



(51) Classification internationale des brevets :
F01N 3/20 (2006.01) F17C 11/00 (2006.01)
C01C 1/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052463

(22) Date de dépôt international :
26 octobre 2012 (26.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1160251 10 novembre 2011 (10.11.2011) FR

(71) Déposant : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA
[FR/FR]; Route de Gisy, F-78140 Velizy Villacoublay
(FR).

(72) Inventeurs : ARTAULT, Mathieu; 63 Rue Moslard, F-
92700 Colombes (FR). GRISE, Clement; 9 Rue Felix
Faure, F-92270 Bois Colombes (FR).

(74) Mandataire : RENOUS-CHAN, Veronique; Peugeot Ci-
troen Automobiles SA, Propriété Industrielle, 18 rue des
Fauvelles, F-92250 La Garenne Colombes (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : STORAGE CARTRIDGE FOR A GASEOUS REDUCER FOR THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NI-
TROGEN OXIDES

(54) Titre : CARTOUCHE DE STOCKAGE D'UN REDUCTEUR GAZEUX POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE SELEC-
TIVE DES OXYDES D'AZOTE

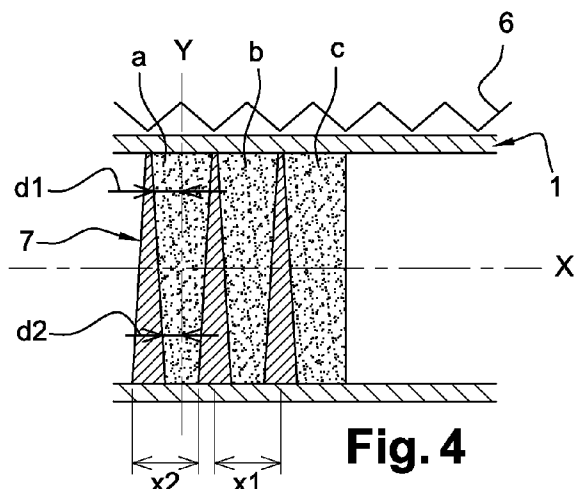


Fig. 4

(57) Abstract : The invention relates to a cartridge
(1) for storing a gaseous reducer for the selective ca-
talytic reduction of nitrogen oxides, said cartridge
comprising: - a tank containing a solid storage ma-
terial of said gaseous reducer, - at least one means of
heating (6) for the storage material and the surroun-
ding area of said material, - a plurality of heat
conductors (7) within the storage material and in di-
rect or indirect contact with said means of heating
and diffusing the heat within said storage material.
The heat conductors are arranged within the storage
material in mats that delimit, in combination with the
wall 15 of the tank, layers (a, b, c) of storage ma-
terial, the thickness thereof varying according to the
distance to the nearest surrounding means of heating.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une cartouche
(1) de stockage de réducteur gazeux pour la réduction
catalytique sélective des oxydes d'azote, comportant :
- un réservoir contenant un matériau de stockage so-
lide dudit réducteur gazeux, - au moins un 10 moyen
de chauffage (6) pour le matériau de

[Suite sur la page suivante]



Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

stockage et périphérique audit matériau, - une pluralité de conducteurs thermiques (7) au sein du matériau de stockage en contact direct ou indirect avec ledit moyen de chauffage et propageant la chaleur dans ledit matériau de stockage. Les conducteurs thermiques sont disposés au sein du matériau de stockage en nappes venant délimiter, conjointement avec la paroi du 15 réservoir, des couches (a,b,c) de matériau de stockage dont l'épaisseur varie en fonction de la distance au moyen de chauffage périphérique le plus proche.

CARTOUCHE DE STOCKAGE D'UN REDUCTEUR GAZEUX POUR LA REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE DES OXYDES D'AZOTE

[0001] L'invention est relative à la dépollution des gaz d'échappement d'un moteur à combustion. Plus précisément, elle porte sur la réduction des oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne par réduction catalytique sélective (ou SCR, selon l'acronyme anglophone de « Selective Catalytic Reduction »).

[0002] L'invention s'intéresse plus particulièrement à la dépollution des gaz d'échappement des moteurs de véhicules, notamment de véhicules automobiles.

[0003] La technologie de réduction des oxydes d'azote par réduction catalytique sélective consiste à réduire les oxydes d'azote avant leur sortie du circuit d'échappement d'un moteur à combustion, à l'aide d'un agent réducteur (ou d'un précurseur d'agent réducteur) introduit dans la ligne d'échappement. Dans la suite du présent texte, on emploiera indifféremment le terme de réducteur pour désigner l'agent réducteur ou un précurseur de l'agent réducteur.

