

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 848 471

21 N° d'enregistrement national : 03 14582

51 Int Cl⁷ : B 01 D 53/94, B 01 D 53/32, F 01 N 3/20

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.12.03.

30 Priorité : 12.12.02 DE 10258185.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.06.04 Bulletin 04/25.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

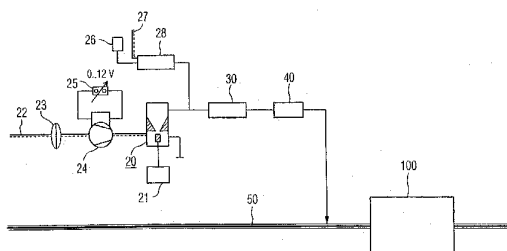
72 Inventeur(s) : DUVINAGE FRANK, GOERIGK CHRISTIAN, HAMMER THOMAS, KAPPES THOMAS, NOLTE ARNO et PAULE MARKUS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 PROCÉDE DE FORMATION D'OXYDES D'AZOTE ET DISPOSITIF CORRESPONDANT.

57 Il est connu de produire NO_x (oxydes d'azote) et NH₃ (ammoniac) et d'utiliser NH₃ en tant qu'agent réducteur pour un réacteur ou pot catalytique de réduction catalytique sélective dit SCR (de l'anglais Selective Catalytic Reduction) dans l'épuration de gaz d'échappement. Selon l'invention, on produit NO_x à l'aide d'un procédé assisté par plasma, on réduit NO_x en NH₃ par addition d'un gaz contenant H₂, et NH₃ ainsi obtenu est mis en oeuvre en tant qu'agent réducteur. Dans l'agencement de mise en oeuvre associé, est prévu un réacteur à plasma 20.



FR 2 848 471 - A1



L'invention se rapporte à un procédé de formation d'oxydes d'azote, au moyen d'un processus assisté par plasma, à partir d'air, de gaz d'échappement et/ou d'un autre mélange de gaz renfermant de l'oxygène et de l'azote, pour former de l'ammoniac en tant qu'agent réducteur pour un système d'épuration de gaz d'échappement fonctionnant selon le procédé de réduction catalytique sélective dit SCR (de l'anglais Selective Catalytic Reduction), dans un moteur à combustion interne, dans des installations mobiles, notamment dans un véhicule automobile. En complément, l'invention se rapporte également au dispositif correspondant pour la mise en œuvre du procédé, et dans lequel est prévu un réacteur à plasma.

La réduction catalytique d'oxydes d'azote (NO_x) à bord de véhicules automobiles comprenant des moteurs à combustion interne fonctionnant avec un mélange pauvre, nécessite, en raison des gaz d'échappement renfermant de l'oxygène, un agent réducteur. Avec des hydrocarbures en guise d'agent réducteur, la réaction catalytique ne se déroule pas de manière particulièrement sélective, de sorte qu'une grande partie de l'agent réducteur réagit avec l'oxygène dans les gaz d'échappement, sans action réductrice. L'ammoniac (NH_3) ou des agents réducteurs séparant NH_3 , tels que de l'urée, nécessitent par contre, normalement, un réservoir ou un récipient de réserve supplémentaire, et une infrastructure correspondante pour l'alimentation des véhicules automobiles.

En vue de s'affranchir d'une telle infrastructure, on a déjà proposé, d'après l'état de la technique, de produire NH_3 à bord des véhicules automobiles, et l'on

se référera à cet effet, par exemple aux documents DE 199 03 533 A1, DE 199 22 960 A1 et DE 199 22 961 A1.

Dans le document DE 199 03 533 A1, on propose de
5 produire NH_3 par la combinaison d'un plasma de décharge gazeuse et d'un catalyseur dans un courant ou écoulement de gaz riche. L'écoulement de gaz riche est dans ce cas engendré par un brûleur fonctionnant avec de l'air dans des conditions sous stœchiométriques, un cylindre du
10 moteur à combustion interne fonctionnant avec de l'air dans des conditions sous stœchiométriques, ou bien par injection d'hydrocarbures dans un écoulement d'air. Toutefois, comme l'ont révélé des investigations, la formation de NH_3 ne se déroule pas de manière
15 suffisamment sélective. Il peut surtout se former des produits auxiliaires nocifs et toxiques, notamment HCN. Pour la formation du plasma, on propose de préférence des décharges entravées par voie diélectrique.

20 Dans le document DE 199 22 960 A1, il est proposé pour la production de NH_3 , de faire passer l'écoulement de gaz riche en provenance de cylindres d'un moteur à combustion interne, que l'on fait fonctionner avec de l'air dans des conditions sous stœchiométriques, tout
25 d'abord dans un réacteur à plasma et ensuite dans un réacteur catalytique. Aussi bien le réacteur à plasma utilisé, que le réacteur catalytique ne sont pas spécifiés de manière plus détaillée. Dans ce cas, il faut également s'attendre à la formation de produits
30 auxiliaires tels HCN.

Dans le document DE 199 22 961 A1, il est proposé de produire NH_3 par réduction de NO dans un écoulement de gaz riche, et de produire NO nécessaire à cet effet par
35 une source séparée, indépendante du moteur à combustion interne. On utilise de préférence à cet effet, un plasma

chaud, qui n'est toutefois pas spécifié de manière plus détaillée.

Dans toutes les solutions préconisées plus haut pour
5 l'épuration des gaz d'échappement au moyen d'une
production de NH_3 à bord d'un véhicule automobile, se
fondant sur l'utilisation d'un plasma, des questions
ouvertes et autres problèmes ne sont pas traités, à
savoir :

- 10 • La formation de produits auxiliaires, en partie
extrêmement dangereux doit être empêchée dans toutes
les conditions. Un tel système d'épuration de gaz
d'échappement ne peut sinon être homologué.
- 15 • La consommation d'énergie pour la production de NH_3
à bord du véhicule automobile doit être faible.
Comme les moteurs à combustion interne fonctionnant
avec un mélange pauvre ne sont attractifs qu'aussi
longtemps que la consommation de carburant, et ainsi
l'émission de CO_2 , se situent nettement en-dessous
20 des valeurs correspondantes de véhicules automobiles
avec des moteurs à combustion interne fonctionnant
dans des conditions stoechiométriques (moteurs à
allumage par étincelle avec pot catalytique régulé à
trois voies), une production de NH_3 efficiente sur
25 le plan énergétique, est de la plus haute
importance.
- La sélectivité de la production de NH_3 doit être
élevée, en vue de pouvoir obtenir des concentrations
de NH_3 suffisantes dans la ligne d'échappement.
- 30 • Le réacteur à plasma ou respectivement le réacteur
catalytique à plasma doit être compact et en même
temps être conçu pour une durée de vie de
fonctionnement suffisamment longue dans le véhicule
automobile.
- 35 • L'alimentation électrique doit être compacte,
compatible avec le fonctionnement du véhicule

automobile et doit pouvoir être produite de manière économique.

A partir de l'état de la technique, le but de l'invention consiste donc à améliorer le procédé d'épuration de gaz d'échappement de manière à ce qu'il puisse être mis en œuvre pour une utilisation adaptée à la pratique, notamment en ce qui concerne la production de NO_x . On doit notamment également développer un dispositif adapté à la mise en œuvre de ce procédé.

Conformément à la présente invention, ce but est atteint pour un procédé du type de celui cité en introduction, à savoir un procédé pour la production de NH_3 à bord d'un véhicule automobile, qui se fonde sur un procédé par plasma pour la production de NO_x , et qui satisfait aux exigences pour la mise en œuvre pratique. On propose donc un procédé au plasma pour la production de NO_x à partir d'air, de gaz d'échappement ou d'un autre mélange de gaz renfermant de l'oxygène et de l'azote, en tant que gaz d'opération, le procédé étant caractérisé par les propriétés suivantes :

- Le débit massique du gaz d'opération est faible par rapport au débit massique des gaz d'échappement du moteur à combustion interne.
- Le gaz d'opération est chauffé dans une décharge gazeuse, à des températures au-dessus de 2000 K, notamment au-dessus de 2800 K.
- De l'azote et de l'oxygène moléculaire sont excités électriquement, dissociés et/ou ionisés, par voie de processus non thermiques, impulsionnels ou de choc, induits par plasma, avec des électrons hautement énergétiques.
- Par réaction de molécules, de fractions de molécules et d'ions excités électriquement, avec le gaz d'opération chauffé par le plasma, sont formés des

oxydes d'azote, mais notamment NO en raison de la température élevée. Les temps de réaction de ces processus de formation sont maintenus dans un domaine entre moins de 1 μ s et 10 ms, par la température du gaz et/ou les vitesses ou taux de formation de molécules ou fractions de molécules excitées.

