



HYCE



Etude sur les émissions de NOx

Introduction

Le projet HYCE s'inscrit dans une démarche ambitieuse de développement d'un moteur à combustion interne fonctionnant à l'hydrogène pour une application en compétition automobile. Si ce carburant présente l'avantage fondamental d'éliminer les émissions de CO₂, il introduit en contrepartie une problématique d'émissions d'oxydes d'azote spécifique et non triviale, que les approches développées pour les motorisations classiques ne permettent pas de traiter directement.

Ce rapport a pour objet l'étude approfondie de la formation des NOx dans notre configuration moteur turbocompressée à injection indirecte, et l'identification des stratégies de réduction adaptées à notre application.

La démarche adoptée est progressive : nous avons d'abord étudié les mécanismes de formation des NOx dans un moteur à combustion interne de manière générale, avant d'analyser les propriétés spécifiques de la combustion hydrogène susceptibles d'aggraver ou de modifier ces mécanismes. Nous avons ensuite identifié les leviers moteurs les plus influents sur la formation des NOx, puis évalué lesquels étaient réellement actionnables dans le cadre contraint d'une application sportive — en termes de configuration technique, d'objectifs de puissance et de conditions de course. Ces leviers sélectionnés ont ensuite été intégrés dans Lotus Engine Simulation, permettant de conduire une étude appliquée à notre configuration moteur et de quantifier concrètement leur impact sur les émissions.

Ce travail est par nature transversal au sein du pôle moteur de HYCE : il s'appuie sur les résultats des études menées en parallèle sur le développement moteur, la modélisation du turbocompresseur, de l'injection d'eau et de l'injection indirecte, dont les paramètres conditionnent directement la fenêtre de fonctionnement analysée ici et les simulations qui en découlent.

Le rapport s'organise en cinq parties, depuis la définition et les enjeux des NOx jusqu'aux résultats de simulation, en passant par l'analyse des mécanismes, les spécificités de la combustion H₂ et les solutions de réduction envisagées.

Table des matières

1	Les oxydes d'azote : origines, impact et enjeux	5
1.1.	Définition des NOx	5
1.2.	Pourquoi faut-il limiter les émissions de NOx ?.....	5
1.2.1.	L'action couplée des NOx avec d'autres polluants	5
1.2.2.	L'action directe des NOx.....	6
1.3.	Contexte réglementaire : les NOx liés aux HICE en compétition.....	6
2	Analyse de la combustion dans un moteur à combustion interne	7
2.1.	Mécanismes de formation des NOx dans les moteurs à combustion interne ..	7
2.1.1.	Introduction et périmètre d'étude des voies de formation	7
2.1.2.	Le mécanisme de Zeldovich ou <i>Thermal NO Route</i>	8
2.1.2.1.	Les équations de réaction	8
2.1.2.2.	La cinétique de réaction.....	9
2.1.3.	Le mécanisme de Fenimore ou <i>Prompt NO Route</i>	10
2.1.3.1.	Processus de formation de Fenimore.....	10
2.1.3.2.	La cinétique de réaction en chaîne	11
2.1.4.	Le mécanisme <i>N₂O route</i>	11
2.1.4.1.	Processus de formation de <i>N₂O Route</i>	11
2.1.4.2.	La cinétique de réaction de <i>N₂O route</i>	12
2.2.	Paramètres et facteurs d'influence.....	12
2.2.1.	Dépendance thermique et cinétique de réaction	12
2.2.1.1.	Explication de la loi d'Arrhenius.....	12
2.2.1.2.	Lien avec le mécanisme de Zeldovich	13
2.2.1.3.	Lien avec le mécanisme de Fenimore	13
2.2.1.4.	Lien avec le mécanisme <i>N₂O route</i>	13
2.2.2.	Définition et incidence du rapport d'équivalence.....	14
2.2.3.	Impact de la vitesse de flamme sur la production de NOx	15
2.2.4.	Effet du temps de résidence pendant la combustion	16
2.3.	Synthèse : localisation des mécanismes dans une flamme réelle	18

2.3.1.	Structure d'une flamme dans un MCI.....	18
2.3.2.	Evolution dynamique des fractions molaires	19
3	Combustion hydrogène et formation des NOx.....	21
3.1.	Spécificités de la combustion H ₂ : propriétés et mécanismes	21
3.1.1.	La vitesse laminaire de flamme en H ₂	21
3.1.1.1.	Les particularités de l'hydrogène	21
3.1.1.2.	S _L élevée et formation des NOx	21
3.1.2.	Diffusivité élevée et instabilités thermodiffusives	22
3.1.3.	Plage d'inflammabilité.....	23
3.1.3.1.	Une plage très large.....	23
3.1.3.2.	Lien avec les mécanismes de formation des NOx	24
3.2.	Paramètres d'influence, leviers d'action et contraintes techniques	25
3.2.1.	Rapport d'équivalence lambda	25
3.2.1.1.	Courbe de formation de NOx et λ	25
3.2.1.2.	Fenêtre de fonctionnement pour performance	27
3.2.2.	Avance à l'allumage	28
3.2.2.1.	Rappels de combustion interne.....	28
3.2.2.2.	Effet de l'avance à l'allumage et CA50 sur les NOx.....	29
3.2.2.3.	Spécificités de l'hydrogène	30
3.2.3.	Pression et taux de compression.....	31
3.2.3.1.	Double effet de la pression sur la combustion H ₂	31
3.2.3.2.	Lien pression et route N ₂ O : une voie aggravée en lean	31
3.2.3.3.	La route NNH : une voie spécifique à H ₂ en conditions lean	32
3.2.3.4.	Le taux de compression, une contrainte fixe.....	33
3.2.4.	Mode et timing d'injection.....	33
3.2.4.1.	PFI et DI : contrainte de setup et implication sur les NOx.....	33
3.2.4.2.	Le timing d'injection SOI/EOI, synchronisation avec les soupapes .	34
3.2.4.3.	Double injecteur : effet sur l'homogénéité et les NOx.....	34
3.2.4.4.	Synthèse et implications pour Lotus	34
4	Solutions complémentaires pour la réduction des NOx	35
4.1.	L'EGR comme stratégie de réduction de NOx	35
4.1.1.	Principe de fonctionnement.....	35

4.1.1.1.	Composition spécifique des gaz recirculés en HICE	35
4.1.1.2.	Mécanisme physique d'absorption thermique	36
4.1.2.	Incidence sur les mécanismes de formation des NOx	36
4.1.2.1.	Inhibition de la route thermique de Zeldovich	36
4.1.2.2.	Incidence sur la route NNH	37
4.1.3.	Définitions et grandeurs caractéristiques.....	37
4.1.3.1.	Taux d'EGR et spécificité du mélange lean	37
4.1.3.2.	Rendement effectif : BTE et LHV	37
4.1.4.	Architecture système : HP-EGR et LP-EGR	38
4.1.4.1.	High Pressure EGR (HP-EGR).....	38
4.1.4.2.	Low Pressure EGR (LP-EGR)	38
4.1.4.3.	Synthèse.....	39
4.1.5.	Gestion thermique de l'admission en PFI	39
4.1.5.1.	Équilibre thermique et calcul de la MAT	39
4.1.5.2.	Refroidisseur EGR : enjeux et limites.....	39
4.1.5.3.	Risque de condensation et hydrolock	40
4.1.6.	Limites de stabilité et misfire	40
4.1.6.1.	Spécificité de l'hydrogène	40
4.1.6.2.	Dépendance au point de fonctionnement	41
4.1.7.	Comportement en régime transitoire	41
4.1.7.1.	Inertie du système et décalage de composition	41
4.1.7.2.	Différence HP et LP en transitoire	41
4.1.8.	Synthèse et recommandations pour l'équipe HYCE	41
4.2.	Les traitements des NOx post-combustion	42
4.2.1.	Le catalyseur 3 voies	42
4.2.2.	Le SCR (Selective Catalytic Reduction)	44
4.2.2.1.	Compréhension du fonctionnement	44
4.2.2.2.	Etude des paramètres de dimensionnement d'un SCR.....	45
4.2.3.	Les pièges à NOx.....	47
4.2.4.	Synthèse et positionnement pour le projet HYCE.....	48

1 Les oxydes d'azote : origines, impact et enjeux

1.1. Définition des NOx

Les NOx représentent plusieurs oxydes d'azote sous forme de gaz formés principalement de monoxyde d'azote (NO), de dioxyde d'azote (NO₂) et de protoxyde d'azote (N₂O).

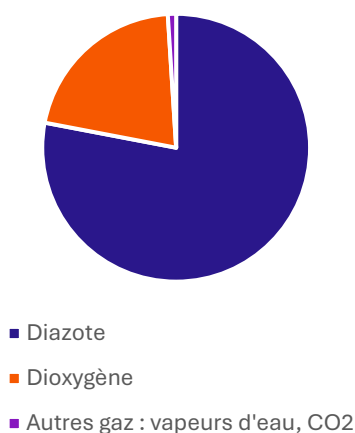


Figure 1. Composition de l'air dans l'atmosphère



Figure 2. Représentation moléculaire des NOx

L'air est composé majoritairement d'azote (environ 78 %) et d'oxygène (environ 21 %). La plupart des combustions entraînent une réaction entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air qui à haute température génèrent des NOx.

1.2. Pourquoi faut-il limiter les émissions de NOx ?

Bien que ces gaz soient formés naturellement lors des combustions, leur présence en grande quantité dans l'air pose problème. Les NOx ont en effet des impacts significatifs sur la santé humaine et sur l'environnement, ce qui rend nécessaire la limitation de leurs émissions.

Lorsque l'on parle de pollution de l'air, il est essentiel de comprendre que les polluants agissent à la fois individuellement et via des réactions chimiques en chaîne. On distingue ainsi les polluants primaires, émis directement (comme le NO) des polluants secondaires, formés dans l'atmosphère sous l'effet de réactions chimiques, souvent influencées par le rayonnement solaire.

1.2.1. L'action couplée des NOx avec d'autres polluants

Les NOx jouent un rôle de précurseurs dans la formation de polluants secondaires. En particulier, ils réagissent avec les composés organiques volatils (COV) en présence de rayonnement solaire pour former de l'ozone (O₃) troposphérique. Cet

ozone, présent dans les basses couches de l'atmosphère (0 à 12 km), est un polluant secondaire nocif : il irrite les voies respiratoires et les yeux et peut aggraver certaines pathologies. Il contribue également à l'effet de serre.

Les NOx participent aussi à la formation de particules fines secondaires lorsqu'ils réagissent avec l'ammoniac (NH_3), conduisant notamment à la formation de nitrates. Ces particules fines ($\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}) pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire et ont des effets importants sur la santé humaine. Elles contribuent également à des phénomènes d'acidification et d'eutrophisation des milieux naturels, c'est-à-dire à une accumulation de nutriments saturant les sols.

1.2.2. L'action directe des NOx

Le dioxyde d'azote (NO_2) est le composé le plus préoccupant du point de vue sanitaire. L'exposition au dioxyde d'azote NO_2 est à tenir responsable pour un grand nombre d'effets néfastes sur la santé. Il est possible d'associer une courte exposition à de fortes concentrations en NO_2 avec un risque accru de complication cardiovasculaire et respiratoire. Une exposition prolongée favorise l'asthme, augmente le risque d'infections respiratoires et peut provoquer certaines maladies pulmonaires chroniques.

D'un point de vue environnemental, les NOx sont à l'origine de la formation d'acide nitrique (HNO_3) dans l'atmosphère, qui se dépose ensuite sous forme de pluies acides. Celles-ci sont très corrosives pour les métaux de construction, les tissus et appauvrissent les sols. Elles affaiblissent les écosystèmes aquatiques et terrestres déjà fragilisés. Enfin, les NOx sont responsables de la formation d'aérosols de nitrate, c'est-à-dire des particules fines qui contribuent à la formation de smog dans les milieux urbains.

1.3. Contexte réglementaire : les NOx liés aux HICE en compétition

Au-delà des enjeux sanitaires et environnementaux, la question des NOx prend une dimension particulière dans le contexte de la compétition automobile. Le Nürburgring Nordschleife, circuit emblématique et objectif principal de notre projet, ne fixe pas de normes d'émissions NOx spécifiques aux véhicules de compétition.

Cependant, la pression réglementaire globale s'intensifie : les normes Euro 7 s'imposent progressivement comme référence, y compris pour les motorisations alternatives, et des initiatives récentes, comme les tentatives de record au Nürburgring par des véhicules H_2 , montrent que la voie est ouverte. Dans ce cadre, maîtriser les émissions de NOx d'un HICE n'est pas seulement une contrainte environnementale : c'est une condition de crédibilité technique du projet, et potentiellement une exigence future d'homologation.

2 Analyse de la combustion dans un moteur à combustion interne

2.1. Mécanismes de formation des NOx dans les moteurs à combustion interne

Avant de pouvoir agir sur les émissions de NOx d'un moteur H_2 , il est indispensable d'en comprendre les mécanismes de formation de ceux-ci dans un MCI. C'est cette compréhension qui conditionnera les leviers d'action que nous pourrions identifier, aussi bien sur les paramètres de combustion que sur les solutions de traitement.

2.1.1. Introduction et périmètre d'étude des voies de formation

Nous pouvons évoquer plusieurs mécanismes expliquant la formation des NOx. Ces mécanismes sont appelés routes et sont au nombre de 5 :

- Le mécanisme de Zeldovich, ou en anglais *Thermal NO route*
- Le mécanisme de Fenimore, ou en anglais *Prompt NO route*
- N_2O route
- NNH route
- Fuel-N route

La route NNH, bien que marginale en MCI classique en raison des températures élevées qui favorisent largement Zeldovich, ne sera pas développée dans cette partie. Elle sera en revanche évoquée dans le contexte de la combustion H_2 , où l'abondance de radicaux H lui confère un rôle non négligeable en conditions lean et basse température. Le 5^{ème} mécanisme concerne plus généralement les carburants d'aviation ou apparaît en combustion de charbon donc nous ne l'évoquerons pas dans ce rapport.