[0004] On connaît deux types de technologie SCR. Il existe la technologie dite SCR liquide, qui utilise un précurseur d'agent réducteur sous forme liquide, comme une solution aqueuse d'urée, susceptible de se transformer en ammoniac quand elle est injectée dans la ligne d'échappement. Il existe aussi la technologie dite SCR solide/gaz, où l'ammoniac est stockée dans un matériau solide susceptible de l'adsorber/de l'adsorber puis de le relarguer de façon contrôlée, notamment par activation thermique.

[0005] L'invention s'intéresse à la technologie SCR solide/gaz, et plus particulièrement aux réservoirs de matériau solide absorbant/adsorbant du réducteur, matériau qui sera désigné dans la suite du présent texte par le terme « matériau de stockage » par souci de concision.

[0006] A titre d'exemple, le document WO 2011/119735 décrit un tel réservoir, sous forme d'une cartouche dans laquelle on vient insérer des disques tous identiques entre eux et empilés les uns sur les autres, chaque disque étant constitué du matériau de stockage, à base de chlorure de strontium sous forme de poudre pressée, qui est recouvert, sur au moins une des faces du disque, d'un revêtement conducteur. Il est également prévu un moyen de chauffage de la cartouche, la chaleur étant transmise au

sein du matériau de stockage au moins en partie via ces revêtements conducteurs, afin qu'il désorbe de l'ammoniac gazeux.

[0007] Cette conception de cartouche reste susceptible d'améliorations. En effet, la chaleur se propage de la source extérieure de chaleur aux revêtements conducteurs, mais il s'avère que le temps de relargage d'une quantité donnée d'agent réducteur n'est pas constant dans le temps au fur et à mesure de l'épuisement du matériau de stockage (on comprend par épuisement le fait que le matériau de stockage s'appauvrit de plus en plus en réducteur). En effet, quand la cartouche est neuve, et le matériau de stockage chargé à son taux maximal en agent réducteur, ce sont d'abord les strates du matériau de stockage les plus proches de la source de chaleur et/ou les strates en contact direct avec les revêtements conducteurs des disques qui relarguent l'agent réducteur. Puis, de façon progressive, la chaleur doit parcourir une distance plus grande pour atteindre les strates de plus en plus éloignées de matériau de stockage, sachant que la chaleur se propage mal dans l'épaisseur du matériau de stockage, ce matériau de type sel étant faiblement conducteur thermique. Or cette inertie grandissante dans le relargage en agent réducteur de la cartouche, au fur et à mesure de son usure, à apport thermique donné, n'est pas facile à compenser, et peut aboutir à des dérives dans le procédé d'injection d'agent réducteur au moment approprié en quantités appropriées dans la ligne d'échappement.

[0008] L'invention a alors pour but de mettre au point un nouveau type de cartouche qui remédie à cet inconvénient, et qui puisse permettre d'obtenir un taux de relargage d'agent réducteur plus uniforme, moins variable dans le temps, et, notamment, qui diminue pas/peu au fur et à mesure de l'usure de la cartouche, à conditions d'activation identiques ou analogues.

[0009] L'invention a alors pour objet une cartouche de stockage de réducteur gazeux pour la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote, comportant : - un réservoir contenant un matériau de stockage solide dudit réducteur gazeux, - au moins un moyen de chauffage pour le matériau de stockage et périphérique audit matériau, - une pluralité de conducteurs thermiques au sein du matériau de stockage en contact direct ou indirect avec ledit moyen de chauffage et propageant la chaleur dans ledit matériau de stockage, les conducteurs thermiques étant disposés au sein du matériau de stockage en nappes venant délimiter, conjointement avec la paroi du réservoir, des couches de matériau de stockage dont l'épaisseur varie en fonction de la distance au moyen de chauffage périphérique le plus proche.

[0010] De façon connue, et par soucis de concision, on comprendra dans le présent texte par « matériau de stockage » un matériau sous forme solide apte à piéger/stocker de façon réversible un agent réducteur gazeux du type ammoniac par adsorption et/ou absorption et/ou tout autre phénomène physico-chimique réversible.

- 5 [0011] L'innovation a en effet consisté à prendre en compte la faible conductivité thermique des matériaux de stockage habituellement utilisés, de façon à compenser le fait que l'apport thermique pour activer le relargage est d'autant plus difficile que le matériau de stockage est éloigné de la source de chaleur. Ici, avantageusement, on choisit une épaisseur des couches qui diminue avec la distance au moyen de chauffage périphérique:
- 10 ainsi, chaque point donné dans une couche de matériau de stockage va se trouver d'autant plus près d'un conducteur thermique adjacent qu'il est éloigné de la source de chaleur. Ces zones qui, auparavant, avaient un taux de relargage plus faible/plus lent à apport thermique identique, car plus éloignées, peuvent ainsi, elles aussi, avoir une activation thermique identique ou similaire aux zones plus proches de la source de
- 15 chaleur. On peut ainsi avoir un relargage en agent réducteur qui garde un temps de réponse, à savoir un temps de relargage quand est déclenchée l'activation thermique, qui ne dépend plus, ou qui dépend moins, de l'usure de la cartouche.