- NO formé dans le gaz d'opération chaud est stabilisé chimiquement par refroidissement rapide à des températures inférieures à 1500 K, notamment inférieures à 1000 K, avec une vitesse ou un taux de variation d'environ 100000 K/s, et toutefois au moins de 10000 K/s.
- La concentration en NO_x engendrée par le plasma de décharge gazeuse est grande par rapport à la concentration en NO_x dans les gaz d'échappement. NO est de préférence produit avec la concentration maximale possible sur le plan thermodynamique, qui est d'environ 6 %. Un domaine de concentration typique se situe ici entre 2 % et 5 %.

Par ailleurs, selon une caractéristique du procédé conforme à l'invention, le plasma de décharge gazeuse fluctue dans l'espace et/ou dans le temps.

D'après une configuration de l'invention, le procédé est caractérisé en ce que la densité énergétique spécifique du plasma de décharge gazeuse se situe entre 1 kJ/m³ et 50 kJ/m³, de préférence entre 2 kJ/m³ et 10 kJ/m³, dans le volume de décharge gazeuse, et en ce que la vitesse du gaz d'opération pénétrant dans la zone de décharge gazeuse a une valeur comprise entre 10 et 50 m/s, et la vitesse prend une valeur comprise 100 et 500 m/s après l'accélération.

Selon une autre caractéristique, on utilise pour

produire les décharges gazeuses, des arcs électriques rotatifs (appelés "rotarcs") ou des arcs électriques glissants (appelés "glidarcs").

- 5 En ce qui concerne le dispositif pour la mise en œuvre du procédé, en utilisant un processus au plasma pour lequel est prévu un réacteur à plasma avec une entrée pour un gaz d'opération et une sortie pour un gaz de processus, celui-ci est caractérisé en ce que dans le
- 10 réacteur à plasma sont prévues une électrode en tige électriquement isolée, en tant qu'électrode haute tension, et une électrode conjuguée mise à la terre et comportant un trou central d'un diamètre prédéterminé, une zone de plasma pour décharges gazeuses se trouvant
- 15 entre les électrodes.

Selon un mode de réalisation, dans le réacteur à plasma existe, derrière l'électrode perforée, une chambre arrière pour le refroidissement du plasma de décharge.

20 Par ailleurs, à partir de la zone de plasma formée par les deux électrodes, du gaz peut sortir dans la chambre arrière de l'électrode perforée. Par ailleurs, la sortie de gaz se trouve dans la chambre arrière de l'électrode perforée. En outre, l'électrode perforée est d'une

25 configuration plane, le diamètre du trou et la longueur du trou étant variables. L'électrode perforée peut présenter, au moins en direction de la chambre arrière, un profil, la longueur du trou étant déterminée par la pente du profil. L'électrode perforée peut

30 avantageusement présenter un profil des deux côtés. Dans la chambre arrière de l'électrode perforée peut être disposée une tôle d'impact. Par ailleurs, dans la chambre arrière de l'électrode perforée peut être prévu un tube de recirculation. En outre, le réacteur à plasma

35 peut comporter une entrée pour un gaz de refroidissement injecté. Cette entrée pour le gaz de refroidissement

injecté peut être disposée dans la chambre arrière de l'électrode perforée, ou radialement dans l'électrode perforée. Par ailleurs, dans le réacteur peuvent être prévus des moyens pour le préchauffage du gaz d'opération. Ces moyens peuvent être réalisés par un échange de chaleur avec le gaz produit.

Selon un mode de réalisation de l'invention, pour engendrer le plasma, il est prévu une source de tension continue, de tension pulsée ou de tension alternative pour haute tension. Dans ce cas, la fréquence de la tension continue pulsée ou la fréquence de la tension alternative se situe entre 50 Hz et 1 MHz. Par ailleurs, l'impédance de la source de tension, dans la plage de fréquence citée, est comprise entre 1 k Ω et 10 k Ω .

Les propriétés du procédé sont obtenues dans un dispositif conforme à l'invention, notamment grâce aux faits suivants :

- dans le réacteur à plasma, on établit un plasma de décharge gazeuse fortement fluctuant dans l'espace et/ou dans le temps,
- le plasma présente une densité énergétique spécifique, c'est à dire un rapport de la puissance du plasma au débit massique de gaz, de 1 kJ/m³ à 50 kJ/m³, de préférence de 2 kJ/m³ à 10 kJ/m³, et
- le gaz d'opération pénétrant dans la zone de plasma avec une vitesse de 10 m/s à 50 m/s, est accéléré à des vitesses de 100 m/s à 500 m/s.

D'autres détails et avantages de l'invention font l'objet de la description d'exemples de réalisation, qui va suivre et effectuée au regard des dessins annexés, qui montrent sur les figures correspondantes :

- Fig. 1 une représentation graphique avec d'une part les concentrations d'équilibre thermodynamique et le temps de formation thermique de NO dans l'air d'autre part, respectivement en fonction de la température,
- Fig. 2 un schéma fonctionnel d'une installation d'épuration de gaz d'échappement comportant des moyens pour la production de NH_3 , et
- Fig. 3 à 10 différentes variantes pour la configuration du réacteur de NO de la figure 2.

Des éléments identiques présentent les mêmes repères sur les différentes figures. Les figures vont être décrites, en partie, en commun.

Des exemples pour décharges gazeuses présentant les propriétés citées plus haut, sont obtenues à l'aide d'arcs électriques rotatifs appelés "rotarcs" et d'arcs électriques glissants appelés "glidarcs" dans la mesure où ils peuvent fonctionner avec des courants électriques suffisamment faibles de moins de 1 A. Il s'établit dans ce cas, en raison du caractère transitoire de la décharge gazeuse, avec typiquement 1200 V, pour un espacement d'électrodes de quelques millimètres, des intensités moyennes de champ de combustion sensiblement plus élevées que dans le cas de plasmas thermiques d'arc électrique stabilisés.

On propose ici des géométries de réacteur à symétrie de rotation, comprenant en guise d'électrode haute tension, une électrode en tige mise en œuvre de manière isolée sur le plan électrique, autour de laquelle s'écoule le gaz pénétrant, et une électrode conjuguée mise à la terre et pourvue d'un trou central, à travers laquelle le gaz peut sortir de la zone de plasma formée par les

deux électrodes, pour aller dans la chambre arrière de l'électrode perforée. L'entrée de gaz s'effectue de manière uniformément répartie sur la périphérie dans la chambre arrière de l'électrode en tige, et la sortie de gaz se trouve dans la chambre arrière de l'électrode perforée. La géométrie de ce réacteur est configurée de façon à ce que la décharge gazeuse s'amorce entre l'électrode en tige et l'ouverture d'entrée de l'électrode perforée. En raison de l'écoulement de gaz dans la zone de l'électrode perforée, le point d'amorçage de la décharge gazeuse est porté très rapidement de l'ouverture d'entrée de l'électrode perforée, à l'intérieur de l'électrode perforée, et en partie dans sa chambre arrière. A cette occasion, la tension chutant au niveau de la décharge gazeuse, croît jusqu'à la valeur que le réseau électrique est juste encore en mesure de fournir. Ensuite, se produit la rupture de la décharge gazeuse, et un nouvel amorçage a lieu dans la zone de l'ouverture d'entrée. Ce phénomène se répète typiquement avec des fréquences de 100 Hz jusqu'à 10 kHz. Ce mode opératoire permet d'éviter des courants d'une intensité excessive, qui réduisent la durée de vie des électrodes. En outre, la tension de combustion moyenne élevée, comparée à celle d'arcs électriques thermiques, permet de garantir que se produisent des effets de plasma non thermiques tels que la dissociation d'oxygène moléculaire par chocs d'électrons.