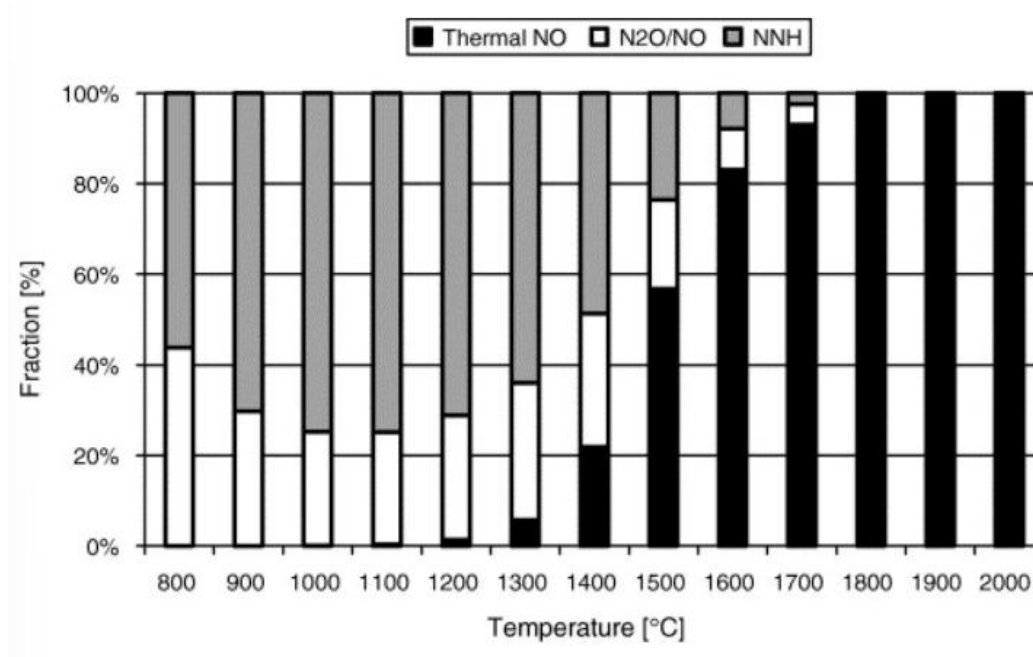


Figure 3. Proportion des routes de formation en fonction de la température pendant la combustion de CH_4 (modèle simplifié à 4% de CH_4 , 10% de O_2 , reste de N_2)

Ce graphe est issu d'un modèle simplifié de CFD qui permet de mettre en évidence pourquoi on néglige certaines routes et on priorise d'autres. On peut observer qu'au-delà de 1600°C le mécanisme de Zeldovich est sur-représenté tandis qu'en dessous on observe davantage la formation de N₂O et NO prompt provoqués par les routes à leur nom.

Dans le cadre d'une motorisation classique à essence, le mécanisme du N₂O intermédiaire est généralement considéré comme négligeable. En effet, ces moteurs fonctionnent majoritairement à des richesses proches de la stœchiométrie où les températures de combustion élevées font du mécanisme de Zeldovich la source ultra-dominante de NO_x.

Cependant, l'étude de cette voie devient cruciale dès lors que l'on bascule sur une combustion d'hydrogène (H₂). L'une des stratégies privilégiées pour décarboner le secteur consiste à opérer en mélange très pauvres. L'objectif est de réduire la température de flamme en dessous du seuil critique des 1800 K pour réduire la route thermique de Zeldovich. Dans cette configuration, la route N₂O n'est plus une simple réaction secondaire, mais devient responsable de la formation des oxydes d'azote. Bien que les quantités produites soient moindres que dans le cas thermique, ce mécanisme explique pourquoi, même en conditions de mélange très pauvre, les émissions de NO_x ne sont jamais totalement nulles.

L'étude du mécanisme de Fenimore, bien que spécifique aux hydrocarbures, constitue un point de comparaison indispensable pour appréhender la rupture technologique de l'hydrogène. En l'absence de chaînes carbonées, les radicaux hydrocarburés disparaissent, rendant ce mécanisme intrinsèquement impossible. Ce contraste permet de démontrer que la problématique des NO_x sur un moteur H₂ se déplace vers un contrôle strict de la température (Zeldovich) et de la pression (route N₂O).

2.1.2. Le mécanisme de Zeldovich ou *Thermal NO Route*

2.1.2.1. Les équations de réaction

Ce mécanisme est dominant dans les MCI à cause des températures de combustion. Cette route correspond à la réalisation de 3 réactions chimiques. On le retrouve souvent dans son autre appellation : *Thermal NO Route*.

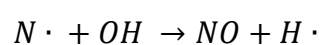
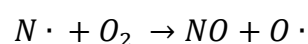
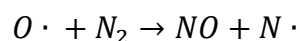


Figure 4. Equation de réaction présentes dans le mécanisme de Zeldovich

Ces trois réactions forment une chaîne : la première produit le radical $N\cdot$, qui devient le réactif des deux équations suivantes. Si la première réaction ne se produit pas, les deux autres sont bloquées faute de réactif. C'est pourquoi on dit qu'elle est la réaction limitante du mécanisme.

L'énergie d'activation de cette première réaction est de 318 kJ/mol, ce qui est très élevé : elle ne se produit donc qu'à haute température de combustion, au-delà de 1800K. C'est elle qui conditionne l'ensemble du mécanisme et explique son appellation de Thermal NO Route. Les deuxième et troisième équations ont des énergies d'activation bien plus faibles : elles sont rapides dès que $N\cdot$ est disponible et ne sont pas à considérer dans la problématique de fin de réaction. La troisième fait intervenir le radical OH qui, bien que présent dans les flammes MCI, est rapidement consommé par des réactions concurrentes dans la zone d'oxydation et contribue donc peu au bilan global de NO.

De plus, pour que la première équation se produise, il faudrait théoriquement la séparation des 2 atomes d'azote du diazote. Cette séparation nécessiterait la rupture d'une triple liaison $N\equiv N$ qui a besoin d'une énergie de dissociation de 941 kJ/mol. On peut remarquer que $E(\text{dissociation}) > E(\text{activation})$, c'est possible car les liaisons de la molécule de diazote se cassent en même temps que le NO se forme : les énergies se compensent.

2.1.2.2. La cinétique de réaction

On peut quantifier la formation des NOx en calculant leur vitesse de formation qui est la dérivée de leur concentration. On peut considérer en CFD que les réactions sont quasi-statiques et que la consommation de la molécule d'azote simple est très rapide (donc que $\frac{d[N\cdot]}{dt} = 0$).

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[N_2] + k_2[N\cdot][O_2] - k_3[N\cdot][OH\cdot]$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -2k_1[N_2][O\cdot]$$

Figure 5. Vitesse de formation de monoxyde d'azote dans le mécanisme de Zeldovich

Ainsi, pour la première réaction, on passe de la première égalité de la figure (où k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes) à une vitesse de formation de monoxyde d'azote suivant la seconde égalité qui est uniquement en fonction de la disparition des réactifs diazote, radical d'oxygène et de la constante de vitesse k .

Les radicaux (notés avec un « $\cdot$ » dans les équations de réaction) sont des espèces très réactives (qui ont une énergie d'activation basse) car elles possèdent un électron libre. Ils disparaissent donc rapidement. Malgré leur réactivité, les radicaux OH restent minoritaires dans le bilan global de NO car ils sont consommés en parallèle par de

nombreuses réactions concurrentes dans la zone d'oxydation. Ils sont également plus difficiles à mesurer expérimentalement à cause de leur vitesse de disparition élevée.

2.1.3. Le mécanisme de Fenimore ou *Prompt NO Route*

2.1.3.1. *Processus de formation de Fenimore*

Également appelée *Prompt NO Route*, ce mécanisme dépend des radicaux hydrocarbonés issus des carburants des moteurs à essence.

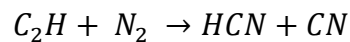
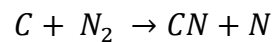
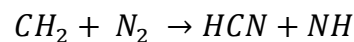
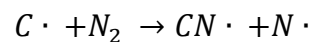
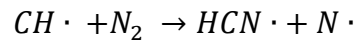


Figure 6. Réactions d'initiation du mécanisme de Fenimore

Le mécanisme de Fenimore est constitué de réactions en chaîne : la figure 4 montre alors les premières réactions qui peuvent se produire dépendant du carburant (et donc des CH_a présents. Cette route est donc plus rapide que celle de Zeldovich car il n'est ici pas question de séparer le diazote, les radicaux issus des carburants (CH , C) réagissent avec N_2 (les radicaux étant toujours des espèces très réactives, consommées en premières). Il s'agit d'une « voie chimique alternative » puisqu'elle passe par des intermédiaires de réaction.

La première équation de la figure 5 est la réaction fondamentale du mécanisme de Fenimore, les hydrocarbures transforment N_2 sans qu'une très haute température soit nécessaire.

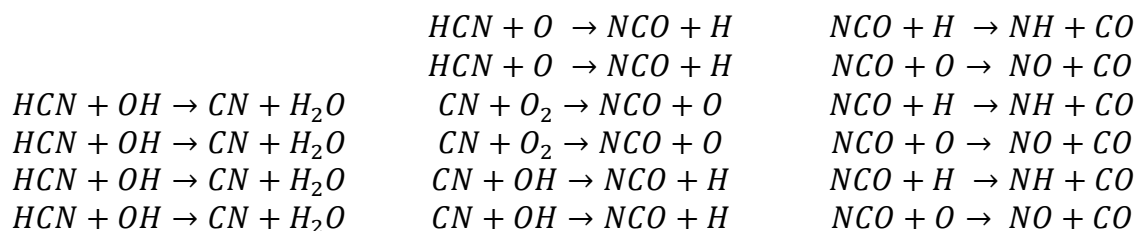
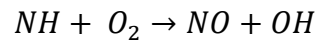
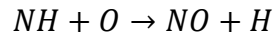


Figure 7. Réactions intermédiaires du mécanisme de Fenimore

Ces réactions intermédiaires sont importantes à détailler ici car elles font apparaître le radical NH — espèce que l'on pourra observer expérimentalement et par CFD dans la section 3, confirmant ainsi la présence de ce mécanisme dans la flamme.

La figure 5 récapitule les réactions en chaîne qui se produisent. La première colonne donne des produits qui deviennent alors les réactifs de la seconde et ainsi de suite. Dépendant de la réaction initiale, on peut avoir du cyanure d'hydrogène (HCN) ou du

cyanogène radical (CN) qui nous rendent donc soit sur la première colonne du schéma soit directement sur la deuxième. Finalement, on peut obtenir directement du monoxyde d'azote ou de l'ammoniac (NH) qui réagit avec de l'oxygène ou du dioxygène pour former à son tour du NO de cette façon :



Il est important de noter que les atomes libres N peuvent aussi réagir ainsi : $N \cdot + O_2 \rightarrow NO + O$ après avoir été produits des réactions initiales.

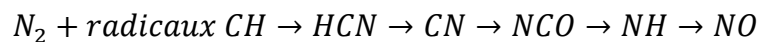


Figure 8. Chaîne simplifiée de formation de NO par Prompt NO Route

2.1.3.2. La cinétique de réaction en chaîne

Nous avons évoqué jusqu'à présent à plusieurs reprises le rôle central des radicaux d'hydrocarbures dans la formation de NOx pour ce mécanisme. Comme pour Zeldovich, leur vitesse d'apparition est proportionnelle à celle de disparition des CH. Elle est alors en majeure partie dépendante de la présence d'hydrocarbures dans le mélange. Cette équation est obtenue avec la même hypothèse de régime quasi-stationnaire et le principe de réaction en chaîne.

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_0[CH][N_2]$$

Figure 9. Vitesse de formation de monoxyde d'azote dans le mécanisme de Fenimore

2.1.4. Le mécanisme N_2O route

2.1.4.1. Processus de formation de N_2O Route

Cette route a un fonctionnement similaire à celle de Zeldovich : le radical O réagit avec le diazote à la différence de l'action d'une troisième molécule « M ».

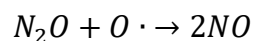
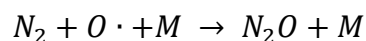


Figure 10. Equation de réaction présentes dans le mécanisme N_2O route

« M » peut-être n'importe quelle autre molécule du mélange. Par exemple, dans un MCI cela serait plutôt N_2 , O_2 , CO_2 ou bien H_2O . Cette molécule agit comme correcteur d'instabilité. En effet, la réaction $N_2 + O \cdot \rightarrow (N_2O)^*$ seule est instable comme N_2O est excitée énergétiquement (représenté par *). Cela veut dire qu'elle a une énergie interne trop élevée et donc a tendance à se dissocier de nouveau en $N_2 + O \cdot$. Le rôle du troisième

corps alors d'absorber cette énergie excédentaire sous cette forme : $(N_2O)^* + M \rightarrow N_2O + M^*$.

Ce protoxyde réagit ensuite avec un radical d'oxygène pour former du monoxyde d'azote comme le montre la deuxième équation de réaction.

2.1.4.2. La cinétique de réaction de N_2O route

On peut comme pour les mécanismes précédents exprimer la formation du protoxyde d'azote et par la suite celle du monoxyde d'azote.

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_0[O \cdot][N_2][M]$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k[O \cdot][N_2][M]$$

Figure 11. Vitesse de formation de monoxyde et dioxyde d'azote dans le mécanisme N_2O route

Comme la formation de NO dépend de la consommation de N_2O alors elle dépend de la consommation des réactifs permettant la formation de N_2O . Elle est dépendante de beaucoup d'éléments que composent l'air. Cette richesse en réactifs disponibles explique que la route N_2O peut se produire dans des conditions variées de mélange, y compris en mélange pauvre, ce qui la distingue des autres mécanismes étudiés.

2.2. Paramètres et facteurs d'influence

2.2.1. Dépendance thermique et cinétique de réaction

2.2.1.1. Explication de la loi d'Arrhenius

En CFD on retrouve des signes « $\propto$ » ce qui correspond à une relation réelle entre plusieurs grandeurs calculées. Pour comprendre plus facilement les mécanismes dont nous parlerons, nous mentionnerons « $\propto$ » pour parler de tendance entre plusieurs grandeurs. Toutes les dérivées mentionnées auparavant suivent des lois de vitesse de type Arrhenius et valent également pour les différentes routes que nous évoquerons par la suite.

Physiquement, la température représente l'agitation thermique des molécules : plus elle est élevée, plus les molécules disposent de l'énergie cinétique nécessaire pour franchir la barrière d'activation et réagir. La loi d'Arrhenius traduit mathématiquement ce phénomène — c'est le lien direct entre la température de combustion et la vitesse de formation des NOx.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Figure 12. Loi d'Arrhenius, avec k constante de vitesse dépendant de la molécule, A facteur pré-exponentiel positif, E_a l'énergie d'activation

En mathématiques, nous savons que si la température T augmente, $\frac{E_a}{Rt}$ diminue, donc $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ augmente (à cause du signe négatif) et ainsi k augmente à son tour. A l'inverse, si la température diminue, cette constante réduit énormément.