- [0012] En corollaire de la variation d'épaisseur des couches de matériau de stockage, l'invention prévoit que les conducteurs thermiques sont de préférence disposés au sein du
- 20 matériau de stockage de façon à ce que la distance entre un point donné de la masse du matériau de stockage dans la cartouche et le conducteur thermique qui lui est le plus proche est d'autant plus petite que la distance entre ledit point et la source de chaleur augmente.

- [0013] On peut ainsi avoir des zones amincies dans les couches de matériau de
- 25 stockage en regard de conducteurs thermiques au contraire plus épais localement, notamment dans les mêmes proportions.

[0014] Plusieurs modes de réalisation sont possibles : l'épaisseur des couches peut varier progressivement ou par saut(s) discret(s).

- [0015] De préférence, le moyen de chauffage périphérique est disposé contre la paroi du
- 30 réservoir, du côté extérieur ou du côté intérieur de ladite paroi, et sur tout ou partie de sa surface. Il peut s'agir d'une résistance thermique qui est disposée contre la paroi, et qui est alimentée en électricité pour dégager de la chaleur par effet Joule de façon connue. Mais on peut aussi utiliser d'autres types de sources de chaleur.

[0016] Selon un mode de réalisation, les conducteurs thermiques sont des feuilles conductrices s'étendant en nappes sensiblement parallèles entre elles. Ils peuvent être, par exemple, en métal, comme l'aluminium, ou en graphite.

5 [0017] La cartouche peut définir, selon un exemple de réalisation, un volume de stockage avec une hauteur donnée et une section donnée, les conducteurs thermiques s'étendant selon des plans sensiblement parallèles entre eux sur la hauteur de la cartouche, de façon à constituer des intercalaires séparant le matériau de stockage en pastilles distinctes. Dans cette configuration, chaque pastille est soit entièrement enveloppée par un conducteur thermique, soit enveloppée uniquement sur l'une de ses
10 faces ou sur l'une de ses faces et sur tout ou partie de son chant. Dans le premier cas de figure notamment, on a ainsi des pastilles que l'on peut fabriquer avant insertion dans la cartouche, et dont l'épaisseur de matériau de stockage est localement ou progressivement amincie. Cette diminution d'épaisseur peut alors avantageusement être compensée par une augmentation, dans la même proportion, de l'épaisseur de la feuille conductrice dans
15 cette zone, de façon à garder une épaisseur de pastille globalement constante, ce qui simplifie leur empilage/insertion dans la cartouche.

[0018] Alternativement, le matériau de stockage peut aussi se présenter sous la forme d'un pain conformé au volume interne de la cartouche, dans lequel on vient disposer les conducteurs.

20 [0019] Avantageusement donc, les conducteurs thermiques peuvent comporter des feuilles conductrices dont l'épaisseur varie et/ou comportent des feuilles conductrices partiellement superposées ou partiellement repliées sur elles-mêmes de façon à ce que leur épaisseur globale varie.

[0020] L'invention a également pour objet le procédé de fabrication d'une telle cartouche,
25 procédé prévoyant les étapes suivantes : - constitution de pastilles par encapsulage de fractions de matériau de stockage par un conducteur métallique sous forme de feuille(s) d'épaisseur non constante, les pastilles une fois encapsulées présentant une épaisseur globale cependant sensiblement constante, - empilage des pastilles à l'intérieur de l'enveloppe de la cartouche afin de la remplir sur l'essentiel de sa hauteur, - équipement
30 de l'enveloppe de la cartouche d'un moyen de chauffage en contact direct ou indirect avec les conducteurs métalliques des pastilles. Naturellement, on peut insérer les pastilles sous forme de piles préconstituées. En outre, et de façon connue, il peut être prévu une ou plusieurs étapes consistant à compresser le matériau de stockage qui peut se présenter initialement sous forme pulvérulente. Il est aussi prévu, mais cette étape est connue et

non détaillée ici, une étape consistant à faire absorber/adsorber une quantité prédéfinie d'agent réducteur par le matériau de stockage, avant la constitution des pastilles notamment.

[0021] De préférence, le procédé selon l'invention prévoit des moyens de repérage de la variation d'épaisseur sur les conducteurs métalliques sous forme de feuilles. Ces moyens peuvent être visuels, ou être des reliefs ou des marques ...

[0022] De préférence, le procédé selon l'invention prévoit d'équiper les pastilles encapsulées de moyens de détrompage pour assurer leur empilage avec un positionnement relatif déterminé. Ces moyens peuvent être les mêmes que les moyens de repérage mentionnés plus haut.

[0023] L'invention a également pour objet le dispositif de réduction des oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne, dispositif qui intègre la cartouche telle que décrite plus haut, ainsi que, par exemple, d'autres organes comme un organe doseur, un organe injecteur pour injecter le gaz réducteur dans la ligne d'échappement, et des moyens du type conduites, vannes, capteurs de pression et/ou de température appropriés.

