiciel d'injection commandé par des sondes à oxygène et NOx pilote les alternances d'injection de carburant pauvre et riche. Les températures varient également mais doivent rester entre 350 et 400 °C pour garder une bonne efficacité. Il faut aussi disposer en aval d'un filtre à particules. Les mesures *in situ* des espèces concernées montrent des compétitions lors du stockage entre les nitrates et carbonate de baryum et soulignent l'influence de la température et de la teneur en eau des gaz, qui peuvent influencer sur le vieillissement du catalyseur.

- Le SCR (« Selective Catalytic Reaction ») consiste à injecter un réducteur en amont du catalyseur : les HC non brûlés, l'hydrogène ou l'ammoniac peuvent jouer ce rôle. Mais la solution retenue, déjà bien connue depuis les années 1970 pour respecter la norme des NOx dans les fumées industrielles, est l'injection d'urée CO(NH₂)₂ soluble dans l'eau et qui se décompose en donnant du CO₂ et l'ammoniac NH₃ qui réduit alors les NOx en N₂ et H₂O. En plaçant l'injecteur en début de chaîne avec le catalyseur et avant le filtre à particules, on profite de la température des gaz chauds qui permet une efficacité optimale durant 80 % du temps. Cependant, les gaz arrivent plus froids sur le FAP et il faut utiliser une injection supplémentaire dans le carburant d'un dérivé organique du cérium qui permet d'abaisser la température de combustion des suies à 500 °C au lieu de 650 °C. Ce système complet a été utilisé d'abord sur les poids lourds ; il est en train de se généraliser pour les voitures particulières avec l'AdBlue



Sonde test pour le contrôle de la pollution automobile. © ulieber - Fotolia.com

(solution à 35 % d'urée), d'autant que ce sont les véhicules munis de SCR qui ont donné les meilleurs résultats des « tests Royal ». Notons que Plastic Omnium prépare une cartouche d'urée solide mélangée à du CaCl_2 et du graphite qui, chauffée à 60 °C, libère de l'ammoniac qui peut alors être injecté directement dans le collecteur d'échappement en sortie du moteur.

Les conseils et préconisations du ministère incitent les constructeurs européens à poursuivre les recherches et développements afin d'anticiper les normes Euro 6 et les futures procédures d'homologation comme le WLTP (« Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure ») en labo complétées par un RDE (« Real Driving Emission »), test sur route.

Nous n'avons pas en France de fabricants de catalyseurs automobiles ; il s'agit de Johnson Matthey Catalysts (Royaume-Uni), BASF Catalysts (Allemagne) et Unicore (Belgique). Nous avons par contre d'excellents groupes de recherche en catalyse à Lyon, Poitiers, Lille, Strasbourg, Caen, Montpellier... qui travaillent avec les constructeurs.

Les grands spécialistes de l'échappement tels que Faurecia, Bosch, Continental, accompagnés de fournisseurs tels que Plastic Omnium, leader mondial des réservoirs, se mobilisent pour un marché de plusieurs milliards d'euros. Les céramistes comme Corning et NGK pour les monolithes, les chimistes comme Solvay, BASF, Bayer pour les solides minéraux et additifs, et Johnson Matthey, Heraeus pour les métaux précieux se frottent aussi les mains.

Nos dessous de caisses d'automobiles vont de plus en plus ressembler à une « usine à gaz », avec plusieurs réacteurs sur la ligne d'échappement et des réservoirs de liquides d'injection. Évidemment, cela augmentera le prix des véhicules diesel, déjà de 2 000 à 2 500 € plus élevé que ceux roulant à l'essence. Il faut dire, par exemple, que les métaux précieux entrant dans le pot catalytique représentent à eux seuls près des deux tiers de son prix. Mais ce n'est pas le seul souci : pour environ 80 millions de véhicules fabriqués par an, s'ils ont tous un système de dépollution, c'est environ 120 tonnes de platine et 160 de palladium qui seront utilisées

pour l'industrie automobile, à comparer respectivement aux 240 tonnes de platine et 250 de palladium de l'offre mondiale, dont à peine 25 % sont recyclées. Sachant que les ressources minières de métal précieux sont fortement concentrées en Russie et en Afrique du Sud, des tensions géopolitiques sur les marchés comme celle du palladium il y a deux ans ne sont pas à exclure.

Rouler propre a un prix : faut-il attendre que les électrochimistes des batteries fassent autant de petits miracles que les catalyistes pour définitivement rouler sans émissions ? Si vous jouez en bourse, allez-vous investir en actions minières platinoïdes portées par l'automobile thermique et la pile à hydrogène, ou vous orienterez-vous sur le lithium (dont la demande a doublé en 2015) et le véhicule électrique ? Bonne chance !



Jean-Claude Bernier
Août 2016

**Lancement des adhésions 2016-2017
pour les étudiants**

A vos marques, prêts, adhérez !

Découvrez les avantages
sur www.societechimiquedefrance.fr