2.2.1.2. Lien avec le mécanisme de Zeldovich

Comme on a $\frac{d[NO]}{dt} \propto 2k[N_2][O \cdot]$ d'après la figure 3, alors la vitesse de formation du monoxyde grandit de manière exponentielle. De plus, l'énergie d'activation de la première équation ($O \cdot + N_2 \rightarrow NO + N \cdot$) est de l'ordre de 300kJ/mol ce qui est très élevée, expliquant alors le lien crucial entre cette route de formation de NOx et la température de combustion : d'où son appellation « *Thermal NO* ».

2.2.1.3. Lien avec le mécanisme de Fenimore

Nous avons montré que k_0 , la constante de vitesse, dépend de son énergie d'activation (cf. figure 12). Pour la réaction initiale la plus représentée par la *Prompt NO Route* ($CH \cdot + N_2 \rightarrow HCN \cdot + N \cdot$), l'énergie d'activation est beaucoup plus faible (de l'ordre de 70 à 150kJ/mol). Sa constante de vitesse est alors plus faible à son tour. Ce mécanisme est donc toujours sensible à la température mais à mesure inférieure à la *Thermal NO Route*.

2.2.1.4. Lien avec le mécanisme N_2O route

Contrairement au mécanisme de Zeldovich, la formation de NO via la voie N_2O ne dépend pas uniquement de la constante cinétique k , mais également de la stabilité de la molécule intermédiaire N_2O . En effet, à haute température, bien que k augmente, la molécule N_2O^* devient instable et se dissocie rapidement en $N_2 + O \cdot$ comme son énergie interne augmente (température supérieure = énergie cinétique supérieure). Ainsi, la voie N_2O est défavorisée à haute température, contrairement au mécanisme thermique. On comprend alors mieux le graphique présenté en figure 1.

Cette dépendance thermique ne s'explique pas uniquement par la loi d'Arrhenius, mais également par le rôle du troisième corps M , dont la concentration intervient directement dans la cinétique de formation du protoxyde d'azote (cf. figure 7). Or $[M] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$ si l'on considère ce gaz comme parfait (ici, $[M]$ n'est pas à confondre avec la masse molaire M). La concentration du troisième corps est donc inversement proportionnelle à la température à pression donnée. Ainsi, l'augmentation de la température tend à diminuer $[M]$, ce qui réduit la probabilité de stabilisation de la molécule N_2O par collision.

Par ailleurs, la densité du mélange s'écrit $\rho = \frac{PM}{RT}$, ici M est bien la masse molaire moyenne du mélange. Une augmentation de la pression entraîne donc une

augmentation de la densité et de la concentration totale du gaz, ce qui favorise les collisions moléculaires.

Ainsi, une pression et une densité élevées favorisent la voie N_2O en augmentant la fréquence des collisions nécessaires à la stabilisation de l'intermédiaire N_2O . À l'inverse, une température élevée défavorise cette voie à la fois en diminuant $[M]$ et en rendant N_2O thermiquement instable.

Jusqu'à présent, cette relation n'a pas été mise en avant pour les deux autres mécanismes car il s'agit d'une relation d'état ($\rho \propto P/T$) et non d'un lien de causalité direct. Elle est beaucoup moins déterminante pour la voie de Zeldovich, fortement gouvernée par la loi d'Arrhenius, et pour celle de Fenimore, principalement dépendante de la richesse du mélange et de la chimie des radicaux.

2.2.2. Définition et incidence du rapport d'équivalence

Pour parler de richesse de mélange nous devons introduire le rapport d'équivalence ϕ .

$$\phi = \frac{\frac{\text{Volume ou débit de carburant}}{\text{Volume ou débit d'air}}_{\text{réel}}}{\frac{\text{Volume ou débit de carburant}}{\text{Volume ou débit d'air}}_{\text{stoechiométrique}}}$$

Figure 13. . Formule du rapport d'équivalence de richesse d'un mélange

Ce rapport est à comprendre comme un lien entre la richesse réel sur la richesse idéale d'un mélange. En général, si $\phi < 1$, cela signifie que le mélange est pauvre (beaucoup d'air, peu de carburant). A l'inverse, si $\phi > 1$, le mélange est riche (excès de carburant).

Dans un MCI, quand le mélange est riche et que $\phi > 1$, la concentration en hydrocarbure est élevée donc les radicaux permettant la formation du mécanisme de Fenimore sont davantage présents. Cependant, si ϕ devient trop élevée, le mélange est trop riche en carburant et manque d' O_2 permettant la formation du monoxyde d'azote.

La notion de ϕ est employée en chimie moléculaire et en combustion thermique : c'est pour cela que nous l'évoquons dans cette partie. Cependant, nous serons amenés plus tard à employer la notion de λ , un autre rapport d'équivalence qui représente un facteur d'excès d'air. Il serait notamment très important dans notre partie hydrogène.

$$\lambda = \frac{\frac{\text{Volume ou débit d'air}}{\text{Volume ou débit de carburant}}_{\text{réel}}}{\frac{\text{Volume ou débit d'air}}{\text{Volume ou débit de carburant}}_{\text{stoechiométrique}}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\varphi} \text{ et } \varphi = \frac{1}{\lambda}$$

Figure 14. Définition de lambda et lien avec rapport d'équivalence

Ainsi, λ est utilisé pour qualifier les excès d'air contrairement à ϕ qui est lui davantage employé pour qualifier une concentration en carburant. Lorsque $\lambda > 1$, le mélange est alors pauvre et inversement quand $\lambda < 1$ le mélange est qualifié de riche. On les différencie car généralement en chimie λ correspond plutôt à une appellation de conductivité thermique.

Dans le cas du mécanisme N_2O , la richesse du mélange joue également un rôle déterminant mais selon une logique différente des deux mécanismes précédents. En effet, pour des mélanges pauvres ($\varphi < 1$, soit $\lambda > 1$), la voie N_2O devient relativement plus importante. La présence d'un excès d'oxygène favorise la formation de radicaux $O\cdot$, nécessaires à la réaction $N_2 + O\cdot + M \rightarrow N_2O + M$. C'est alors la voie la plus représentée pour $\phi < 0,6$.

2.2.3. Impact de la vitesse de flamme sur la production de NOx

Un autre paramètre indirect mais important est la vitesse à laquelle le front de flamme se propage. Cette vitesse est étroitement liée à un autre paramètre que nous étudierons : le temps de résidence. Ici il est essentiel de séparer la vitesse de flamme de la cinétique de réaction dont nous avons parlé plus tôt. La vitesse de flamme laminaire $S_L = dx/dt$ représente la distance parcourue par le front de flamme par unité de temps (laminaire=turbulences négligées).

Le lien entre S_L et la formation de NOx est subtil mais important à comprendre pour mieux comprendre les facteurs que nous évoquerons par la suite. Plus le front de flamme est rapide, plus le mélange frais atteint vite sa température d'auto-inflammation. Ainsi des NOx se forment rapidement par le mécanisme de Fenimore en premier puis par Zeldovich lorsque la flamme atteint le palier de 1800K (qui est alors atteint plus vite également).

Si l'on réduit notre combustion à une flamme laminaire plane :

$$S_L = \frac{dx}{dt} \propto \sqrt{\alpha k_{\text{réaction}}}$$

Figure 15. Définition de la vitesse laminaire de flamme avec α diffusivité thermique du mélange, $k_{\text{réaction}}$ la constante de vitesse de la loi d'Arrhenius

On remarque alors que S_L dépend de la cinétique des réactions chimiques qui se produisent au sein du front de flamme ; comme expliqué auparavant, si la température augmente alors $k_{\text{réaction}}$ augmente et ainsi la vitesse du front de flamme augmente à son tour. Plusieurs paramètres peuvent ainsi influencer cette vitesse :

- Richesse du mélange : si $\phi < 1$ (mélange pauvre) alors plus de réactions liées au dioxygène peuvent se produire. Or ce sont des réactions chimiques rapides donc la constante k est élevée : S_L augmente. L'inverse se produit à mélange riche.
- La pression : On sait que $\rho = \frac{PM}{RT}$ pour un gaz parfait et $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ (définition de la diffusivité thermique relative α , où λ est ici la conductivité thermique et c_p la chaleur spécifique). Ainsi, si la pression augmente alors la densité augmente et ainsi la diffusivité thermique relative diminue. Finalement, d'après la relation de la figure 11, la vitesse de la flamme diminue.

Cependant, cette même augmentation de pression élève parallèlement la température adiabatique de flamme, ce qui favorise la formation de NOx par Zeldovich malgré le ralentissement du front. Ce double effet est particulièrement pertinent dans notre contexte de moteur de compétition à fort taux de compression.

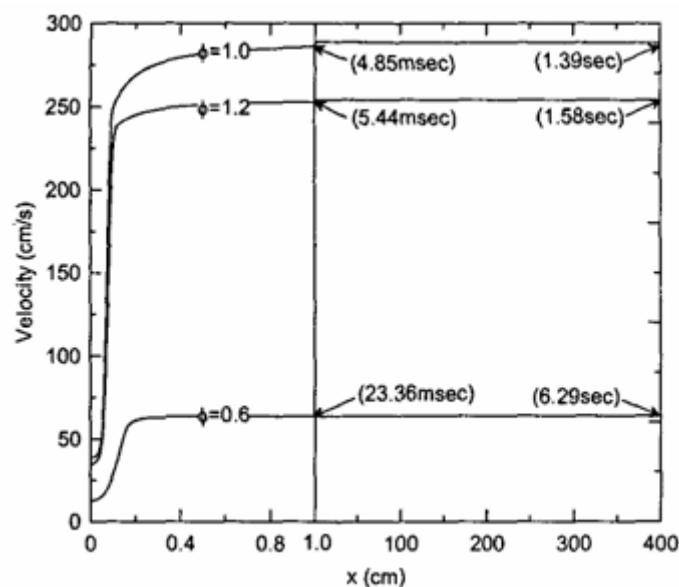


Figure 16. Mise en évidence de l'influence de ϕ sur la vitesse de la flamme

Nous pouvons rajouter que les radicaux ont une grande diffusivité moléculaire (D) donc les réactions liées à ces derniers (mécanisme de Fenimore) sont plus rapides et donc contribuent tôt à la vitesse de la flamme.

2.2.4. Effet du temps de résidence pendant la combustion

Le temps de résidence est la durée pendant laquelle les gaz restent à une température élevée à l'intérieur de la chambre de combustion. On peut alors différencier le temps de résidence global, noté τ , du temps de résidence local t_{res} que nous emploierons sur le front de flamme.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}}$$

Figure 17. Définition du temps de résidence global en fonction du volume du cylindre et du débit volumique des gaz

$$t_{res} = \int_0^L \frac{1}{v(x)} dx \propto \frac{L}{U}$$

Figure 18. Définition du temps de résidence local en fonction de L , la longueur de la zone et U , $v(x)$ la vitesse de flamme des gaz

Le temps de résidence est alors étroitement lié à la vitesse de la flamme : ils sont inversement proportionnels. Cependant, la production de NOx ne suit pas cette même logique. Nous avons montré en 2.2.3 qu'une vitesse de flamme élevée pouvait amener à une forte production de monoxyde d'azote, et intuitivement nous pourrions nous dire qu'un temps de résidence faible proposerai le même résultat.

Cependant t_{res} correspond à la durée où les gaz sont exposés à une température suffisamment élevée pour que la formation de NOx puisse se produire. Ainsi plus il est long, plus les mécanismes de Zeldovich et de Fenimore ont lieu. On peut alors en déduire que si S_L est élevée,

- Le t_{res} est réduit localement dans la zone chaude donc le mélange dépasse rapidement la région où $T > 1800K$ (seuil de Zeldovich)
- Le front est plus rapide donc *Prompt NO* se produit à partir d'un temps plus petit

La longueur de la zone chaude joue un rôle important sur le temps de résidence. Plus elle est longue, plus des NOx par Zeldovich peuvent se former. On peut éventuellement diminuer la longueur de cette zone en allongeant la longueur totale de la chambre de combustion (par des évacuations, conduits ou autre), en multipliant les injection (augmente alors la zone post-flamme) ou en essayant de ralentir la dissipation thermique.

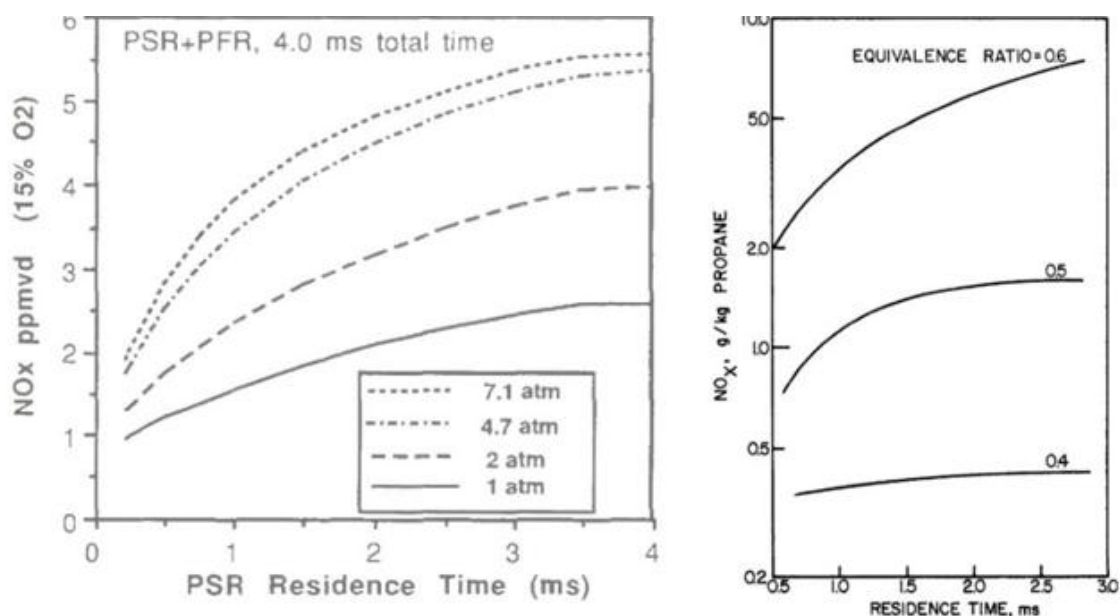


Figure 19. Lien entre temps de résidence et formation des NOx sous différentes richesses de mélange

2.3. Synthèse : localisation des mécanismes dans une flamme réelle

Après avoir étudié les mécanismes et leurs paramètres d'influence séparément, nous pouvons maintenant les replacer dans le contexte d'une flamme réelle de MCI.