[0024] A titre d'exemple, le matériau de stockage contenu dans la cartouche peut être un sel choisi parmi l'un au moins des sels suivants : CaCl_2 , SrCl_2 , FeCl_2 , MgCl_2 , NiCl_2 .

[0025] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit d'un mode de réalisation de l'invention, donné à titre d'exemple uniquement, en référence aux figures schématiques suivantes:

- figure 1, un ensemble de cartouches de stockage d'agent réducteur tel qu'utilisable pour alimenter un dispositif de réduction des NOx d'une ligne d'échappement d'un moteur à combustion thermique d'un véhicule automobile ;
- figure 2, une coupe longitudinale d'une cartouche de l'ensemble selon la figure 1 ;
- figure 3, une section de la cartouche de la figure 2 ;
- figure 4, un agrandissement d'une portion de la coupe longitudinale de la cartouche selon la figure 2 ;
- figures 5 à 7, des formes de conducteur thermique en variantes de celle représentée en figure 5 ;
- figure 8, un graphe représentant la zone de la cartouche activée thermiquement en fonction de l'état de chargement de la cartouche selon les figures 2 à 4 ;

- figure 9, un graphe représentant les temps de montée en pression en fonction de l'état de chargement respectivement d'une cartouche standard et de la cartouche selon l'invention des figures 2 à 4.

[0026] Ces figures sont extrêmement schématiques, et les différents composants représentés ne respectent pas forcément l'échelle afin d'en faciliter la lecture.

[0027] La figure 1 représente un ensemble de cartouches contenant du sel SrCl_2 chargé en ammoniac, ensemble qui comprend deux cartouches dites principales 1,2, disposées dans un ensemble support E isolé thermiquement et une cartouche 3 dite de démarrage, de dimensions inférieures (qui pourrait aussi être disposée dans l'ensemble support E).

Des moyens mécaniques, non représentés, du type colliers de serrage, sont prévus pour fixer rigidement et de façon amovible les cartouches 1,2 à l'ensemble support, et la cartouche 3 à un autre élément fixe du véhicule, de façon à permettre un changement de cartouche. Dans l'exemple, les cartouches principales 1,2 sont identiques, mais on peut choisir des réservoirs de capacités/propriétés différentes. La cartouche de démarrage 3 permet un démarrage plus rapide/ plus efficace du fonctionnement du système de post-traitement. Il est prévu de munir chaque sortie de cartouche d'un clapet anti-retour (non représenté). Ces différentes cartouches 1,2,3 sont connectées entre elles par des conduits appropriés, de façon connue, afin que, sur activation thermique de l'une au moins de ces cartouches, celle-ci libère la quantité d'ammoniac voulue, via une conduite commune 4 aux trois cartouches, vers l'organe doseur/injecteur 5 venant injecter cet ammoniac dans la ligne d'échappement (non représentée) pour réduire les NO_x des gaz d'échappement, de façon à respecter les réglementations en vigueur et futures. L'activation thermique est obtenue, pour les cartouches principales 1,2, par une résistance thermique externe, et, pour la cartouche de démarrage 3, par une résistance plongeante. Les trois cartouches définissent un volume de forme sensiblement cylindrique, cette forme étant préférée car elle favorise la tenue à la pression cyclée et facilite le processus de remplissage des cartouches. Les parois des cartouches sont métalliques, notamment en acier de type acier inox.

[0028] La figure 2 est une coupe longitudinale de la cartouche 1 : la cartouche est munie sur sa paroi extérieure d'une résistance électrique 6 sur l'essentiel de sa hauteur et une partie de sa circonférence, comme on peut aussi le voir de la figure 3, qui est une coupe transversale de la cartouche 1. Le sel SrCl_2 chargé est disposé dans la cartouche en couches a,b,c ... intercalées par des conducteurs thermiques 7 sous forme de feuilles en aluminium. Dans le cadre de l'invention, on utilise des feuilles qui viennent délimiter précisément les couches de sel a,b,c car elles constituent des nappes venant établir un

contact direct avec la paroi en acier de la cartouche, elle-même en contact direct avec la résistance chauffante 6 : la chaleur émanant de la résistance 6 par effet Joule quand elle est alimentée en électricité est transmise par conduction aux feuilles 7 par l'intermédiaire de la paroi de la cartouche, qui viennent chauffer le sel à leur voisinage. L'invention propose d'avoir des couches a,b,c de sel dont l'épaisseur se modifie au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la résistance chauffante 6.