Aussi bien le caractère fluctuant de la décharge gazeuse, que la stabilisation de la tension de combustion à une valeur élevée, sont donc produits par l'écoulement de gaz, et ainsi également par la géométrie du réacteur de décharge gazeuse. La tension moyenne de combustion peut en particulier également être commandée par l'écoulement de gaz. Selon une forme simple, il est

possible d'utiliser à cet effet, un écoulement axial rapide du gaz amené, qui est accéléré davantage encore dans la zone de décharge gazeuse, et peut ainsi prendre des valeurs allant jusqu'à quelques 100 m/s. On obtient
5 un accroissement supplémentaire de la vitesse d'écoulement, lorsque le gaz d'opération est envoyé selon un écoulement tangentiel dans le réacteur.

En-dehors de l'écoulement d'entrée du gaz dans le
10 réacteur, déjà évoqué précédemment, la configuration de l'électrode perforée et des mesures dans la chambre arrière de cette électrode perforée, déterminent, suite à des effets dynamiques du gaz, le temps de réaction à température élevée et le taux ou la vitesse de
15 refroidissement. Le caractère transitoire de la décharge gazeuse et l'écoulement rapide du gaz jouent ici un rôle important, et d'autre part il est possible d'assurer en outre, au niveau de la sortie de la décharge gazeuse et derrière l'électrode perforée, un contact de paroi
20 intensif du gaz produit, qui accélère sensiblement le refroidissement. Des distances typiques de la zone de plasma à la paroi se situent, dans la direction de l'écoulement de gaz, entre 1 et 5 cm. Une autre possibilité consiste à provoquer dans la chambre arrière
25 de l'électrode perforée, un mélange turbulent avec du gaz déjà refroidi, qui est en recirculation forcée à travers l'écoulement. Cet effet, caractérisé par des zones d'écoulement de recirculation, peut être produit ou accentué par un écoulement d'entrée de gaz,
30 tangentiel, dans le réacteur. D'autres possibilités pour produire ou accentuer cet effet consistent à la mise en œuvre de tôles d'impact ou de petits tubes de recirculation. Pour faciliter l'obtention de la température de gaz de plus de 2800 K, il est possible de
35 préchauffer le gaz d'opération. Dans une variante préférée, le gaz d'opération est préchauffé par les gaz

d'échappement du moteur à combustion interne ou celui du réacteur à plasma lui-même. Dans le dernier cas cité, l'échauffement du gaz d'opération pénétrant dans le réacteur à plasma peut avantageusement être combiné, par
5 un échangeur de chaleur, au refroidissement de l'écoulement de gaz produit.

Finalement, il peut s'avérer avantageux, aussi bien pour atteindre une température de gaz élevée dans le plasma,
10 que pour le refroidissement qui suit, de subdiviser l'écoulement de gaz et de ne faire passer qu'une partie du gaz dans la zone de plasma, et d'envoyer par contre l'autre partie, en tant que gaz de refroidissement injecté, dans la chambre arrière du réacteur en vue d'un
15 refroidissement rapide. Un mélange rapide est alors obtenu lorsque l'écoulement est dirigé frontalement sur le gaz chaud sortant de l'électrode perforée. Une autre possibilité pour réaliser le mélange consiste à envoyer l'écoulement de gaz froid, radialement ou
20 tangentiellement dans l'écoulement de gaz de plasma, dans une zone entre le côté entrée et le côté sortie de l'électrode perforée.

De tels plasmas peuvent fonctionner aussi bien avec une
25 tension continue, qu'avec une tension alternative. La fréquence de la tension alternative peut se situer entre 50 Hz et 1 MHz. On a constaté qu'avec un fonctionnement à l'aide d'une tension alternative, la décharge gazeuse, pour une fréquence basse, s'éteint certes aux passages
30 par zéro de la tension, mais s'amorce à nouveau sans problème en raison des porteurs de charge résiduels. Lorsque la fréquence croît, l'amorçage de la décharge gazeuse est facilitée de sorte que la tension de (ré-)amorçage diminue pour une fréquence croissante.

35

Le premier amorçage nécessite, indépendamment de la

forme de l'excitation électrique (tension continue ou alternative), une tension sensiblement accrue, qui peut être fournie par

- un accroissement bref de la tension ou de l'amplitude de tension alternative fournie par l'appareil d'alimentation,
- ou une impulsion d'amorçage engendrée séparément.

L'impulsion d'amorçage peut être amenée par l'intermédiaire d'un réseau d'alimentation, à partir d'inductances, de capacités, de résistances ohmiques et de diodes, blindé par rapport à l'appareil d'alimentation proprement dit, à l'électrode haute tension du réacteur à plasma, ou être utilisée pour l'amorçage au moyen d'une électrode auxiliaire séparée. D'après une variante préférée, l'impulsion d'amorçage est engendrée dans la partie d'alimentation haute tension elle-même. Suivant les variantes, l'impulsion d'amorçage nécessite des tensions de typiquement 6 kV (directement à l'électrode haute tension ; plage de 2kV à 20 kV) ou moins (environ 1 kV en utilisant une électrode auxiliaire). Pour garantir un amorçage fiable, l'impulsion d'amorçage nécessite une énergie minimum, qui se situe typiquement dans le domaine de 1-100 mJ, de préférence à 20 mJ.

25

Pour le fonctionnement en continu, il est important que l'appareil d'alimentation électrique présente une impédance suffisamment élevée de 1 k Ω à 10 k Ω pour des fréquences dans le domaine du KHz, en vue d'éviter tout basculement de la décharge gazeuse vers un arc électrique thermique en position fixe, qui est amorcé par un accroissement rapide du courant de décharge gazeuse. Cela peut être obtenu par l'utilisation d'un système de réactance avec une inductance de quelques Henry avec laquelle est montée en série une résistance ohmique. La fonction de cette dernière est de limiter le

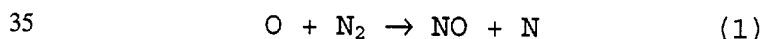
35

courant maximal indépendamment du temps d'accroissement du courant.

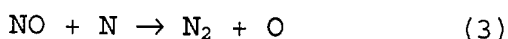
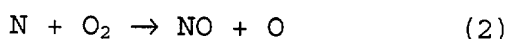
5 L'ammoniac NH_3 est produit par réduction catalytique à partir de NO produit en concentration élevée. A cet effet, il est possible d'ajouter l'agent réducteur constitué d'un gaz renfermant un hydrocarbure ou H_2 , directement en excès, de sorte que l'oxygène résiduel de la production de NO est consommé par combustion
10 catalytique et NO est réduit en NH_3 , ou bien il est possible dans une première étape d'éliminer l'oxygène résiduel de l'écoulement de gaz renfermant NO, et de réduire ensuite NO en NH_3 .

15 En raison des conditions de fonctionnement du réacteur à plasma, il est possible d'atteindre des concentrations en NO de 1 à 6 %. Cela se situe de quelques ordres de grandeurs au-dessus des valeurs apparaissant dans les gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne, par
20 exemple de voiture de tourisme Diesel (actuellement 200 ppm). Il est ainsi possible de produire NO en flux auxiliaire, et par addition de carburants et de mélanges H_2/CO au gaz produit du générateur de NO, il est possible de produire NH_3 par voie catalytique, sans que
25 la consommation de carburant pour la production d'agent réducteur, contrarie l'avantage de consommation du moteur Diesel par rapport au moteur à allumage par étincelle.