2.3.1. Structure d'une flamme dans un MCI

Comprendre la structure d'une flamme est important pour déterminer l'ordre de formation de nos mécanismes et donc les facteurs qui peuvent en influencer une plus que l'autre. Une flamme se sépare en 3 zones principales : le mélange pas encore consommé, le front de flamme, et les gaz brûlés. La chaleur de la flamme augmente alors selon cet ordre de zone.

On retrouve dans le mélange frais les radicaux CH, l'oxygène et le diazote. La température est basse, peu de réactions s'y produisent. Ensuite nous pouvons séparer le front de flamme en 2 sous-catégories : la couche riche en CH, où les radicaux se dissocient (c'est là que se produisent les réactions initiales du mécanisme de Fenimore) et la zone d'oxydation où la température est maximale. Dans cette dernière se produisent donc les réactions thermiques de Zeldovich. Les NOx sont alors tous finalement dans la dernière zone de la flamme quand la température revient à un plateau.

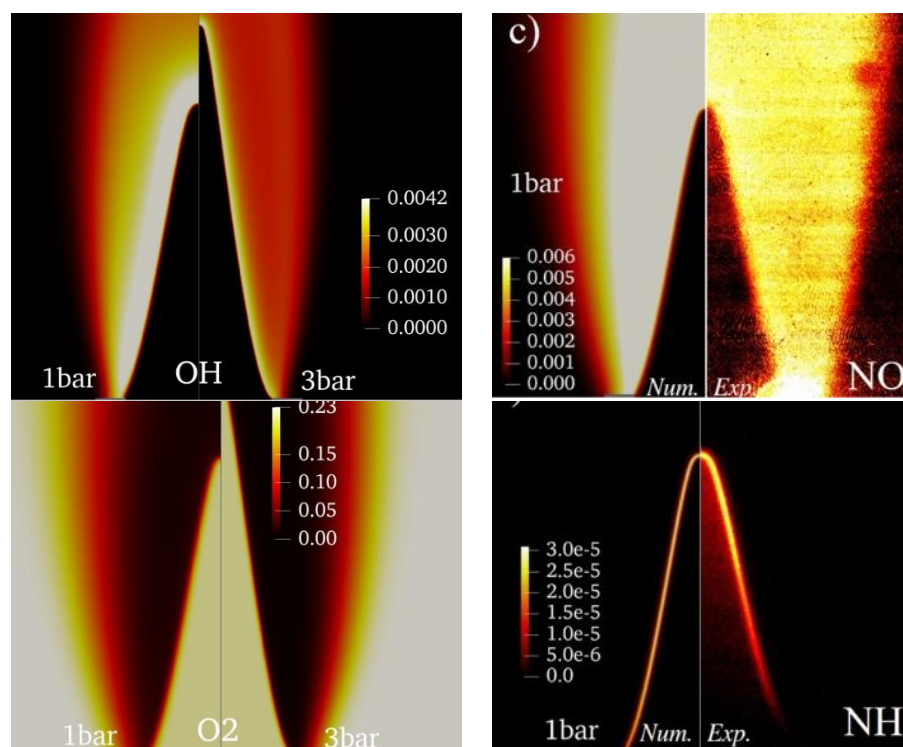


Figure 20. Représentation en CFD (à gauche de chacune) et expérimentale (à droite de chacune) des concentrations d'O₂, d'OH, de NH et de NO sur une flamme de MCI

Nous pouvons remarquer avec images que l' O_2 est bien présent dans le mélange frais tandis que les radicaux OH ne sont présents que dans la zone d'oxydation de la flamme. On peut aussi voir la formation du monoxyde d'azote au cours de la flamme, tout comme l'apparition temporaire du NH (qui est un intermédiaire de réaction du mécanisme de Fenimore) au niveau du front de flamme.

La route N_2O , quant à elle, ne présente pas de localisation aussi distincte dans la structure de flamme. Elle opère de manière diffuse dans les zones de post-flamme à basse température, et son identification expérimentale nécessite des conditions de mélange spécifiques, notamment des mélanges très pauvres, que ne représente pas la figure présentée ici.

2.3.2. Evolution dynamique des fractions molaires

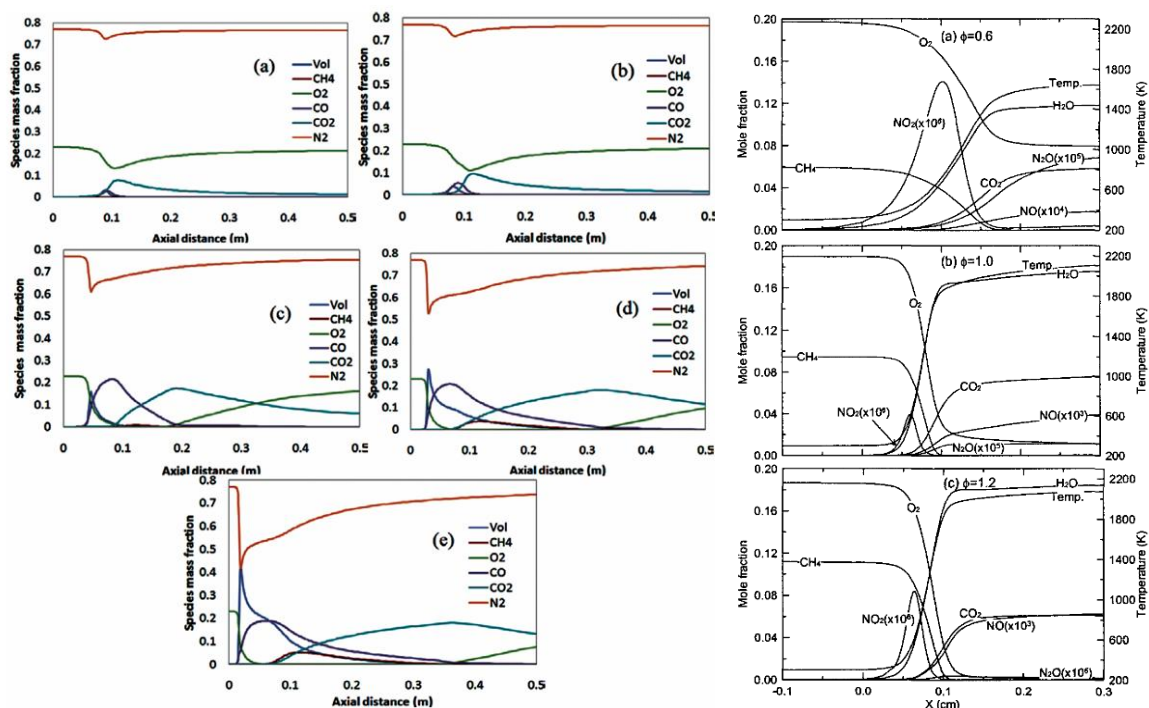


Figure 21. Concentration des espèces en jeu lors de la combustion de carburant dans un MCI en fonction d'une distance axiale en mètre de la flamme où a) $\phi=0.8$, b) $\phi=1.0$, c) $\phi=3.0$, d) $\phi=6.0$, e) $\phi=9.0$ pour celles en couleurs

Ces différents graphes sont essentiels pour comprendre l'impact de ϕ sur les différentes routes de formation des NOx. Cependant, ils ne mettent pas directement en évidence la formation de la route de Fenimore ; cette dernière ne pouvant être représentée seule que par CFD contrairement à celle de Zeldovich.

Pour les mélanges riches (donc pour les graphes c, d et e) l' O_2 est d'abord consommé par la voie de Fenimore (car les températures y sont faibles), alors que le CH_4 est complètement consommé dans le front de flamme. L' O_2 réapparaît alors par la diffusion du mélange initialement riche en air (généralement à cause des turbulences dans la chambre de combustion). La réapparition de O_2 est aussi présente en mélange riche à

cause de ces mêmes turbulences. On peut qualifier ces « turbulences » de phénomène de transport : $\frac{dY_{O_2}}{dt} \propto \text{diffusion} + \text{convection} + \text{réaction}$.

On peut également observer la consommation du N_2 en lien à la fois avec le mécanisme de Zeldovich mais aussi par les réactions initiales de celui de Fenimore. Finalement, les CO agissent de la même façon, étant des intermédiaires réactionnels dans le *Prompt NO*.

Le graphique (a) en gris correspondant à $\phi=0,6$ est particulièrement instructif : la température adiabatique de flamme y est la plus faible des trois cas représentés, ce qui limite fortement la production de NOx par la voie thermique de Zeldovich. On observe cependant un pic de N_2O précoce, avant l'atteinte du maximum de température, confirmant que la route N_2O reste active dans ces conditions de mélange pauvre là où Zeldovich est inhibé. Ce résultat illustre concrètement la compétition entre les deux mécanismes évoquée en section 2.2.

En conditions de mélange stœchiométrique ou légèrement pauvre, c'est en revanche Zeldovich qui domine, comme l'illustre la figure suivante.

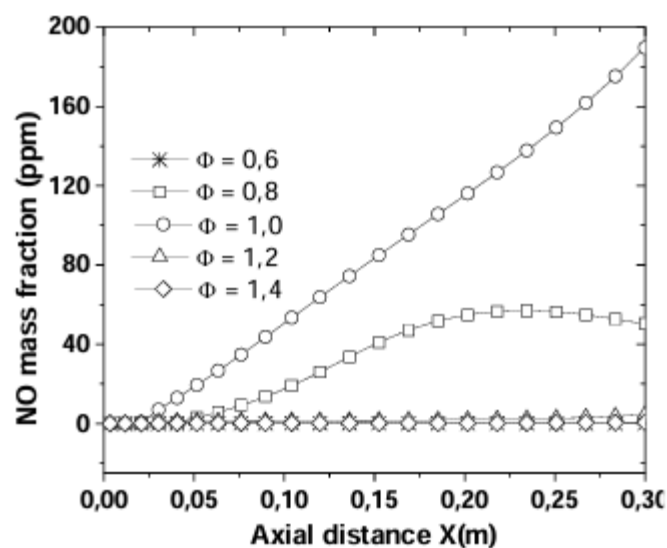


Figure 22. Graphique de formation de NO en fonction de la distance axiale dans la flamme dans le mécanisme de Zeldovich

Ici sont représentées les fractions molaires de NO pour le mécanisme de Zeldovich. On remarque alors que la formation de NOx liée à ce mécanisme arrive tard dans la flamme : nous n'en parlons que maintenant car nous avons dorénavant expliqué le concept de ϕ . On remarque dans des conditions idéales, la formation de NOx évolue linéairement tandis que si $\phi > 1$, peu de NO est formé par cette voie. C'est dû au manque d'oxygène essentiel pour cette réaction, le peu qui reste étant consommé par la voie de Fenimore. De même, quand $\phi = 0,6$, il y a trop d'air dans le mélange ce qui provoque de la dilution thermique empêchant la température de la flamme d'atteindre les 1800K.

nécessaires à l'apparition du mécanisme de Zeldovich. En détail, l'absence de cette chaleur ne permet pas à l' O_2 de se dissocier en son radical qui est un réactif de la réaction.

3 Combustion hydrogène et formation des NOx

3.1. Spécificités de la combustion H_2 : propriétés et mécanismes

3.1.1. La vitesse laminaire de flamme en H_2

3.1.1.1. Les particularités de l'hydrogène

L' H_2 présente une vitesse laminaire de flamme (S_L) d'environ 290 cm/s à 360K et 1 bar pour un mélange stœchiométrique, contre 45 cm/s pour l'iso-octane dans les mêmes conditions. En conditions moteur réelles, températures et pressions plus élevées amplifient encore cet écart, bien que les données expérimentales fiables à ces conditions restent rares en raison des instabilités de flamme qui compliquent la mesure. Comme évoqué en 2.2.3, cette vitesse exerce une influence directe sur la formation des NOx : nous nous concentrons ici sur l'origine de cet écart.

Une molécule d' H_2 ne pèse que 2g/mol, contre 114g/mol pour l'octane (C_8H_{18}). Or à même température, toutes les molécules ne vont pas nécessairement à la même vitesse. Plus sa masse est faible, plus la molécule est rapide, et c'est pour cela que l' H_2 a une vitesse d'agitation beaucoup plus élevée que l'essence. La diffusivité massique (D) permet de mesurer à quelle vitesse une espèce chimique se répand dans un mélange et est alors à ne pas confondre avec α , la diffusivité thermique du mélange entier évoquée en 2.2.3. D est nettement plus élevé pour l' H_2 que pour l'essence : concrètement, les molécules H_2 arrivent très rapidement au front de flamme, alimentant la réaction en continu. Le front avance donc vite, ce qui explique la S_L élevée de l' H_2 . Cette propagation rapide implique une montée en température plus rapide du mélange frais et un temps de résidence réduit dans la zone chaude.

3.1.1.2. S_L élevée et formation des NOx

Nous avons expliqué en 2.2.3 qu'une S_L élevée se traduit par une augmentation en température plus rapide du mélange frais jusqu'à 1800K, la température de seuil de Zeldovich. Bien que le temps de résidence local soit réduit, la montée en température très rapide favorise une activation précoce et intense de ce mécanisme. La formation des NOx par le mécanisme de Zeldovich étant pour rappel un compromis entre un temps de résidence suffisamment long (ici, c'est toujours le cas) et montée en température.