[0029] Si on se reporte à la figure 4, qui est un agrandissement de la figure 2, on considère deux points dans la couche a de sel, disposés sur un axe Y perpendiculaire à l'axe X, à des distances différentes de la résistance chauffante 6. Le choix de l'invention est de faire en sorte que le point le plus éloigné de la résistance 6 soit plus près du conducteur 7 (le conducteur adjacent à la couche considérée) que le point le plus proche de la résistance 6: la distance d2 est plus petite que la distance d1 (les distances étant mesurées parallèlement à l'axe longitudinal X de la cartouche 1). Concrètement, on voit que la couche a s'amincit au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la résistance chauffante 6, et que les deux conducteurs 7 qui la délimitent s'épaississent dans les mêmes proportions, de façon à maintenir constante l'épaisseur couche de sel a + ses conducteurs thermiques 7 qui l'encadrent.

[0030] Ces couches de sel peuvent être délimitées de deux façons différentes : soit, comme exposé plus haut, ce sont des pastilles entièrement enveloppées par une feuille conductrice 7 puis insérées dans la cartouche 1. Dans ce cas de figure, la figure 4 représente des pastilles dont l'épaisseur est x1, avec des feuilles conductrices en contact qui appartiennent à deux pastilles différentes. L'autre possibilité est que chaque couche de sel n'a qu'un seul conducteur associé sur l'une de ses faces et éventuellement tout ou partie de son chant, et la largeur de la pastille est alors x2, l'encapsulage de la couche se faisant avec son conducteur associé et celui de la couche adjacente. Dans les deux cas de figure, on doit donc épaissir le conducteur 7. La figure 4 montre un épaississement graduel, qui peut être obtenue par une feuille d'épaisseur non constante. D'autres variantes peuvent être proposées, qui peuvent prévoir un épaississement pour définir au moins deux zones dans la couche d'épaisseurs différentes.

[0031] Ainsi, la figure 5 représente un conducteur 7 qui présente une variation d'épaisseur par un saut approximativement situé près de l'axe longitudinal X de la cartouche. On peut l'obtenir par une modification de l'épaisseur de la feuille elle-même, ou par un dédoublement de la feuille dans la zone plus épaisse, ou encore un repliement de la feuille, de façon à obtenir une épaisseur e dans la première zone, et une épaisseur par

exemple double, 2 e, dans la seconde zone. On peut prévoir non pas deux, mais trois ou quatre zones, ou plus, notamment en fonction de la dimension de la cartouche.

[0032] La figure 6 est une variante, correspondant au cas où la cartouche 1 est munie non pas d'une seule résistance chauffante 6, mais de deux résistances en regard l'une de l'autre. Dans ce cas, on cherche à amincir la couche dans sa partie centrale, et à utiliser un conducteur 7 qui soit, de façon correspondante, épaissi dans sa zone centrale autour de l'axe X. On a alors un conducteur dont la section s'approche d'un losange. Une autre variante avec deux résistances est représentée en figure 7, où la section du conducteur est celle fois plus proche d'un ovale. Bien sûr, ces représentations sont très simplifiées.

[0033] Les figures 8 et 9 permettent de confirmer l'intérêt de l'invention. Le graphe de la figure 8 représente : - en abscisse l'état de charge de la cartouche, qui peut varier entre 0%, correspondant à un taux d'ammoniac dans la cartouche trop faible pour être relargué dans des conditions normales d'utilisation, donc à une cartouche qu'on peut considérer comme vide, à 100%, qui est l'état de charge en ammoniac de la cartouche neuve, - en ordonnée le diamètre de la cartouche où a lieu la réaction de relargage d'ammoniac par activation thermique via l'unique résistance chauffante selon la variante de la figure 4, qui varie entre 0 et 100%. Ainsi, le point à 0% en ordonnée correspond au sel qui se trouve le plus proche de la résistance 6, et le point à 100% en ordonnée correspond au sel qui se trouve diamétralement opposé à la résistance chauffante 6. De la courbe de la figure 8, on vérifie que la cartouche se vide de son ammoniac en épuisant progressivement les strates de sel de plus en plus éloignées de la résistance 6.

[0034] Le graphe de la figure 9 représente en abscisse l'état de charge de la cartouche comme dans le graphe de la figure 8. En ordonnée, est représenté le temps de montée en pression à chaque activation thermique. La courbe C1 représente la réponse d'une cartouche selon l'art antérieur, c'est-à-dire utilisant des cartouches de pastilles de sel d'épaisseur constante entièrement encapsulées par des feuilles d'aluminium d'épaisseur constante. La courbe C2 est représentative de la réponse d'une cartouche selon la figure 4, avec des pastilles dont la couche de sel diminue à mesure qu'on s'éloigne de la résistance chauffante, au profit d'un épaissement des feuilles d'aluminium qui les entourent. De la courbe C1, on voit que plus la cartouche se vide, et plus le temps de montée en pression augmente : le sel, pour une même activation thermique, va relarguer plus lentement la quantité d'ammoniac attendue. Quand on se rapproche d'un état de charge nul, on atteint des temps de montée en pression qui peuvent devenir inacceptables. De fait, on peut ainsi être conduit à remplacer prématurément les

cartouches. De la courbe C2, on voit que le temps de montée en pression est quasiment constant tout au long de la vie de la cartouche : on prouve ainsi que les pastilles modifiées selon l'invention permettent d'user complètement les cartouches sans pénalisation sur le temps de réponse de la cartouche, ce qui est très avantageux.