30 Par la mise en œuvre de températures aux alentours de 2800 K, on utilise, non pas uniquement des radicaux d'azote, mais également d'oxygène pour la production de NO, parce que la réaction



présente un coefficient de taux ou vitesse de variation
fortement croissant avec l'accroissement de la
température. A la suite ont lieu d'autres réactions qui,
pour des températures suffisamment élevées de plus de
5 2800 K, conduisent rapidement la concentration en NO à
la valeur d'équilibre thermodynamique :



10

Le coefficient de taux ou de vitesse de variation de la
réaction augmente également fortement, alors que celui
pour la réaction (3) ne dépend que faiblement de la
température. La formation thermique de NO est un
15 processus lent à des températures en-dessous de 2800 K
(voir plus bas, au regard de la figure 2, le graphe 4
pour le temps de formation $T(1/2)$), de sorte que pour
ces températures il n'est pas possible d'atteindre les
valeurs d'équilibre thermodynamiques (NO) dans des temps
20 courts.

Sur la figure 1, sont reportés, en abscisse, la
température en Kelvin, et respectivement de façon
logarithmique, en ordonnée sur la gauche, la
25 concentration d'équilibre, ainsi qu'en ordonnée sur la
droite, le temps de formation thermique de NO. Le repère
1 désigne le graphe pour un atome d'oxygène, le repère 2
le graphe pour une molécule d'oxygène (O_2), et le repère
3 le graphe pour NO. On peut constater que la
30 concentration en oxygène (O_2) est dans une large mesure
constante en fonction de la température, alors que la
concentration en atomes d'oxygène O et la concentration
en NO croissent en pente raide avec la température et
mènent à une saturation à environ 3000 K. De manière
35 tout à fait correspondante, le temps de formation de NO
diminue de manière inversement proportionnelle avec la

température, à partir de valeurs élevées, par exemple de 10^4 s à 1500 K, à des valeurs plus faibles, par exemple de 10^{-3} s à 2600 K.

- 5 Les processus impulsionnels ou de choc non thermiques, induits par le plasma, conduisent toutefois à une accélération sensible de la formation de NO, parce que les radicaux (O) amorçant les réactions (1) à (3) sont à présent fournis par un processus non thermique, et ainsi
10 avec des concentrations nettement au-dessus de la valeur d'équilibre thermique.

Comparativement à des arcs électriques, la tension de combustion accrue et le courant réduit permettent de
15 maintenir à un faible niveau, la sollicitation thermique des électrodes. A cela contribue également le caractère transitoire de la décharge gazeuse, qui peut être obtenu par le déplacement rapide de la racine cathodique dans l'écoulement de gaz. L'écoulement de gaz, en combinaison
20 avec un petit volume de plasma, contribue également à un refroidissement rapide et à la stabilisation de la concentration en NO sur une valeur élevée : dans le cas d'un refroidissement lent, une partie de NO formé serait à nouveau réduite par la réaction (3).

25 La figure 2 montre un schéma d'installation pour l'épuration des gaz d'échappement avec production de NO et NH_3 . L'élément essentiel de l'ensemble est un réacteur à plasma 20 auquel peuvent être associés un réacteur catalytique 30 pour la réduction de O et un
30 réacteur catalytique 40 pour la réduction de NO en NH_3 . Ces unités sont associées à la ligne d'échappement 50 d'un moteur à combustion interne non représenté, l'élément essentiel pour l'épuration des gaz
35 d'échappement étant constitué par un réacteur 100 de réduction catalytique sélective dit réacteur SCR (de

l'anglais Selective Catalytic Reduction). Ce dernier réacteur est connu de l'état de la technique et l'on pourra à cet effet se référer au document WO 99/56 858 A.

5

Sur la figure 2, de l'air est amené dans une conduite 22 et par l'intermédiaire d'un filtre 23, à un compresseur 24, le compresseur 24 fonctionnant à partir d'une source de tension 25. L'air comprimé est amené à un réacteur à
10 plasma 20 dans lequel sont produits des oxydes d'azote NO_x . Au réacteur à plasma 20 est associé un appareil d'alimentation électrique 21 pour des tensions élevées. En parallèle, dans un générateur catalytique de gaz de synthèse 28, est produit, par l'amenée de carburant 26
15 et d'air 27, du gaz de synthèse qui est ensuite amené au gaz renfermant NO_x .

Le mélange de gaz est amené à un réacteur catalytique pour la réduction de l'oxygène résiduel en formant CO_2
20 et H_2O , et ensuite au réacteur catalytique de réduction pour produire NH_3 .

Sur les figures 3 à 10 sont représentées différentes variantes de la géométrie d'électrode dans le réacteur à
25 NO 20 de la figure 2. On peut voir, notamment sur la figure 3, un carter complet 200 comportant une entrée de gaz 201 pour de l'air ou des gaz d'échappement. Le gaz s'écoule le long d'une électrode en tige 205 alimentée en haute tension, et est amené à travers une chambre
30 arrière d'électrode 210 pour le refroidissement. Il est prévu une électrode perforée 215 (électrode à trou) en tant que masse. Il en résulte une zone de plasma 220 de laquelle est soutirée un mélange $\text{NO-N}_2\text{-O}_2$ par l'intermédiaire d'une sortie 211.

35

Il en va de manière tout à fait correspondante en ce qui

concerne les figures 4 à 10, avec notamment la configuration de forme dans l'espace de l'électrode de masse 215, qui varie respectivement, et d'autres modifications étant également effectuées.

5

Sur la figure 3, le réacteur à NO 20 avec son carter 200, renferme une électrode perforée 215 simplement plane. Dans l'ouverture centrale 216 de l'électrode perforée 215 s'amorce le plasma, de sorte que se forme la zone de plasma 220 déjà évoquée. Des possibilités pour influencer l'optimisation du plasma consistent à faire varier le diamètre D du trou, l'épaisseur d de l'électrode perforée, et la distance d'espacement entre l'électrode en tige 205 et l'ouverture d'entrée de l'électrode perforée 215. Notamment l'épaisseur d de l'électrode perforée 215 définit la longueur du canal de plasma.

La figure 4 laisse entrevoir un réacteur à NO 20 avec une chambre arrière d'électrode 210 de forme conique. Concrètement, cela signifie que l'électrode de masse 215 n'est pas plane, mais est configurée en forme d'entonnoir autour du canal de plasma, l'angle du cône dans la chambre arrière d'électrode, à savoir l'angle dans l'entonnoir d'électrode, constituant un paramètre essentiel. La zone de plasma 220 peut être prédéterminée en faisant varier le diamètre D du trou, l'angle de cône α et la distance de l'électrode en tige 205 à l'électrode perforée 215.

30

Sur la figure 5, dans le réacteur à NO 20, l'électrode perforée 215 a été améliorée sur le plan de l'écoulement des fluides, à savoir de façon telle que les deux surfaces planes de la figure 3 ont été pourvues d'un profil. Il en résulte ici une forme similaire à une tuyère de l'électrode perforée 215, le diamètre minimal

35

de l'ouverture de passage et la longueur de la zone
environnante de faible diamètre pouvant être adaptés aux
besoins. De manière plus détaillée, on obtient donc dans
ce cas, deux angles de pente α_1 et α_2 et une longueur L1
5 d'une zone dudit diamètre dans la plage prescrite.

Sur la figure 6 le réacteur à NO à électrode perforée
améliorée sur le plan de l'écoulement des fluides, est
en plus pourvu d'une tôle d'impact 204 dans la chambre
10 arrière d'électrode 210. La tôle d'impact 204 permet
d'obtenir un refroidissement forcé du gaz et une
recirculation, que l'on peut influencer individuellement
par le profil donné à la tôle d'impact. De manière plus
détaillée, des possibilités d'optimisation sont données
15 en faisant varier la distance d'espacement entre la
sortie de l'électrode et la tôle d'impact, et le
diamètre et la forme de la tôle d'impact 204.

Sur la figure 7, on se base sur un réacteur à NO 20
correspondant à celui de la figure 5. Ici, on a prévu en
plus de l'électrode perforée 215 améliorée sur le plan
de l'écoulement des fluides, un petit tube de
circulation 212 pour forcer le refroidissement du gaz et
la recirculation. De manière plus détaillée, il est
25 possible de faire varier la distance entre la sortie
d'électrode et le petit tube de recirculation, ainsi que
la longueur et le diamètre de celui-ci, de sorte qu'il
en résulte d'autres possibilités d'optimisation.