Property	H ₂ -air	H ₂ -air	CH ₄ -air	C ₈ H ₁₈ -air
	$\lambda = 1$	$\lambda = 4$	$\lambda = 1$	$\lambda = 1$
	$\phi = 1$	$\phi = 0.25$	$\phi = 1$	$\phi = 1$
Volume fraction fuel (%)	29.5	9.5	9.5	1.65
Mixture density (kg/m ³)	0.850	1.068	1.123	1.229
Kinematic viscosity (mm ² /s)	21.6	17.4	16	15.2
Autoignition temperature (K)	858 ^a	>858 ^a	813 ^a	690 ^a
Adiabatic flame temperature (K)	2390	1061	2226	2276
Thermal conductivity (10 ⁻² W/mK)	4.97	3.17	2.42	2.36
Thermal diffusivity (mm ² /s)	42.1	26.8	20.1	18.3
Ratio of specific heats	1.401	1.400	1.354	1.389
Speed of sound (m/s)	408.6	364.3	353.9	334.0
Air-to-fuel ratio (kg/kg)	34.2	136.6	17.1	15.1
Mole ratio before/after combustion	0.86	0.95	1.01	1.07
Laminar burning velocity, ~360 K (cm/s)	290	12	48	45
Gravimetric energy content (kJ/kg)	3758	959	3028	3013
Volumetric energy content (kJ/m ³)	3189	1024	3041	3704

Figure 23. Table de propriétés de l'hydrogène et d'hydrocarbures à 300K (1atm) pour tous sauf la S_L à 360K

Cette tendance est confirmée par la température adiabatique de flamme de H₂ stœchiométrique, qui atteint 2390K contre 2276K pour l'iso-octane dans les mêmes conditions. La différence de 100K accélère alors significativement la cinétique de Zeldovich via la loi d'Arrhenius.

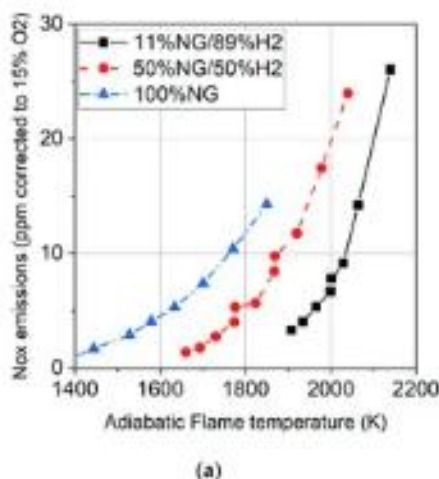


Figure 24. Graphique des émissions de NOx en fonction de la température de flamme pour des mélanges méthane/hydrogène

Ce graphique permet d'observer le fait que l'hydrogène a une influence sur la température de flamme adiabatique et donc sur la formation de NOx par Zeldovich. Cependant les résultats sont à considérer avec précaution car il représente de la combustion de fuels à mélange avec de l'H₂ (qui plus est sur des turbines à gaz). Ici, plus le pourcentage d' H₂ est élevé, plus le mécanisme est visible. Il est ainsi suggéré qu'à température et conditions équivalentes, une flamme H₂ produit davantage de NOx qu'une flamme méthane. Le phénomène observé reflète néanmoins une caractéristique intrinsèque de la chimie de combustion H₂ dont la tendance est cohérente avec ce qu'on sait sur les HICE.

3.1.2. Diffusivité élevée et instabilités thermodiffusives

Le nombre de Lewis se définit comme $Le = \alpha/D$, où α traduit la vitesse à laquelle la chaleur se propage vers le mélange frais et D la vitesse à laquelle les molécules de carburant se déplacent vers la zone chaude. Pour l'essence, $Le \approx 1$: chaleur et carburant diffusent à vitesse comparable, la flamme est stable. Pour H₂, $Le < 1$: le carburant arrive bien plus vite que la chaleur ne se dissipe. Toute perturbation locale du front de flamme, inévitable en conditions moteur, est alors amplifiée. H₂ s'y concentre, la réaction

s'emballer localement, le front se plisse et sa surface augmente, ce qui élève encore la S_L effective au-delà de la valeur laminaire de base. Cela amplifie donc les conséquences sur les NOx évoquées en 3.1.1.2.

On peut également dans cette partie évoquer le principe d'énergie d'ignition : il s'agit de la quantité minimale qu'une source externe doit fournir pour déclencher une combustion. Ainsi, la diffusivité de l' H_2 , combinée à une énergie d'ignition très basse (0,02 mJ contre ~0,28 mJ pour l'essence), rend H_2 susceptible de s'enflammer au contact de points chauds ou de dépôts dans le cylindre — phénomènes de preignition et de backfire dont nous étudierons les implications sur λ en 3.2.1.

3.1.3. Plage d'inflammabilité

3.1.3.1. Une plage très large

La plage d'inflammabilité correspond à la plage de concentration en carburant dans l'air dans laquelle la combustion peut se propager. L' H_2 présente une plage d'inflammabilité dans l'air de 4 à 75% en volume, contre 1 à 7,6% pour de l'essence.

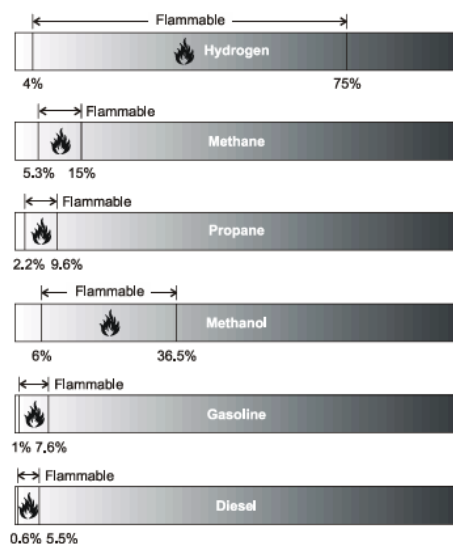


Figure 25. Plage d'inflammabilité de carburants à conditions atmosphériques (1atm)

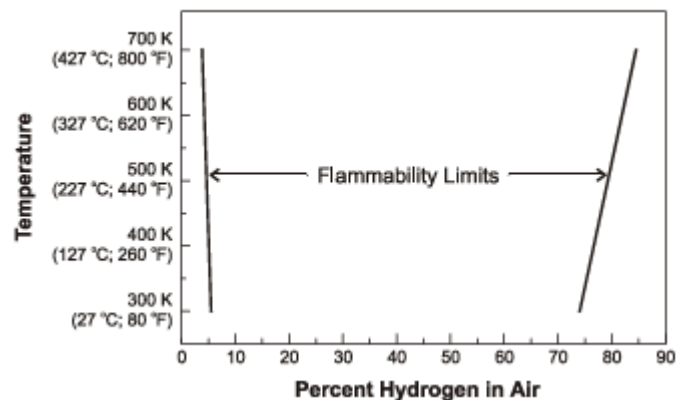


Figure 26. Variation de la flammabilité de l'hydrogène et ses limites par la température

En conditions moteur, la hausse de température tend à élargir encore cette plage tandis que la hausse de pression la réduit. Elle reste néanmoins bien supérieure à celle de l'essence. L' H_2 peut donc brûler dans des mélanges extrêmement pauvres, c'est-à-dire jusqu'à un λ de 10 (4% de H_2 dans l'air).

Cette même plage large génère cependant des risques : H_2 peut s'enflammer dans des configurations très diluées où l'essence ne le ferait pas, y compris dans le collecteur d'admission lors du remplissage (c'est le backfire). Et comme la plage s'élargit encore avec la température, en conditions moteur c'est encore plus risqué.

De plus, la température d'auto-inflammation de H_2 est de $585^\circ C$ (température à laquelle le carburant s'enflamme tout seul), soit plus élevée que celle de l'essence (230 à $480^\circ C$). L' H_2 résiste donc mieux au knock spontané ce qui autorise des taux de compression plus élevés. En revanche, sa très faible énergie d'ignition le rend vulnérable à l'inflammation par des sources parasites bien en dessous de ce seuil, comme les points chauds évoqués en 3.1.2.

3.1.3.2. Lien avec les mécanismes de formation des NOx

La plage d'inflammabilité très large de H_2 a une conséquence directe sur les émissions de NOx : elle permet d'opérer en mélange très pauvre, jusqu'à $\lambda \approx 10$, ce qui maintient la température de flamme bien en dessous du seuil de $1800 K$ nécessaire à l'activation de Zeldovich. C'est précisément la stratégie *lean burn* adoptée en HICE pour limiter les émissions de NOx thermiques.

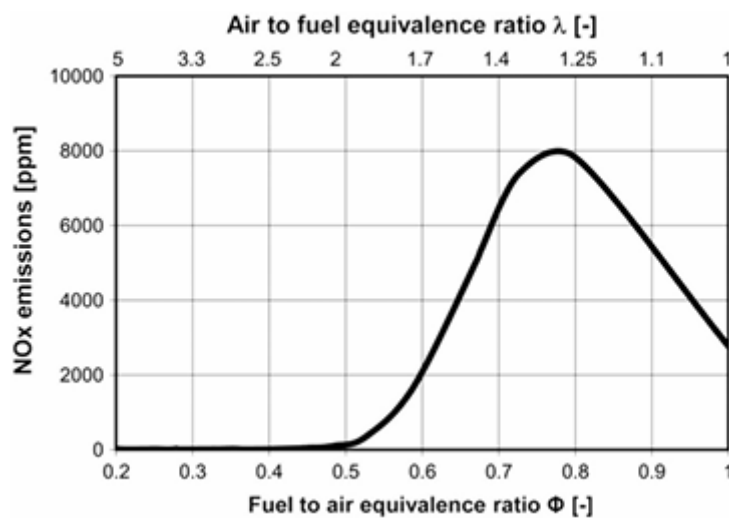


Figure 27. Graphique montrant le lien entre les émissions de NOx et le rapport d'équivalence ϕ et λ spécifiques à l'hydrogène

Cette figure permet de constater que les émissions de NOx chutent drastiquement en dessous de $\phi < 0,5$ et au-delà $\lambda = 2$. Cependant, cette approche atteint ses limites. Des études en CFD sur un HICE montrent que même en conditions très pauvres et à basse température, deux voies de formation restent actives : thermique et N_2O — cette dernière jouant un rôle non négligeable précisément là où Zeldovich n'est plus activée. Des mesures expérimentales confirment que la part de N_2O dans les NOx totaux peut atteindre 68,5% à faible charge sur un HICE. Ainsi, même lorsque la stratégie *lean burn* est poussée à l'extrême, des NOx résiduels persistent via la route N_2O — invisible sur la Fig. 27 car masquée par l'échelle, mais réelle et non négligeable en termes de stratégie de réduction. La maîtrise des émissions de NOx en HICE ne peut donc pas reposer uniquement sur l'élévation de λ , ce qui justifie l'étude des leviers complémentaires présentés dans la partie suivante.

3.2. Paramètres d'influence, leviers d'action et contraintes techniques

3.2.1. Rapport d'équivalence lambda

3.2.1.1. Courbe de formation de NOx et λ

Le rapport d'équivalence λ est le paramètre le plus directement lié à la formation des NOx pour les HICE. Il agit autant sur la température adiabatique de flamme que sur la concentration disponible en O₂ ou même sur la stabilité de combustion. Comprendre son influence sur toute la plage de fonctionnement est indispensable pour définir les conditions d'opération réaliste dans notre contexte de recherche de performance. Dans cette section nous chercherons à établir la fenêtre dans laquelle nos simulations devront opérer.

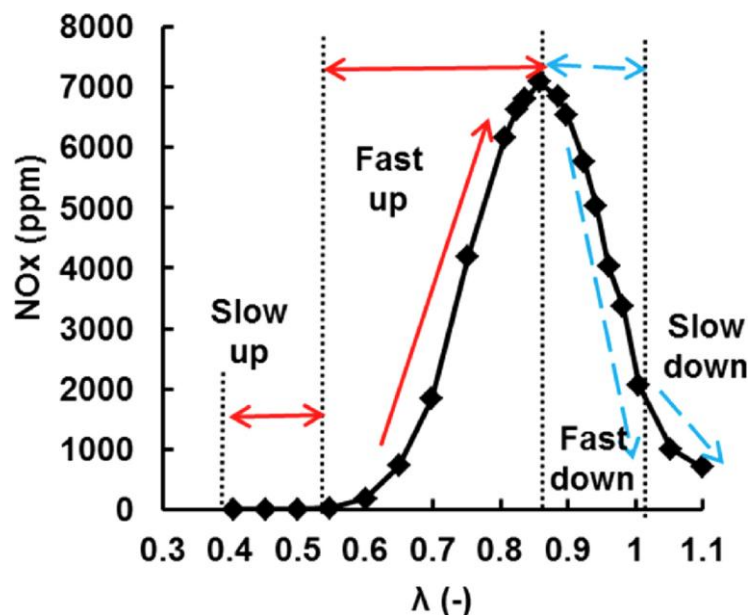


Figure 28. Graphique représentant la production de NOx (ppm) en fonction du rapport d'équivalence

Ce graphique est issue d'une étude d'un moteur PFI turbocompressé 2,3L à 2500rpm. C'est la référence la plus proche de nos conditions ; elle permet de mettre en évidence quatre zones de comportement sur une plage de λ de 0,4 à 1,1, résumées ainsi :

Zone	Plage de λ	Conséquences
Slow up	$0.4 < \lambda < 0.6$	Les émissions sont inférieures à 200ppm. La température adiabatique de flamme reste en dessous de 1600K, donc en dessous du seuil de Zeldovich. Le mécanisme thermique est donc inhibé par faute d'énergie.
Fast up	$0.6 < \lambda < 0.88$	Les émissions montent rapidement de 200 à environ 7000 ppm. La température dépasse le seuil critique de 1800 K tandis que la concentration en O ₂ reste supérieure à 4% ; les deux conditions nécessaires à

		Zeldovich sont simultanément réunies, ce qui provoque une formation exponentielle de NOx.
Fast down	$0.88 < \lambda < 1,0$	Malgré une température toujours supérieure à 1800 K, la concentration en O ₂ chute vers zéro. L'oxygène devient le réactif limitant des réactions de Zeldovich, ce qui provoque une chute rapide des émissions de 7000 à environ 1000 ppm.
Slow down	$\lambda > 1,0$	La décroissance se poursuit lentement. La concentration en O ₂ est quasi nulle et les hétérogénéités résiduelles du mélange expliquent les émissions persistantes.