5 [0035] A noter que l'invention peut être mise en œuvre de différentes façons. Elle peut s'adapter à différentes géométries de cartouche, à différentes configurations de la source de chaleur (source unique ou plusieurs sources réparties). On peut aussi l'utiliser pour des résistances chauffantes, qui, par exemple, seraient plongeantes dans le sel, en disposant des conducteurs comme des rayons à partir de ces résistances, conducteurs dont
10 l'épaisseur pourrait augmenter au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la résistance plongeante. On peut aussi envisager une résistance chauffante qui viendrait gagner toute la périphérie de la cartouche, avec, dans ce cas, une épaisseur de couche qui est d'autant plus mince que l'on se rapproche de l'axe de la cartouche. Bien sûr, on peut adapter ces différentes variantes à des cartouches qui ont une section non circulaire.

15 [0036] On voit que l'invention est en fait une modification conjointe de l'épaisseur des couches de sel et de leurs conducteurs thermiques/électriques associés, modifications qui, de préférence, se compensent exactement, ce qui a pour avantage de n'entraîner aucune modification dans la fabrication usuelle des cartouches, mis à part, éventuellement, la mise en place de détrompeurs pour que les pastilles/couches de sel soient empilées les
20 unes sur les autres avec les zones de sel amincies des couches en coïncidence. A noter que ce détrompage est superflu quand les pastilles modifiées présentent une symétrie par rapport à l'axe longitudinal de la cartouche, ce qui est le cas quand la résistante chauffante entoure entièrement la cartouche par exemple.

[0037] De façon connue, la cartouche peut également intégrer en outre au moins un
25 dispositif parmi : un filtre qui évite le passage de matériau de stockage vers l'extérieur de la cartouche, un dispositif de dosage du réducteur, un clapet anti-retour, un embout de connexion, un dispositif d'étanchéité des connexions.

Revendications

1. Cartouche (1) de stockage de réducteur gazeux pour la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote, comportant : - un réservoir contenant un matériau de stockage
5 solide dudit réducteur gazeux, - au moins un moyen de chauffage (6) pour le matériau de stockage et périphérique audit matériau, - une pluralité de conducteurs thermiques (7) au sein du matériau de stockage en contact direct ou indirect avec ledit moyen de chauffage et propageant la chaleur dans ledit matériau de stockage, **caractérisée en ce que** lesdits conducteurs thermiques sont disposés au sein du matériau de stockage
10 en nappes venant délimiter, conjointement avec la paroi du réservoir, des couches de matériau de stockage (a,b,c) dont l'épaisseur varie en fonction de la distance au moyen de chauffage périphérique le plus proche.
2. Cartouche (1) selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'épaisseur des couches (a,b,c) diminue avec la distance au moyen de chauffage périphérique le
15 plus proche.
3. Cartouche (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'épaisseur des couches (a,b,c) varie progressivement ou par saut(s).
4. Cartouche (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le
20 moyen de chauffage périphérique (6) est disposé contre la paroi du réservoir, du côté extérieur ou du côté intérieur de ladite paroi, et sur tout ou partie de sa surface.
5. Cartouche (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les conducteurs thermiques sont des feuilles conductrices (7) s'étendant en nappes sensiblement parallèles entre elles.
6. Cartouche (1) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les
25 conducteurs thermiques comportent des feuilles conductrices (7), notamment métalliques, dont l'épaisseur varie et/ou comportent des feuilles conductrices partiellement superposées ou partiellement repliées sur elles-mêmes de façon à ce que leur épaisseur globale varie.
7. Procédé de fabrication d'une cartouche (1) selon l'une des revendications
30 précédentes, **caractérisé en ce qu'il** prévoit les étapes suivantes : - constitution de

pastilles par encapsulage de fractions de matériau de stockage par un conducteur métallique sous forme de feuille(s) d'épaisseur non constante (7) , les pastilles une fois encapsulées présentant une épaisseur globale cependant sensiblement constante, - empilage des pastilles à l'intérieur de l'enveloppe de la cartouche afin de la remplir sur l'essentiel de sa hauteur, - équipement de l'enveloppe de la cartouche d'un moyen de chauffage (6) en contact direct ou indirect avec les conducteurs métalliques (7) des pastilles.

8. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce qu'il** prévoit des moyens de repérage de la variation d'épaisseur sur les conducteurs métalliques (7) sous forme de feuilles.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce qu'il** prévoit d'équiper les pastilles encapsulées de moyens de détrompage ou de repérage pour assurer leur empilage avec un positionnement relatif déterminé.