30 Sur la figure 8, on se base à nouveau sur un réacteur à
NO 20 selon la figure 5, dans lequel on a prévu dans le
carter 200, vers la chambre arrière d'électrode 210, une
entrée 202 pour faire pénétrer un gaz de refroidissement
injecté. Par l'intermédiaire de l'entrée de gaz de
35 refroidissement injecté 202, il est possible de faire
pénétrer dans la chambre arrière, un gaz de

refroidissement injecté tel que par exemple de l'air sec, ce qui provoque l'intensification du refroidissement du gaz et la recirculation. Des possibilités d'optimisation consistent à faire varier la distance d'espacement entre l'entrée de gaz de refroidissement injecté et la sortie d'électrode, et la proportion entre le débit de gaz de plasma et de gaz de refroidissement injecté.

Sur la figure 9, l'entrée de gaz de refroidissement injecté est réalisée directement dans l'électrode perforée 215 améliorée sur le plan de l'écoulement des fluides, conforme à la figure 5. En introduisant le gaz de refroidissement injecté directement dans la zone du plasma, il est possible de régler d'autres conditions limites, ce qui sert également à forcer le refroidissement du gaz et la recirculation. Une possibilité d'optimisation réside dans la variation de la proportion de gaz de plasma relativement au gaz de refroidissement injecté, par l'intermédiaire des sections d'écoulement.

Par ailleurs, il est également possible de prévoir un préchauffage du gaz entrant, avant la réaction de formation de plasma proprement dite. Selon la figure 10, il est prévu dans le réacteur à NO 20, une conduite en déviation 203, qui conduit à travers la zone du gaz chaud produit. Ainsi, par échange de chaleur avec le gaz produit, on obtient donc un préchauffage du gaz d'opération.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'oxydes d'azote, au moyen d'un processus assisté par plasma, à partir d'air, de gaz d'échappement et/ou d'un autre mélange de gaz renfermant
5 de l'oxygène et de l'azote, pour former de l'ammoniac en tant qu'agent réducteur pour un système d'épuration de gaz d'échappement fonctionnant selon le procédé de réduction catalytique sélective dit SCR (de l'anglais Sélective Catalytic Reduction), dans un moteur à
10 combustion interne, dans des installations mobiles, notamment dans un véhicule automobile,
caractérisé en ce que le gaz d'opération, avec un débit massique qui est faible par rapport au débit massique des gaz d'échappement du moteur à combustion interne,
15 est échauffé dans une décharge gazeuse, à des températures au-dessus de 2000 K, notamment au-dessus de 2800 K, et en ce que de l'azote et de l'oxygène moléculaire sont excités électroniquement, dissociés et/ou ionisés, par voie de processus non thermiques,
20 impulsionnels ou de choc induits par plasma, avec des électrons hautement énergétiques, et en ce que par réaction de molécules, de fractions de molécules et d'ions excités électroniquement, sont formés des oxydes d'azote, notamment NO, et en ce que la concentration en
25 NO_x engendrée par le plasma de décharge gazeuse se situe dans un domaine de 2 à 5 %.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que les temps de réaction des processus de formation
30 sont maintenus dans un domaine entre 1 μ s et 10 ms, par la température du gaz et/ou les vitesses ou taux de formation de molécules ou fractions de molécules excitées.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé** en ce que NO formé dans le gaz d'opération chaud est stabilisé chimiquement par refroidissement rapide à des températures inférieures à 1500 K, notamment inférieures à 1000 K, avec une vitesse ou un taux de variation d'environ 100000 K/s, et toutefois au moins de 10000 K/s.
4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le plasma de décharge gazeuse fluctue dans l'espace et/ou dans le temps.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé** en ce que la densité énergétique spécifique du plasma de décharge gazeuse se situe entre 1 kJ/m³ et 50 kJ/m³, de préférence entre 2 kJ/m³ et 10 kJ/m³, dans le volume de décharge gazeuse.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé** en ce que la vitesse du gaz d'opération pénétrant dans la zone de décharge gazeuse a une valeur comprise entre 10 et 50 m/s, et la vitesse prend une valeur comprise 100 et 500 m/s après l'accélération.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé** en ce que pour produire les décharges gazeuses, on utilise des arcs électriques rotatifs (appelés "rotarcs").
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé** en ce que pour les décharges gazeuses, on utilise des arcs électriques glissants (appelés "glidarcs").
9. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 1 ou l'une des revendications 2 à 8, en

utilisant un processus au plasma pour lequel est prévu un réacteur à plasma (20) avec une entrée (201) pour un gaz d'opération et une sortie (211) pour un gaz de processus,

5 **caractérisé** en ce que dans le réacteur à plasma (20) sont prévues une électrode en tige (205) électriquement isolée, en tant qu'électrode haute tension, et une électrode conjuguée (215) mise à la terre et comportant un trou central d'un diamètre (D) prédéterminé, une zone
10 de plasma (220) pour décharges gazeuses se trouvant entre les électrodes.

10. Dispositif selon la revendication 9, **caractérisé** en ce que dans le réacteur à plasma (20) existe, derrière
15 l'électrode perforée, une chambre arrière (210) pour le refroidissement du plasma de décharge.

11. Dispositif selon la revendication 10, **caractérisé** en ce qu'à partir de la zone de plasma (220) formée par les
20 deux électrodes (205, 215), du gaz peut sortir dans la chambre arrière (210) de l'électrode perforée (215).

12. Dispositif selon la revendication 11, **caractérisé** en ce que la sortie de gaz (211) se trouve dans la chambre
25 arrière (210) de l'électrode perforée (215).

13. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé** en ce que l'électrode perforée (215) est d'une configuration plane, le diamètre (D) du trou et la
30 longueur (d) du trou étant variables.

14. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé** en ce que l'électrode perforée (215) présente, au moins en direction de la chambre arrière
35 (210), un profil (216), la longueur (d) du trou étant déterminée par la pente du profil (216).

15. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé** en ce que l'électrode perforée (215) présente un profil (216, 216') des deux côtés.
- 5 16. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé** en ce que dans la chambre arrière (210) de l'électrode perforée est disposée une tôle d'impact (204).
- 10 17. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, **caractérisé** en ce que dans la chambre arrière (210) de l'électrode perforée est prévu un tube de recirculation (212).
- 15 18. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 15, **caractérisé** en ce que le réacteur à plasma (20) comporte une entrée (202) pour un gaz de refroidissement injecté.
- 20 19. Dispositif selon la revendication 18, **caractérisé** en ce que l'entrée (202) pour le gaz de refroidissement injecté est disposée dans la chambre arrière (210) de l'électrode perforée (215).
- 25 20. Dispositif selon la revendication 18, **caractérisé** en ce que l'entrée (202) pour le gaz de refroidissement injecté est disposée radialement dans l'électrode perforée (215).
- 30 21. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 20, **caractérisé** en ce que dans le réacteur (20) sont prévus des moyens (203) pour le préchauffage du gaz d'opération.
- 35 22. Dispositif selon la revendication 21, **caractérisé** en ce que les moyens (203) sont réalisés par un échange de

chaleur avec le gaz produit.

23. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 22, **caractérisé** en ce que dans le réacteur à plasma (20) on
5 établit un plasma de décharge gazeuse (220) fortement fluctuant dans l'espace et/ou dans le temps.