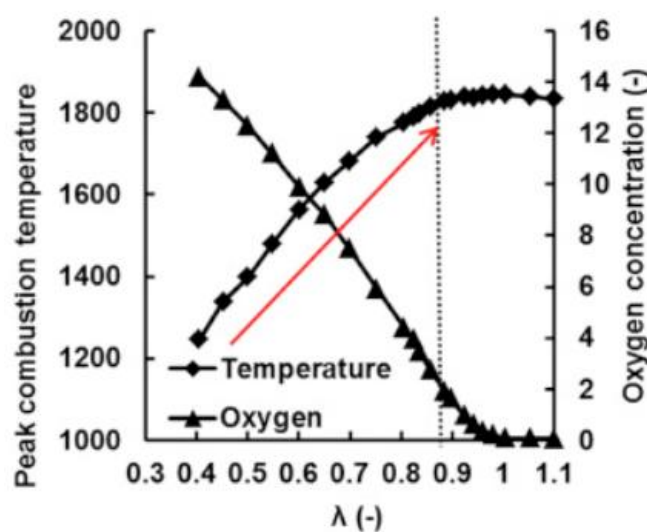


Figure 29. Le maximum de température de combustion en concentration d'oxygène en fonction de λ dans les mêmes conditions moteur

Cette figure confirme le comportement observé sur la Fig. 28 : le croisement des courbes de $T_{\max}$ et de $[O_2]$ se produit à $\lambda = 0,88$, ce qui explique le pic de NOx. À gauche de ce croisement, la température est suffisante pour activer Zeldovich et l'oxygène est encore disponible, les deux conditions sont réunies et les NOx montent. À droite, la température reste élevée mais l'oxygène devient le réactif limitant : les NOx chutent malgré des conditions thermiques encore favorables. Ce croisement correspond donc exactement au maximum de NOx observé sur la Fig. 28.

Il est à noter que ce pic à $\lambda = 0,88$ concerne uniquement la plage riche couverte par cette étude. En opération lean, plage qui nous concerne davantage, un second pic local est identifié à $\lambda \approx 1,38$ pour l'H₂ contre $\lambda \approx 1,3$ pour l'essence, décalage directement lié aux propriétés de combustion spécifiques à l'H₂. Ces deux pics correspondent à des régimes de fonctionnement distincts et ne doivent pas être confondus.

3.2.1.2. Fenêtre de fonctionnement pour performance

Notre contexte impose des contraintes de puissance (et donc de rendement thermique) qui bornent λ indépendamment des considérations sur les NOx.

Une première contrainte vient du risque de backfire en PFI, qui limite l'opération en mélange riche. Comme évoqué en 3.1.2, si des résidus d'H₂ restent dans le collecteur d'admission au moment du cycle suivant, une inflammation involontaire peut se produire au contact des points chauds. D'après « *A Comprehensive Experimental Investigation of NOx Emission Characteristics in Hydrogen Engine Using an Ultra-Fast Crank Domain Measurement* » on observerait expérimentalement que le backfire en PFI apparaît expérimentalement en dessous de $\lambda=1,5$. « *Hydrogen-fueled internal combustion engines* » confirme que ce risque est directement lié à la concentration résiduelle en H₂, paramètre sur lequel le timing d'injection peut agir (section 3.2.4 à venir).

Une seconde contrainte, côté lean cette fois, vient de la stabilité de combustion et de la puissance disponible, qui empêchent de monter trop haut en λ . Plusieurs grandeurs permettent d'expliquer et de quantifier ce phénomène : L'IMEP (*Indicated Mean Effective Pressure*), le COV(IMEP) (*Coefficient of Variation of IMEP*) et enfin l'ITE (*Indicated Thermal Efficiency*) sont les plus pertinentes ici.

$$IMEP = \frac{\int PdV}{V}$$

Figure 30. Définition de l'IMEP

$$COV(IMEP) = \frac{\sigma_{IMEP}}{IMEP} \times 100$$

Figure 31. Définition de COV(IMEP)

$$ITE = \frac{W_{cycle}}{Q_{fuel}}$$

Figure 32. Définition de l'ITE

L'IMEP est l'indicateur direct de la performance moteur cycle à cycle. Le COV(IMEP) quantifie lui la stabilité de combustion par la dispersion relative de l'IMEP cycle à cycle. Au-delà de 5%, la combustion est considérée instable. Enfin l'ITE mesure l'efficacité de conversion de l'énergie du carburant en travail utile.

Ces trois grandeurs sont liées et évoluent de façon opposées à λ croissant : l'ITE augmente car les pertes thermiques aux parois diminuent avec la température de flamme tandis que l'IMEP diminue car la densité énergétique du mélange se réduit. Le COV(IMEP) quant à lui augmente parce que la dilution progressive du mélange fragilise la propagation de la flamme : les zones localement trop pauvres ne brûlent pas ou brûlent tardivement, amplifiant la dispersion cycle à cycle.

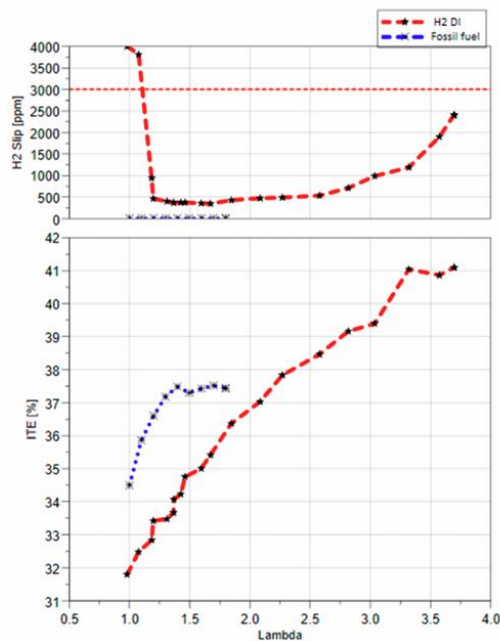


Figure 33. H_2 slip à l'échappement et rendement thermique (ITE) pour l'essence et l'hydrogène en fonction de λ

Cette figure illustre ces relations. On y observe que l'ITE de l' H_2 augmente continûment jusqu'à $\lambda \approx 3,5$, atteignant 41% contre 37,4% pour l'essence à son point optimal. Cependant cette amélioration du rendement thermique s'accompagne d'une augmentation du H_2 slip (quantité d'hydrogène injecté non brûlé à l'échappement) qui devient significatif à partir de $\lambda \approx 1,5$ et traduit une combustion de plus en plus incomplète. Le lien entre H_2 slip et COV(IMEP) est direct : les cycles où la flamme se propage mal génèrent à la fois plus de H_2 non brûlé et un IMEP plus faible, ce qui dégrade simultanément l'efficacité réelle et la stabilité. Il est important de noter que ces données sont issues d'un moteur DI.

Les tendances qualitatives sont transposables à notre configuration PFI, mais le H_2 slip y sera structurellement plus élevé en raison du mélange formé en amont, avec moins de contrôle local sur la richesse.

La fenêtre de fonctionnement réaliste dans notre contexte se situe donc à partir de $\lambda \approx 1,1$, borne rendue accessible par l'intégration d'un système d'injection d'eau en admission, dont l'effet sur la prévention du backfire est étudié en parallèle au sein du projet. Sans ce dispositif, la littérature place cette limite aux alentours de $\lambda \approx 1,5$ en PFI, comme établi ci-dessus. La borne inférieure retenue ici est donc conditionnelle aux résultats de ces travaux internes. En conditions lean et basse température, une seconde route devient également active en H_2 , la route NNH, dont le mécanisme et la spécificité à la combustion H_2 seront détaillés 3.2.3.3.

Au sujet de la borne supérieure pour limiter le rapport d'équivalence, nous sommes confrontés à des contraintes de performances. En effet, si l'on souhaite développer une puissance suffisante, nous ne serons pas en mesure de dépasser $\lambda = 1,8$. C'est une contrainte fixée par d'autres études de l'équipe. Nous pourrions donc étudier la formation des NOx sur une plage de 1,1 à 1,8 avec LES.

3.2.2. Avance à l'allumage

3.2.2.1. Rappels de combustion interne

Dans cette partie nous allons évoquer le phasage de combustion et son lien avec la position du vilebrequin. Il est donc important de garder en tête les notions de PMH, TDC, ATDC, BTDC, °CA définis dans le lexique. Ces dernières sont essentielles pour

comprendre l'avance à l'allumage. Généralement, l'étincelle est déclenchée avant que le piston n'arrive au PMH : comme la combustion n'est pas instantanée, elle prend du temps pour se propager. On avance l'allumage en essence avant le PMH pour que la combustion atteigne son pic de pression juste après, la vitesse de flamme étant plus basse. Cette avance à l'allumage s'exprime en °CA BTDC. Par exemple "allumage à 20° BTDC" signifie que l'étincelle se produit 20° avant que le piston atteigne le PMH. C'est cette grandeur que nos simulations Lotus feront varier pour quantifier son effet sur les NOx.

Le CA50 (angle de vilebrequin auquel 50% de la masse de carburant est brûlée) est l'indicateur réel du phasage de combustion. Il se distingue du spark timing car le délai entre l'étincelle et le développement effectif de la flamme varie selon les conditions locales du mélange. Cet indicateur dépend donc de l'angle d'avance à l'allumage mais est généralement celui choisi pour étudier les NOx.

3.2.2.2. Effet de l'avance à l'allumage et CA50 sur les NOx

Lorsque l'allumage est avancé (déclenché tôt, grand nombre de degrés BTDC), le piston est encore en phase de montée quand la flamme se propage. La combustion se produit donc dans un volume qui se comprime simultanément sous l'effet du piston et de la libération de chaleur. Ce double effet élève fortement la pression et la température maximales du cylindre. Or c'est précisément la température qui gouverne le mécanisme de Zeldovich : au-delà de 1800 K, la formation de NOx est exponentielle. Un allumage trop avancé maintient les gaz au-dessus de ce seuil plus longtemps et à des températures plus élevées donc les NOx augmentent fortement.

À l'inverse, lorsque l'allumage est retardé (étincelle proche du PMH, voire en ATDC) la combustion se produit dans un volume croissant, le piston étant déjà en descente. La pression et la température maximales sont plus basses, Zeldovich est moins activé, et les NOx diminuent.

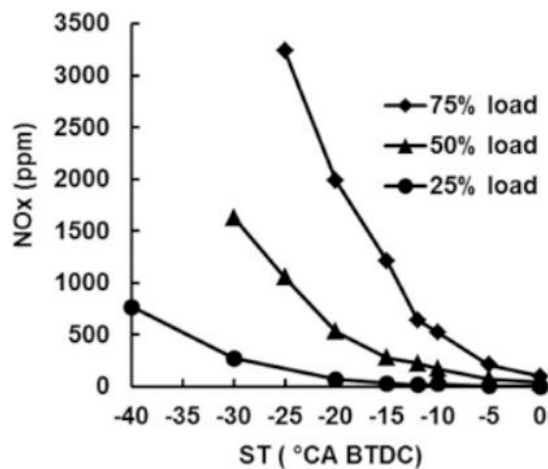


Figure 34. Concentration de NOx en fonction de l'avance à l'allumage sur 3 niveaux de charge (BMEP) à 2500 rpm

On peut observer sur ce graphique que les NOx décroissent de façon quasi exponentielle lorsque l'allumage se rapproche du PMH, et ce pour trois niveaux de charge (25%, 50%, 75%). Il convient de noter que ces données sont obtenues à $\lambda = 0,55$, hors de notre fenêtre de fonctionnement (la tendance qualitative reste valide mais les valeurs absolues ne sont pas utilisables).

Ce retard a cependant un coût : la combustion commençant plus tard dans le cycle, une partie de l'énergie est libérée alors que le piston est déjà loin du PMH et que le levier mécanique est moins favorable. L'ITE diminue. C'est le compromis fondamental de ce levier : retarder l'allumage réduit les NOx mais dégrade le rendement thermique.

3.2.2.3. Spécificités de l'hydrogène

En essence, retarder trop l'allumage est rapidement pénalisant car la flamme est lente. En effet, la combustion finit trop tard dans la détente et l'ITE s'effondre. En H_2 , la vitesse de flamme très élevée change la donne : même avec un spark timing tardif, la flamme se propage rapidement. On dispose donc d'une marge de retard plus grande qu'avec l'essence pour réduire les NOx sans trop sacrifier le rendement, c'est un avantage direct de la cinétique de combustion H_2 établie en 3.1.1.

Cette marge se réduit cependant en lean. Quand λ augmente, la concentration locale en H_2 diminue, la flamme ralentit, et pour maintenir un CA50 correct il faut avancer l'allumage ce qui tend à remonter les NOx. Spark timing et λ sont donc deux leviers couplés : agir sur l'un modifie l'effet de l'autre. "Hydrogen-fueled PFI SI engine investigation for near-zero NOx emissions in de-throttled and supercharged ultra-lean burn conditions" confirme ce couplage dans la plage $2,2 < \lambda < 3,5$, où le calage optimal évolue significativement avec λ et où la variabilité de combustion se dégrade si le spark timing n'est pas adapté à chaque point de fonctionnement. Ici, la plage de lambda est au-dessus de notre fenêtre de fonctionnement.

Par ailleurs, trop avancer l'allumage en H_2 présente un risque supplémentaire absent en essence : du fait de la très faible énergie d'ignition de l' H_2 (0,02 mJ rappelée en 3.1.2), une avance excessive favorise la pré-ignition au contact de points chauds dans la

chambre de combustion. Ce risque fixe une borne supérieure pratique sur l'avance admissible, indépendamment des considérations sur les NOx.

Après toutes ces considérations, nous devons noter que d'autres travaux de l'équipe ont permis d'établir une plage entre 5° ATDC et 15° ATDC vis-à-vis des performances recherchées. Ce sera donc la plage sur laquelle nous lancerons nos simulations via LES.

3.2.3. Pression et taux de compression

3.2.3.1. Double effet de la pression sur la combustion H_2

En H_2 , la température adiabatique de flamme déjà supérieure à celle de l'essence (rappelée en 3.1.1) fait que toute élévation de pression amplifie une situation déjà défavorable sur les NOx via Zeldovich. Ce lien pression/température justifie que la pression in-cylinder soit traitée comme un paramètre d'influence à part entière dans nos simulations Lotus, au même titre que λ et le calage d'allumage.

Dans notre contexte, la pression in-cylinder est déterminée par deux paramètres distincts : le taux de compression, fixé par la conception du moteur de base, et la pression de suralimentation pilotée par le turbocompresseur. Ces deux paramètres n'ont pas le même statut opérationnel et seront traités séparément dans les sections suivantes.

3.2.3.2. Lien pression et route N_2O : une voie aggravée en lean

La stratégie lean burn, adoptée pour limiter Zeldovich en abaissant la température de flamme, maintient des températures modérées tout en opérant sous suralimentation. Or la route N_2O est précisément favorisée par ces conditions : pression élevée et température basse augmentent la concentration du troisième corps M (rappelée en 2.1.4), ce qui stabilise l'intermédiaire N_2O et amplifie cette voie. Les conditions lean sous suralimentation réunissent donc simultanément ce qu'il faut pour inhiber Zeldovich et activer N_2O .