10. Dispositif de réduction des oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne, **caractérisé en ce qu'il** intègre la cartouche (1) selon l'une des revendications 1 à 6.

1/1

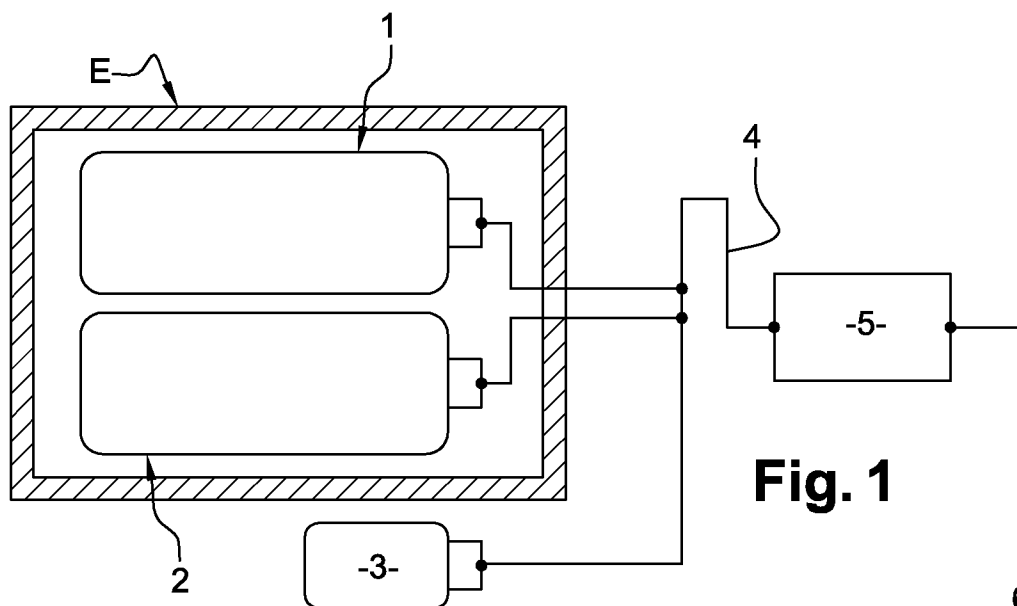


Fig. 1

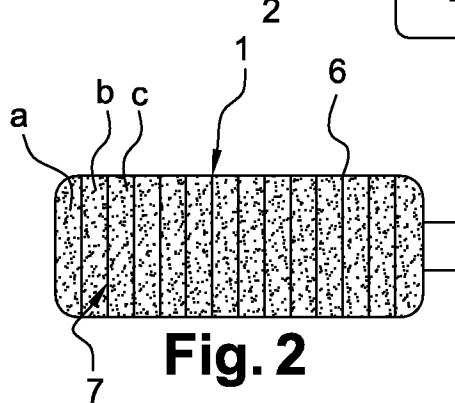


Fig. 2

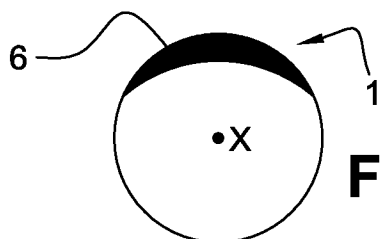


Fig. 3

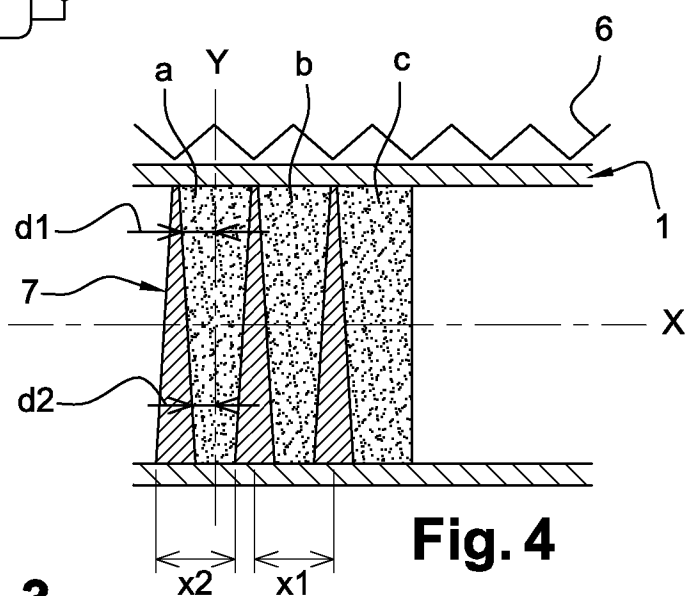


Fig. 4

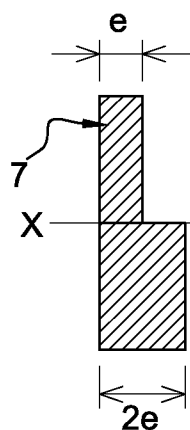


Fig. 5

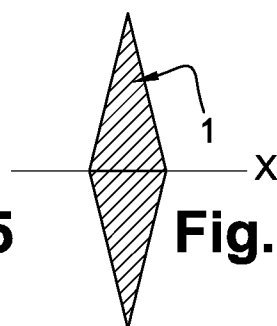


Fig. 6

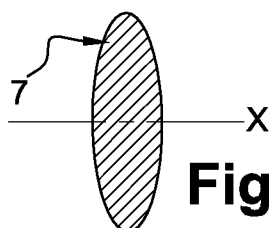


Fig. 7

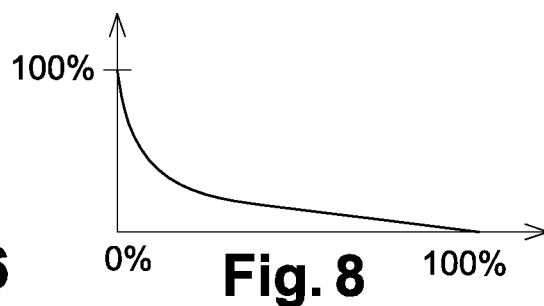


Fig. 8

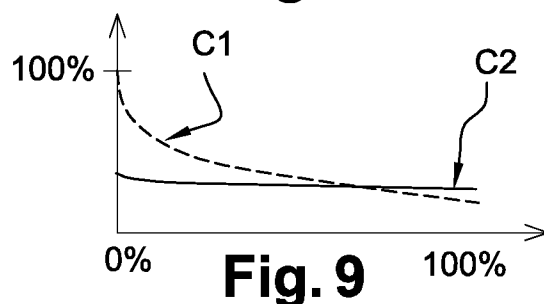


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F01N3/20 C01C1/02 F17C11/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F01N C01C F17C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/133752 A1 (BOYD GEORGE D [US]; MELLA RAMON A [US]; ODOM BRENT DONALD [US]; INT EN) 27 October 2011 (2011-10-27) paragraph [0020]; figure 1 -----	1-10
A	EP 1 977 817 A1 (AMMINEX AS [DK]) 8 October 2008 (2008-10-08) paragraph [0066] - paragraph [0067]; figure 6 -----	1-10
A	WO 2011/119735 A1 (BOYD GEORGE D [US]; MELLA RAMON A [US]; INT ENGINE INTELLECTUAL PROP []) 29 September 2011 (2011-09-29) cited in the application paragraph [0008]; figure 1 -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2013

Date of mailing of the international search report

15/02/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitter, Thierry

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052463

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011133752 A1	27-10-2011	CN 102917964 A EP 2560896 A1 WO 2011133752 A1	06-02-2013 27-02-2013 27-10-2011