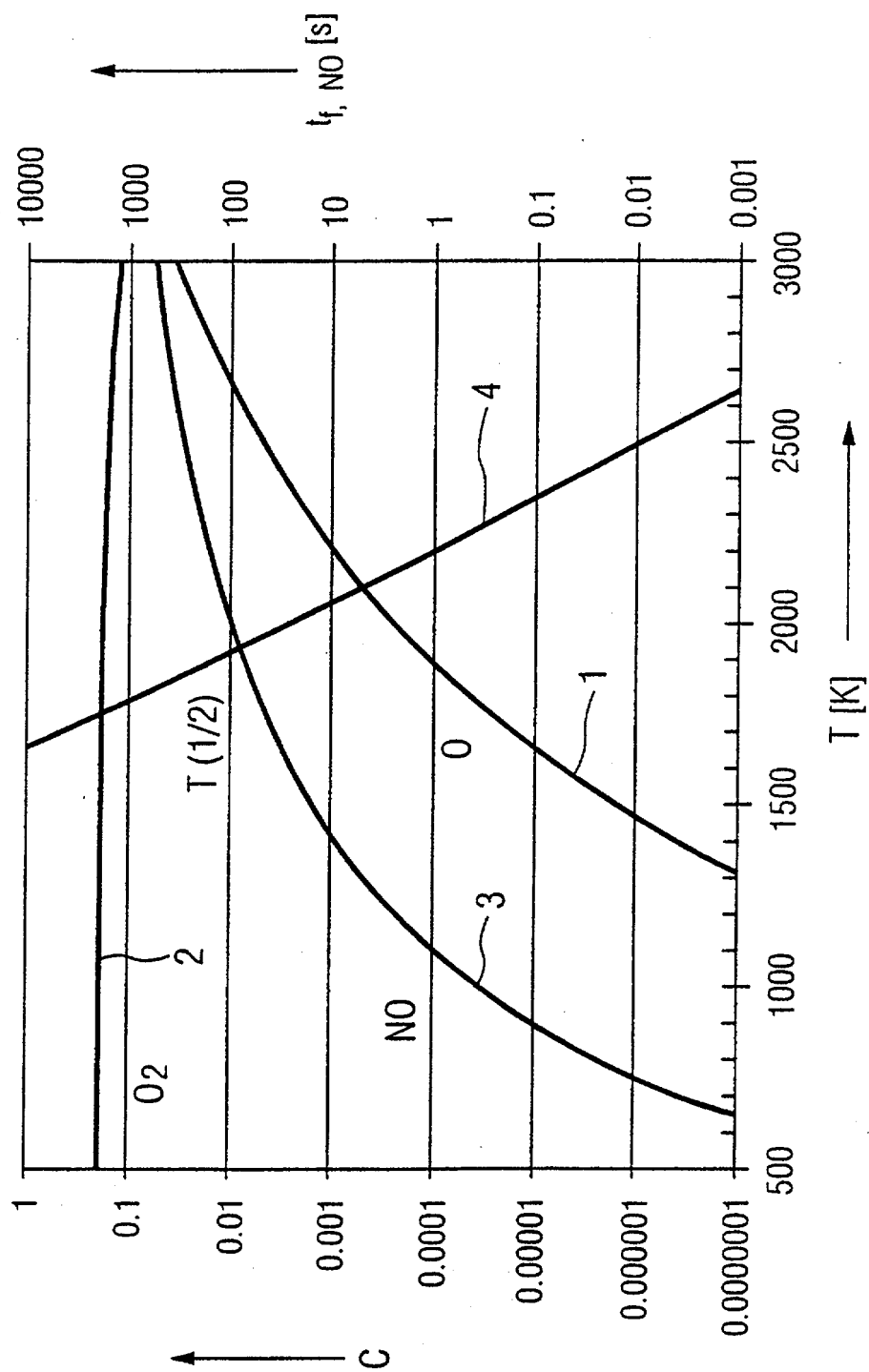
24. Dispositif selon la revendication 23, **caractérisé** en ce que pour engendrer le plasma (220), il est prévu une
10 source de tension continue, de tension pulsée ou de tension alternative (21) pour haute tension.

25. Dispositif selon la revendication 24, **caractérisé** en ce que la fréquence de la tension continue pulsée ou la
15 fréquence de la tension alternative se situe entre 50 Hz et 1 MHz.

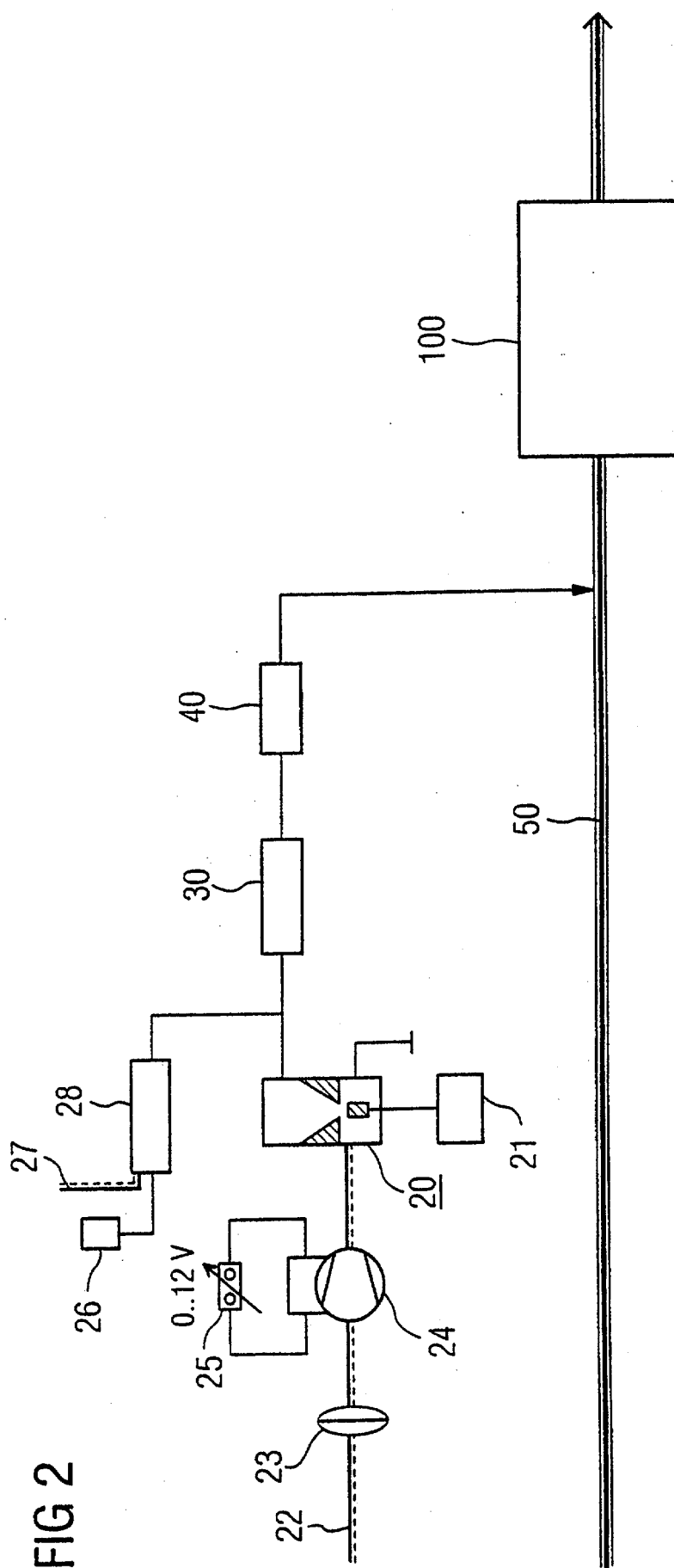
26. Dispositif selon la revendication 25, **caractérisé** en ce que l'impédance de la source de tension, dans la
20 plage de fréquence citée, est comprise entre 1 k Ω et 10 k Ω .