"Experimental investigation of NOx emissions and SCR optimization in hydrogen internal combustion engines under full-range operating conditions" confirme cette logique : la part de N_2O dans les NOx totaux atteint 68,5% à faible charge, précisément dans les conditions de basse température et λ élevé qui pourraient correspondre à notre fenêtre de fonctionnement.

Ce résultat illustre une limite fondamentale de la stratégie lean burn en HICE sous suralimentation : abaisser λ ne supprime pas les NOx, il déplace leur formation de la route thermique vers la route N_2O . Les simulations Lotus devront intégrer cette contribution résiduelle pour ne pas sous-estimer les émissions totales en conditions lean.

3.2.3.3. La route NNH : une voie spécifique à H_2 en conditions lean

La route NNH repose sur deux réactions fondamentales :

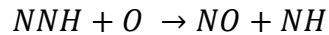
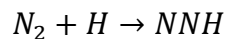


Figure 35. Equations de réactions de NNH pathway

NNH est une molécule intermédiaire extrêmement instable, dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-10} secondes. C'est précisément cette instabilité qui l'a rendue difficile à mesurer expérimentalement et qui explique qu'elle ait été longtemps négligée dans les modèles de formation des NOx, avant d'être caractérisée par *"The role of NNH in NO formation and control"* en 2011.

Ce qui distingue NNH de Zeldovich et de N_2O , c'est son coût énergétique d'activation : Zeldovich nécessite une température supérieure à 1800 K pour dissocier N_2 via un radical O, et N_2O passe par un troisième corps M pour stabiliser son intermédiaire. NNH en revanche fait intervenir un radical H pour attaquer N_2 , ce qui est beaucoup moins coûteux énergétiquement. C'est donc une voie active à des températures plus basses, typiquement en dessous de 1900 K dans la flamme, précisément là où Zeldovich est inhibé.

En combustion H_2 , les radicaux H sont produits en très grande quantité du fait de la chimie H_2/O_2 : c'est une spécificité fondamentale de ce carburant. Ces radicaux disponibles en abondance alimentent directement la route NNH, ce qui la rend bien plus significative en HICE qu'en moteur essence où la route de Fenimore domine en zone riche.

En conditions de suralimentation, la pression élevée augmente la densité du mélange et donc la fréquence des collisions entre N_2 et les radicaux H, favorisant la recombinaison en NNH. NNH et N_2O se trouvent ainsi toutes deux aggravées par la pression, bien que par des mécanismes distincts, ce qui justifie leur traitement conjoint dans cette section.

"Study on the NOx emissions mechanism of an HICE under high load" quantifie cette contribution sur un moteur PFI H_2 2,0 L : à $\phi = 0,6$ (soit $\lambda \approx 1,67$, dans notre fenêtre de fonctionnement), NNH et N_2O contribuent ensemble à 24,2% des NOx totaux. À $\phi = 1,0$ en revanche, leur contribution devient négative à hauteur de 23,9%, ce qui signifie que les deux routes consomment plus de NO qu'elles n'en produisent, la température élevée déstabilisant les intermédiaires. Ce résultat confirme que NNH et N_2O sont des voies spécifiquement actives dans notre fenêtre de fonctionnement lean, et non en conditions stœchiométriques ou riches.

3.2.3.4. Le taux de compression, une contrainte fixe

Le taux de compression (CR : Compression Rate) détermine la pression et la température atteintes en fin de compression avant allumage. Un CR élevé améliore le rendement thermique en permettant une détente plus complète des gaz, mais aggrave simultanément les NO_x en élevant la température et la pression in-cylinder, activant à la fois Zeldovich et les routes N₂O et NNH établies précédemment.

L'H₂ présente sur ce point une caractéristique favorable : sa température d'auto-inflammation de 585°C, rappelée en 3.1.3, est nettement supérieure à celle de l'essence (230 à 480°C). Cela autorise des CR plus élevés sans risque de knock spontané, ce que *"Hydrogen-fueled internal combustion engines"* confirme. Cet avantage sur le rendement a cependant une contrepartie directe sur les NO_x : un CR élevé amplifie les mécanismes établis dans les sections précédentes.

Dans notre contexte, le CR est un paramètre fixé par la conception du moteur de base et ne peut être modifié sans refonte mécanique incompatible avec les contraintes du projet. Il s'agit donc d'une contrainte à documenter plutôt que d'un levier à optimiser. Lotus ne le fera pas varier dans nos simulations. λ , le calage d'allumage et la pression de suralimentation constitueront les axes d'optimisation dans les limites imposées par ce CR fixe.

3.2.4. Mode et timing d'injection

3.2.4.1. PFI et DI : contrainte de setup et implication sur les NO_x

Le choix du mode d'injection indirecte PFI pour le projet HYCE résulte d'une contrainte économique : un injecteur PFI H₂ coûte environ 350€ contre près de 15 000€ pour un injecteur DI, rendant l'injection directe inenvisageable dans notre contexte. Ce choix implique des conséquences structurelles sur les émissions de NO_x.

En PFI, l'H₂ est injecté dans le collecteur d'admission et se mélange à l'air avant d'entrer dans le cylindre. Ce temps de brassage plus long produit un mélange plus homogène qu'en DI, ce qui réduit les zones localement riches responsables de pics de température activant Zeldovich. *"A Comprehensive Experimental Investigation of NO_x Emission Characteristics in Hydrogen Engine Using an Ultra-Fast Crank Domain Measurement"* confirme que PFI produit des NO_x légèrement inférieurs à DI à λ identique pour cette raison.

En revanche, cette homogénéité est aussi une limite : en DI la stratification du mélange permet d'opérer en conditions ultra-lean inaccessibles en PFI homogène, comme le documente *"Hydrogen-fueled internal combustion engines"*. La borne supérieure de notre fenêtre de fonctionnement en λ est donc partiellement contrainte par ce choix d'injection, en plus des contraintes de puissance établies en 3.2.1.

3.2.4.2. Le timing d'injection SOI/EOI, synchronisation avec les soupapes

En PFI, le seul paramètre d'injection actionnable est le timing SOI/EOI (le moment où l'injection commence et se termine par rapport à l'ouverture et la fermeture de la soupape d'admission). L'objectif est double : déclencher l'injection après l'ouverture de la soupape d'admission (IVO) pour que l'air frais balaie d'abord les points chauds, et terminer avant la fermeture (IVC) pour que le dernier flux d'air aspire les résidus d'H₂ dans le cylindre plutôt que de les laisser stagner dans le collecteur.

Ce calage réduit directement le risque de backfire en limitant la concentration résiduelle d'H₂ dans le collecteur, ce qui permet de s'approcher de la borne inférieure de $\lambda \approx 1,1$ documentée 3.2.1 sans inflammation involontaire. Son effet sur les NOx est indirect : une injection mieux synchronisée produit un mélange plus homogène, ce qui réduit la variabilité cycle à cycle et stabilise les émissions. *"Hydrogen-fueled PFI SI engine investigation for near-zero NOx emissions in de-throttled and supercharged ultra-lean burn conditions"* confirme que retarder l'injection améliore l'homogénéité du mélange, mais qu'un retard excessif provoque une hausse des NOx par mélange insuffisant au moment de l'allumage. On identifiera ainsi les conditions optimales avec Lotus.

3.2.4.3. Double injecteur : effet sur l'homogénéité et les NOx

Notre configuration retient deux injecteurs Bosch MPGI par cylindre, choix justifié par le calcul de débit établi dans le cadre du projet : un seul injecteur à 1,89 g/s est insuffisant pour atteindre l'objectif de 250 ch, tandis que deux injecteurs portent la puissance théorique à 313 ch. L'avantage secondaire de cette configuration est une meilleure homogénéité du mélange H₂/air : deux jets d'injection créent un brassage plus uniforme qu'un seul, ce qui réduit les hétérogénéités résiduelles responsables des NOx persistants même à λ élevé.

"Experimental Study on the Impact of Hydrogen Injection Strategy on Combustion Performance in Internal Combustion Engines" montre que la double injection réduit les NOx de plus de 43% pour $\lambda = 1,5$ et 1,0. Attention, cette étude repose sur une configuration DI : on peut retenir les conséquences d'effets mais pas les chiffres.

3.2.4.4. Synthèse et implications pour Lotus

Le mode d'injection PFI et la configuration double injecteur constituent des paramètres fixés par les contraintes du projet, dont les implications sur les NOx sont documentées mais peu actionnables. La pression de suralimentation représente le seul levier résiduel, à optimiser dans le cadre des simulations Lotus pour stabiliser le mélange et réduire la variabilité des émissions.

4 Solutions complémentaires pour la réduction des NOx

4.1. L'EGR comme stratégie de réduction de NOx

4.1.1. Principe de fonctionnement

La recirculation des gaz d'échappement (*EGR, Exhaust Gas Recirculation*) repose sur l'introduction d'un diluant thermique inerte dans la charge admise. Par définition, un diluant inerte est une substance qui ne participe pas à la réaction de combustion : elle ne dégage donc aucune énergie propre. Elle modifie l'équilibre thermodynamique global du mélange en absorbant une partie de la chaleur libérée. Concrètement, une fraction des gaz produits en sortie du cylindre est prélevée et réintroduite dans le collecteur d'admission au cycle suivant, via une vanne dédiée. Cette proportion est caractérisée par le taux d'EGR x_{EGR} :

$$x_{EGR} = \frac{\dot{m}_{EGR}}{\dot{m}_{EGR} + \dot{m}_{air}} \times 100$$

Figure 36. Définition du taux d'EGR

Dans cette formule, $\dot{m}_{EGR}$ et $\dot{m}_{air}$ désignent respectivement les débits massiques de gaz recirculés et d'air frais (en kg/s). L' H_2 injecté via les injecteurs PFI n'entre pas dans ce bilan : son dosage est géré indépendamment via λ , avec lequel le taux d'EGR interagit. En pratique, les taux utilisés se situent entre 5 et 30% selon le point de fonctionnement ; au-delà, la dilution excessive dégrade la stabilité de combustion jusqu'au raté d'allumage (*misfire*), dont la limite sera traitée en section 4.1.6.

4.1.1.1. Composition spécifique des gaz recirculés en HICE

Dans le cadre d'un moteur à hydrogène, la composition des gaz recirculés diffère sensiblement de celle d'un moteur essence. La vapeur d'eau (H_2O) et le diazote (N_2) en sont les deux constituants quasi exclusifs : l'eau est le produit direct de la combustion de l'hydrogène (voir figure x), tandis que l'azote provient de l'air admis. En l'absence de carbone dans le carburant, il n'y a pas de CO_2 dans les gaz d'échappement, contrairement à l'essence où il constitue une fraction significative des gaz recirculés.

Une trace d'hydrogène imbrûlé (H_2 -slip) peut persister en cas d'instabilités de combustion ou en conditions ultra-lean, comme documenté en section 3.2.1. Sa présence dans le circuit EGR doit cependant être minimisée : un taux résiduel trop élevé d' H_2 chaud dans le collecteur d'admission augmenterait significativement le risque de backfire, en raison de la très faible énergie d'ignition de l'hydrogène (0,02 mJ).

4.1.1.2. Mécanisme physique d'absorption thermique

L'EGR agit sur la température de combustion via deux phénomènes physiques distincts mais complémentaires. Le premier est un effet de masse : la relation $Q = mC_p\Delta T$ montre que pour une quantité d'énergie libérée Q constante, augmenter la masse totale m présente dans le cylindre réduit mécaniquement l'élévation de température ΔT . En introduisant des gaz brûlés supplémentaires, l'EGR augmente cette masse sans apporter de carburant supplémentaire, ce qui freine la montée en température.

Le second effet est lié à la capacité thermique massique (C_p) de la vapeur d'eau. H_2O possède un C_p plus élevé que l'air sec, ce qui signifie qu'à masse égale, elle absorbe davantage d'énergie pour une même élévation de température. Cet avantage est spécifique à la combustion hydrogène : un moteur essence recircule majoritairement du CO_2 , dont le C_p est inférieur à celui de H_2O , rendant l'EGR thermiquement moins efficace dans notre configuration.

L'effet combiné de ces deux phénomènes permet de maintenir la température de pic de flamme sous le seuil critique des 1800 K, inhibant ainsi à la source le mécanisme de Zeldovich.

4.1.2. Incidence sur les mécanismes de formation des NOx

L'introduction d'EGR dans la charge admise agit différemment sur chacune des voies de formation identifiées en section 2.1 pour la combustion hydrogène.

4.1.2.1. Inhibition de la route thermique de Zeldovich

Comme établi en section 2.1.2.2, la vitesse de formation du NO par la route thermique est régie par :

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k[N_2][O \cdot]$$

où la constante de vitesse k suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 318 kJ/mol. Du fait de cette valeur élevée, k est extrêmement sensible à la température : une réduction même modérée du pic de flamme entraîne une chute exponentielle de k , et donc de la production de NO. L'EGR agit précisément sur ce levier en abaissant la température maximale de combustion via les deux effets décrits précédemment, maintenant ainsi la température sous le seuil critique des 1800 K documenté en section 2.2.1.

À cela s'ajoute une action simultanée sur la concentration en radicaux $[O \cdot]$: en substituant une fraction de l'air frais par des gaz inertes, l'EGR réduit la disponibilité en oxygène dans le cylindre, ce qui limite la formation de radicaux $O \cdot$ nécessaires à

l'initiation de Zeldovich. La vitesse de formation subit donc conjointement la chute exponentielle de k_{et} la réduction de $[O \cdot]$.

4.1.2.2. Incidence sur la route NNH

La route NNH, spécifique à la combustion hydrogène et active à des températures modérées comme établi en section 3.2.3.3, est alimentée par les radicaux $H \cdot$ en excès. En abaissant la température globale de post-flamme, l'EGR tend à réduire la stabilité de l'intermédiaire NNH, limitant sa conversion en NO et renforçant ainsi l'efficacité de l'EGR dans les zones où la route thermique est déjà inhibée.