EP 1977817 A1	08-10-2008	AT 489158 T CN 101678275 A EP 1977817 A1 EP 2134451 A1 ES 2355274 T3 JP 2010522852 A US 2010021780 A1 US 2012288774 A1 WO 2008119492 A1	15-12-2010 24-03-2010 08-10-2008 23-12-2009 24-03-2011 08-07-2010 28-01-2010 15-11-2012 09-10-2008
WO 2011119735 A1	29-09-2011	US 2013011316 A1 WO 2011119735 A1	10-01-2013 29-09-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F01N3/20 C01C1/02 F17C11/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) F01N C01C F17C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2011/133752 A1 (BOYD GEORGE D [US]; MELLA RAMON A [US]; ODOM BRENT DONALD [US]; INT EN) 27 octobre 2011 (2011-10-27) alinéa [0020]; figure 1 -----	1-10
A	EP 1 977 817 A1 (AMMINEX AS [DK]) 8 octobre 2008 (2008-10-08) alinéa [0066] - alinéa [0067]; figure 6 -----	1-10
A	WO 2011/119735 A1 (BOYD GEORGE D [US]; MELLA RAMON A [US]; INT ENGINE INTELLECTUAL PROP []) 29 septembre 2011 (2011-09-29) cité dans la demande alinéa [0008]; figure 1 -----	1-10
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 février 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/02/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schmitter, Thierry

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052463

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011133752 A1	27-10-2011	CN 102917964 A EP 2560896 A1 WO 2011133752 A1	06-02-2013 27-02-2013 27-10-2011
EP 1977817 A1	08-10-2008	AT 489158 T CN 101678275 A EP 1977817 A1 EP 2134451 A1 ES 2355274 T3 JP 2010522852 A US 2010021780 A1 US 2012288774 A1 WO 2008119492 A1	15-12-2010 24-03-2010 08-10-2008 23-12-2009 24-03-2011 08-07-2010 28-01-2010 15-11-2012 09-10-2008
WO 2011119735 A1	29-09-2011	US 2013011316 A1 WO 2011119735 A1	10-01-2013 29-09-2011