1/6

FIG 1



2/6



3/6

FIG 3

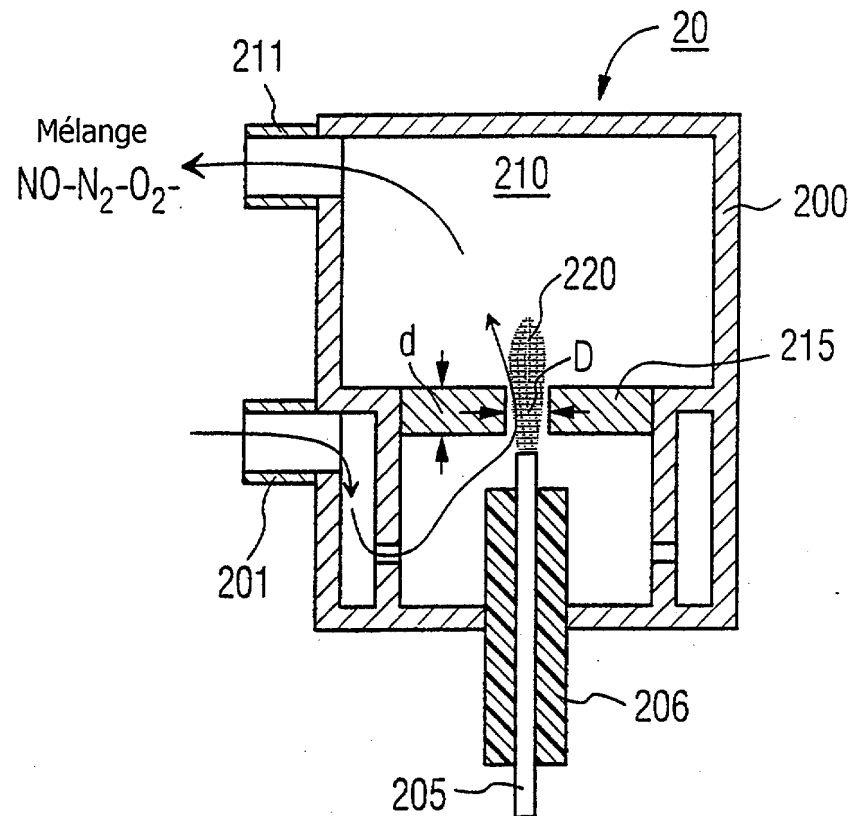
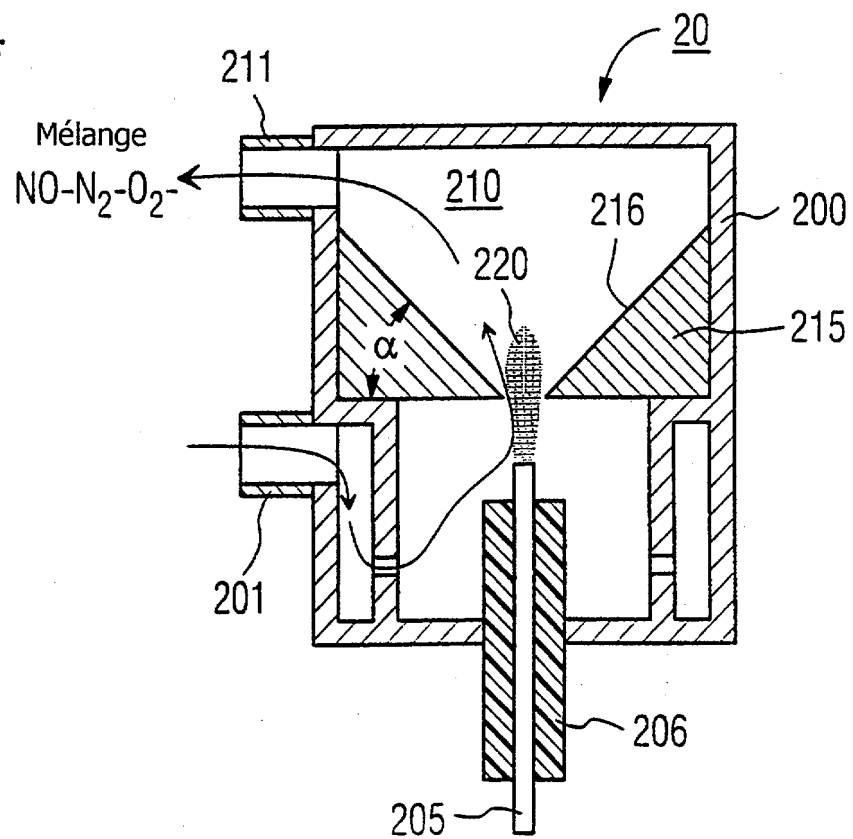


FIG 4



4/6

FIG 5

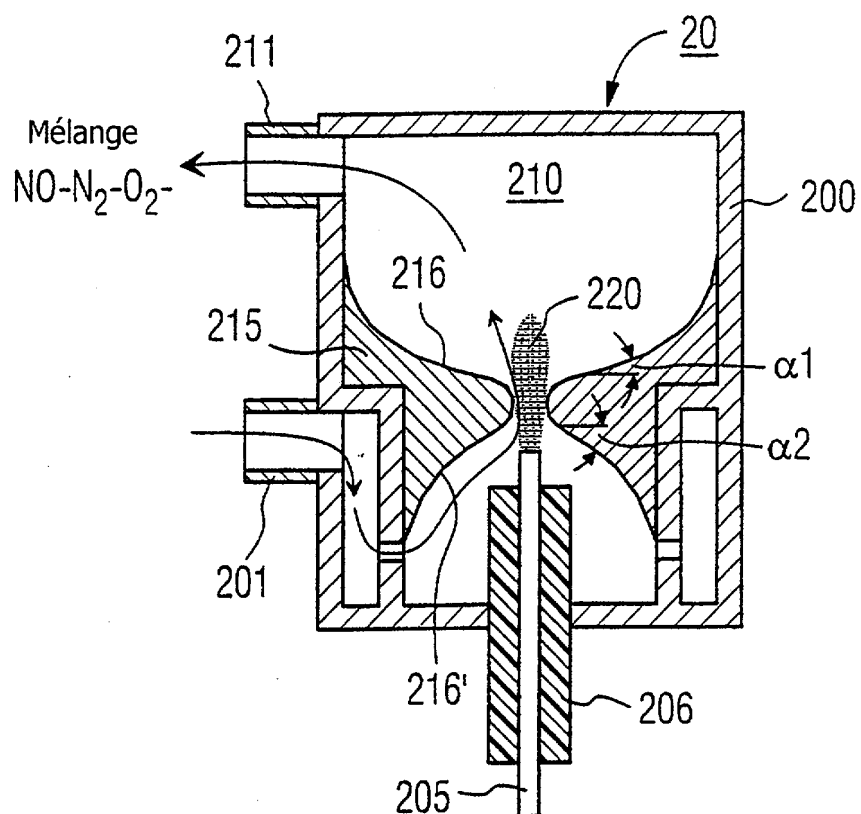
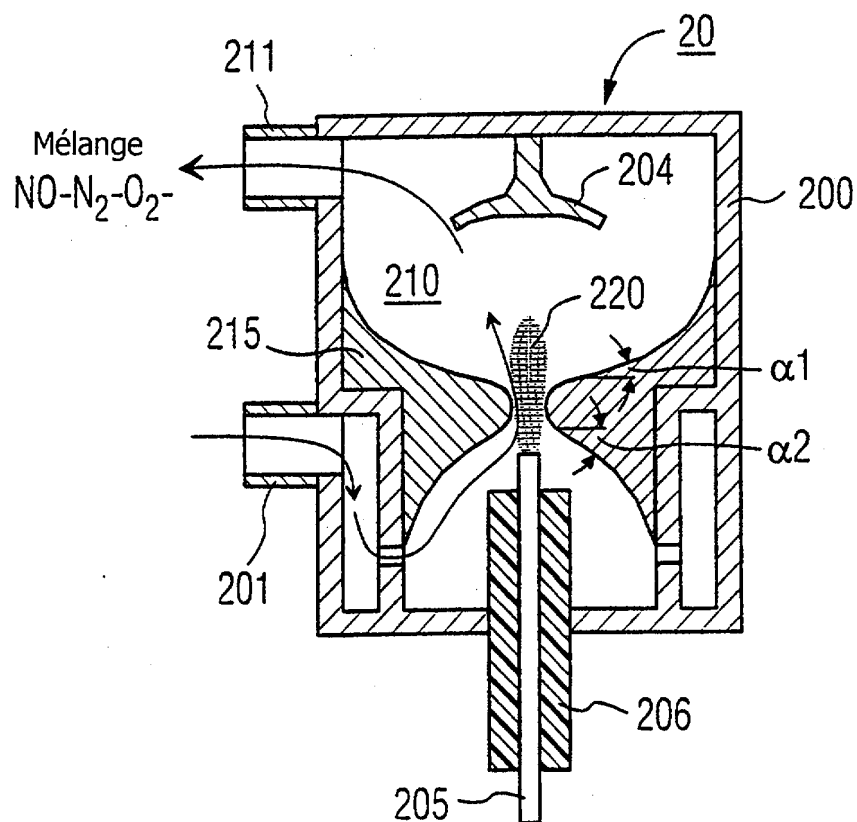


FIG 6



5/6

FIG 7

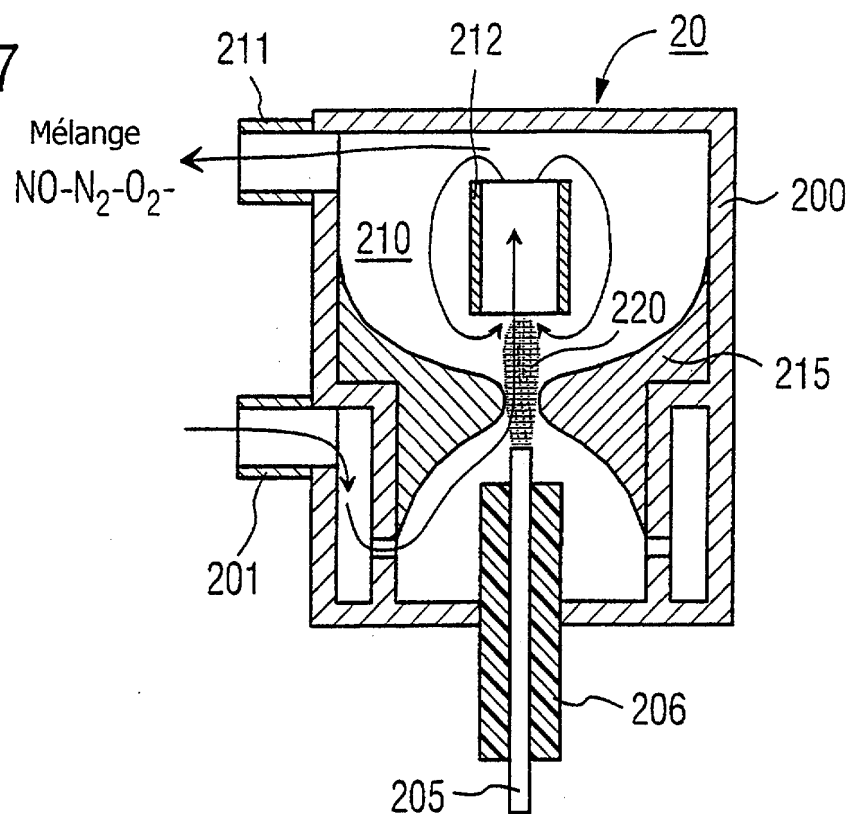
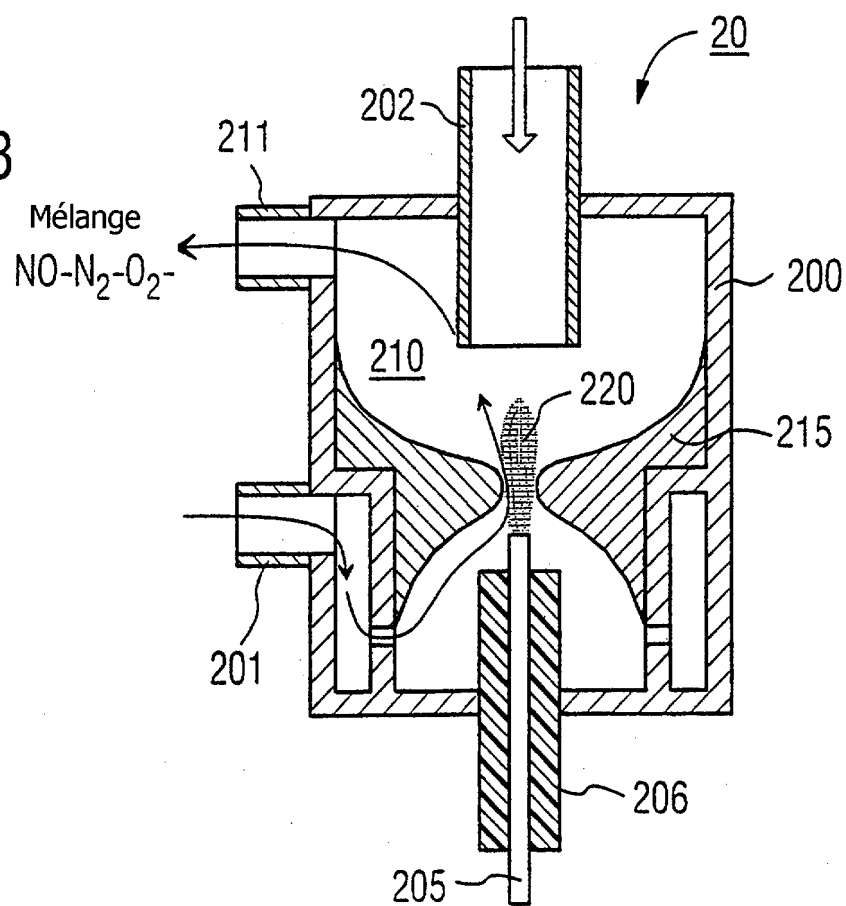


FIG 8



6/6

FIG 9

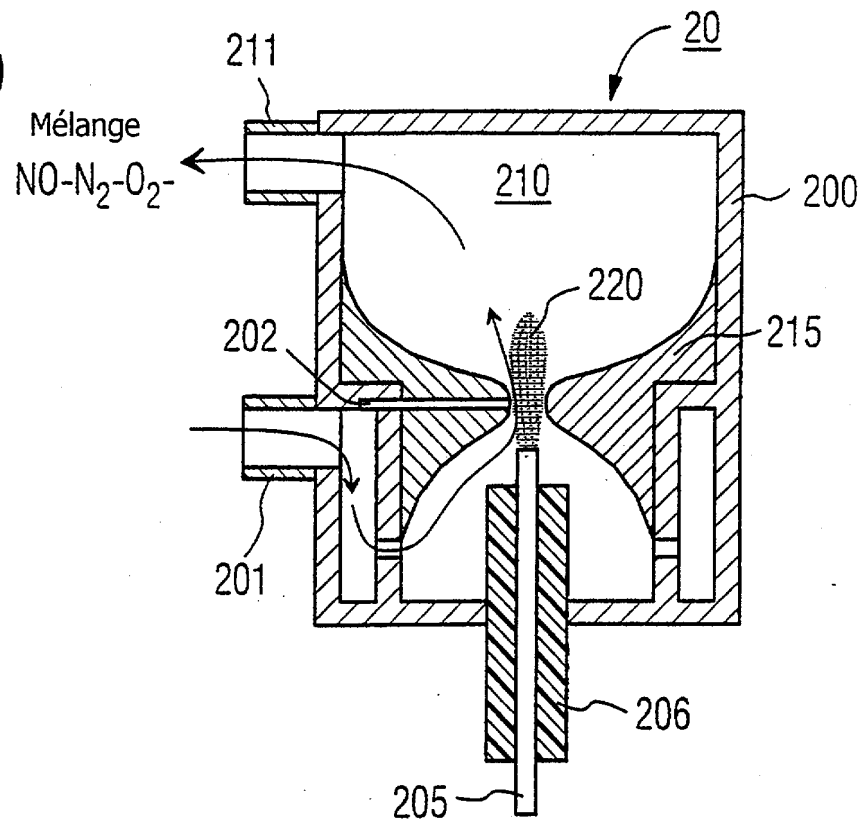


FIG 10