4.1.3. Définitions et grandeurs caractéristiques

4.1.3.1. Taux d'EGR et spécificité du mélange lean

Le taux d'EGR a été défini en section 4.1.1 comme le ratio massique des gaz recirculés sur la masse totale admise. Dans notre fenêtre de fonctionnement, cette définition doit être nuancée : à ces niveaux de λ , les gaz d'échappement contiennent une fraction d'oxygène résiduel non négligeable. Recirculer ces gaz réintroduit donc du comburant dans l'admission, ce qui rend l'effet de dilution chimique ((c'est-à-dire la baisse effective de la concentration en O_2 dans le cylindre) moins marqué qu'à la stœchiométrie pour un même x_{EGR} . En pratique, un taux d'EGR plus élevé sera nécessaire pour obtenir le même effet sur les NOx qu'en fonctionnement proche du stœchiométrique.

4.1.3.2. Rendement effectif : BTE et LHV

L'impact de l'EGR sur les performances s'évalue via le rendement thermique frein (BTE, *Brake Thermal Efficiency*), qui représente la fraction d'énergie chimique du carburant convertie en travail mécanique en sortie de vilebrequin :

$$BTE = \frac{W_{vilebrequin}}{\dot{m}_{H_2} \times LHV_{H_2}}$$

Figure 37. Définition du BTE

Le LHV (*Lower Heating Value*, pouvoir calorifique inférieur) de l'hydrogène, fixé à 120 MJ/kg (source : « *Features of Hydrogen Combustion in Gas Turbine Combustion Chambers* »), est la référence énergétique retenue ici : la vapeur d'eau produite lors de la combustion n'étant pas condensée dans le cycle moteur, l'énergie latente de vaporisation n'est pas récupérée, ce qui rend le HHV inadapté.

L'EGR agit sur le BTE via deux effets opposés. En abaissant la température de flamme, il réduit les pertes thermiques aux parois du cylindre et augmente ainsi la part d'énergie convertie en travail utile. Mais en augmentant la MAT, il réduit la densité de la charge admise et donc la masse de mélange disponible par cycle, ce qui tend à dégrader le

travail produit. Le taux d'EGR optimal résulte de cet équilibre et sera caractérisé par les simulations Lotus.

Ce compromis se manifeste différemment selon le point de fonctionnement. Dans notre fenêtre, l'EGR complète l'excès d'air plutôt que de s'y substituer : il remplace une partie de cet excès par des gaz à C_p élevé, offrant un meilleur contrôle du pic de température à dilution globale équivalente. À forte charge, il maintient une MAP (*Manifold Absolute Pressure*, pression absolue dans le collecteur d'admission) élevée même lorsque le débit d'air frais est réduit (les gaz recirculés comblant le volume admis), limitant les pertes de pompage lors de la phase d'admission et modère la température en fin de compression, critique en PFI pour prévenir tout risque de pré-ignition.

4.1.4. Architecture système : HP-EGR et LP-EGR

Le choix de l'architecture de recirculation constitue un arbitrage technique majeur dans notre configuration turbocompressée. Il conditionne directement la température des gaz recirculés, l'homogénéité du mélange en admission et la réponse du système en régime transitoire, trois paramètres critiques pour notre application circuit.

4.1.4.1. High Pressure EGR (HP-EGR)

L'architecture HP-EGR consiste à prélever les gaz d'échappement en amont de la turbine et à les réintroduire en aval du compresseur. Le circuit est court, ce qui confère à cette configuration une réponse rapide aux variations de charge, avantage déterminant sur un profil Nürburgring où les transitoires sont permanents, comme détaillé en section 4.1.7. En contrepartie, les gaz prélevés avant la turbine n'ont pas été détendus : ils arrivent dans l'admission à température élevée, ce qui sollicite davantage l'EGR cooler et dégrade plus fortement la densité de charge. Par ailleurs, le prélèvement réduit le débit massique traversant la turbine, limitant l'énergie disponible pour le turbocompresseur et augmentant le travail de pompage.

4.1.4.2. Low Pressure EGR (LP-EGR)

Dans la configuration LP-EGR, les gaz sont prélevés après la turbine et réintroduits en amont du compresseur. Ils traversent donc l'intégralité du système de suralimentation avant d'atteindre le collecteur d'admission. Cette trajectoire plus longue présente deux avantages. D'abord, les gaz sont naturellement plus froids, la turbine ayant déjà extrait une partie de leur énergie, ce qui limite la dégradation de la densité de charge et réduit le risque de pré-ignition en PFI. Ensuite, le passage par le compresseur garantit un brassage optimal avec l'air frais avant l'injection d' H_2 , produisant une charge plus homogène, bénéfique à nos niveaux de λ où la stabilité de combustion est plus fragile, comme établi en section 3.2.1. En revanche, le circuit long induit une inertie plus

importante, ce qui dégrade la réactivité du système en transitoire, principal inconvénient de cette architecture dans notre contexte.

4.1.4.3. Synthèse

Le choix entre HP et LP-EGR dépend du compromis entre efficacité thermique, maîtrise de la densité de charge et réactivité en transitoire. Le LP-EGR est thermiquement plus favorable et plus sûr en PFI ; le HP-EGR est mieux adapté aux transitoires fréquents du Nürburgring. Ce choix constitue l'un des paramètres à explorer dans les simulations Lotus, en faisant varier la température d'entrée des gaz EGR comme variable représentative de l'architecture retenue.

4.1.5. Gestion thermique de l'admission en PFI

En configuration PFI, le carburant est injecté dans le collecteur d'admission en amont des cylindres. Contrairement à l'injection directe, le mélange H₂/air est donc déjà formé au moment où les gaz EGR y sont introduits. Cela impose une gestion rigoureuse des flux gazeux, tant sur le plan thermique que sécuritaire.

4.1.5.1. Équilibre thermique et calcul de la MAT

La MAT (*Manifold Air Temperature*) désigne la température du mélange dans le collecteur d'admission, juste en amont des cylindres. Elle résulte du bilan énergétique entre l'air de suralimentation refroidi par l'intercooler et les gaz EGR refroidis par l'EGR cooler, exprimé par la moyenne pondérée des débits massiques :

$$T_{MAT} = \frac{\dot{m}_{EGR} \times T_{EGR} + \dot{m}_{air} \times T_{air}}{\dot{m}_{EGR} + \dot{m}_{air}}$$

Figure 38. Définition taux de MAT

La MAT influence directement la masse volumique du mélange via la loi des gaz parfaits ($\rho \propto 1/T$). Une MAT trop élevée réduit la masse totale admise par cycle pour un volume cylindre donné, dégradant ainsi le remplissage et la puissance disponible. Dans notre fenêtre de fonctionnement, l'EGR vient substituer l'excès d'air plutôt que le comburant nécessaire, ce qui limite la perte de performance par rapport à un fonctionnement stœchiométrique.

4.1.5.2. Refroidisseur EGR : enjeux et limites

Le refroidisseur EGR est l'échangeur thermique qui permet de découpler l'effet de dilution du bénéfice thermique sur la MAT. Son efficacité détermine la température finale des gaz réintroduits T_{EGR} , qui conditionne à la fois la réduction des NOx et la sécurité du système en PFI.

Une baisse de T_{EGR} se traduit directement par une baisse de la température initiale du mélange en début de compression. Comme établi en section 4.1.2.1, la constante de vitesse k du mécanisme de Zeldovich suit une loi exponentielle en température. Chaque degré gagné sur T_{EGR} renforce donc de façon non linéaire l'inhibition de la route thermique. L'efficacité du refroidisseur agit ainsi comme un multiplicateur d'efficacité sur la réduction des NOx.

4.1.5.3. *Risque de condensation et hydrolock*

La combustion de l'hydrogène produisant quasi exclusivement de la vapeur d'eau, le refroidissement des gaz EGR présente un risque physique majeur. Si la température descend sous le point de rosée du mélange (température en dessous de laquelle la vapeur d'eau contenue dans un gaz se condense en eau liquide), l'eau se condense dans le circuit. En présence de NOx résiduels, cette condensation peut former de l'acide nitrique (HNO_3), attaquant les parois du refroidisseur et les soupapes d'admission. Par ailleurs, une accumulation d'eau liquide dans le collecteur d'admission peut provoquer un hydrolock : le cylindre ingère de l'eau qui, étant incompressible, peut entraîner une rupture mécanique immédiate de la bielle.

Le refroidisseur doit donc être dimensionné pour maintenir T_{EGR} au-dessus du point de rosée tout en abaissant suffisamment la MAT pour prévenir le backfire. Dans les simulations Lotus, T_{EGR} sera utilisée comme variable d'entrée représentative de l'efficacité du refroidisseur, sans nécessiter de dimensionnement physique complet à ce stade.

4.1.6. Limites de stabilité et misfire

L'introduction d'EGR dans la charge admise réduit la concentration en O_2 disponible et abaisse la température de flamme. Ces deux effets, bénéfiques sur les NOx, ont une contrepartie directe sur la stabilité de combustion : ils ralentissent la vitesse de propagation de la flamme et fragilisent l'allumage du mélange.

4.1.6.1. *Spécificité de l'hydrogène*

La misfire limit désigne le taux d'EGR au-delà duquel la dilution devient trop importante pour garantir une combustion stable à chaque cycle, se manifestant par un COV(IMEP) supérieur à 5%. La vitesse laminaire de flamme élevée de l' H_2 , documentée en section 3.1.1, repousse cette limite par rapport à un moteur essence : l' H_2 maintient une propagation stable dans des mélanges plus dilués, autorisant des taux d'EGR plus élevés. Cet avantage est cependant contrebalancé en PFI par le risque de backfire : augmenter le taux d'EGR impose d'augmenter le refroidissement des gaz recirculés, contraignant le dimensionnement du cooler.

4.1.6.2. *Dépendance au point de fonctionnement*

La misfire limit n'est pas une valeur fixe. À régime élevé, le temps disponible pour la propagation de la flamme se réduit, abaissant le taux d'EGR acceptable. À λ élevé, la dilution de l'air frais est déjà importante et la misfire limit est atteinte plus tôt. Le taux d'EGR optimal devra donc être cartographié en fonction du régime, de la charge et de λ dans les simulations Lotus.

4.1.7. Comportement en régime transitoire

Le projet HYCE implique une utilisation en circuit où les variations de charge et de régime sont quasi permanentes : freinages, relances et changements de rapport se succèdent sur l'ensemble du tour. Ce contexte représente la condition la plus exigeante pour un système EGR, dont le comportement en régime établi ne suffit pas à caractériser les performances réelles.

4.1.7.1. *Inertie du système et décalage de composition*

L'EGR est un système à boucle fermée avec inertie. Lors d'un changement brutal de charge, la composition des gaz recirculés ne s'adapte pas instantanément : pendant les premiers cycles suivant la transition, le taux d'EGR effectif dans le cylindre peut différer significativement de la consigne. En accélération brutale, le moteur demande davantage de comburant frais alors que des gaz recirculés de la phase précédente occupent encore une fraction du volume admis. Ce décalage transitoire peut provoquer des pics de NOx locaux, précisément dans les phases où la demande de puissance est maximale.

4.1.7.2. *Différence HP et LP en transitoire*

Ce comportement est directement lié au choix d'architecture établi en section 4.1.4. Le HP-EGR, avec son circuit court, réagit en quelques cycles moteur et limite la durée de ces décalages de composition. Le LP-EGR, dont les gaz traversent l'intégralité du système de suralimentation, présente une inertie nettement plus grande. Dans le cadre de notre utilisation en circuit, cette différence de réactivité constitue un critère de sélection à part entière, indépendamment des performances en régime établi.

4.1.8. Synthèse et recommandations pour l'équipe HYCE

L'EGR représente une solution envisageable pour la réduction des NOx dans notre configuration. En abaissant la température de pic de flamme, il inhibe à la source le mécanisme de Zeldovich sans nécessiter de modification architecturale du moteur. Son intégration présente cependant des compromis réels qu'il convient d'anticiper.

L'introduction d'EGR dégrade la densité de charge admise via la hausse de MAT, ce qui se traduit par une perte de couple et de puissance. Dans le cadre des objectifs de 250 ch du projet HYCE, ce compromis devra être quantifié précisément. Le choix de

l'architecture HP ou LP-EGR reste ouvert : le LP-EGR est thermiquement plus favorable ; le HP-EGR est plus adapté aux conditions d'utilisation en circuit. Ce choix devra être tranché par l'équipe en fonction des contraintes d'intégration mécanique et des résultats des simulations.

Les simulations Lotus constitueront l'étape suivante. Le taux d'EGR et T_{EGR} y seront introduits comme variables d'entrée conjointement avec λ , afin de cartographier le compromis NOx/puissance sur la plage de fonctionnement du projet. Les simulations se faisant en régime établi, les effets transitoires seront approchés en balayant des points représentatifs à différents régimes et charges, pour identifier les zones où le taux d'EGR optimal varie le plus fortement — zones correspondant aux transitoires les plus critiques en termes de pics de NOx potentiels.

4.2. Les traitements des NOx post-combustion

Parmi les systèmes de post-combustion développés pour réduire les émissions de NOx des moteurs à combustion interne, trois grandes familles se distinguent : le catalyseur 3 voies, le SCR (Selective Catalytic Reduction) et le piège à NOx. Ces trois dispositifs s'intègrent dans la ligne d'échappement et partagent une même architecture de base : une structure en nid d'abeille en céramique, dont la géométrie multiplie la surface de contact entre les gaz et le matériau actif. C'est précisément cette surface de contact élevée qui permet aux réactions catalytiques de se produire efficacement, même à des temps de passage très courts. La nature des métaux déposés sur cette structure varie en revanche selon l'objectif de chaque système, et c'est ce qui en détermine les propriétés et les limites.



Figure 39. Structure en nid d'abeille d'un catalyseur

4.2.1. Le catalyseur 3 voies

Le catalyseur 3 voies est le dispositif de post-combustion le plus répandu dans les véhicules à moteur essence. Sa structure en nid d'abeille est recouverte de trois métaux précieux aux rôles distincts : le rhodium, qui est le plus sélectif vis-à-vis des NOx

parmi les trois métaux utilisés ; le palladium, qui agit préférentiellement avec les hydrocarbures imbrûlés ; et le platine, qui, bien que polyvalent, agit principalement sur le monoxyde de carbone. Ces métaux jouent le rôle de catalyseurs : ils abaissent l'énergie d'activation des réactions de réduction et d'oxydation, permettant ainsi aux espèces polluantes de réagir entre elles à des températures accessibles en conditions moteur, sans être eux-mêmes consommés.

Les trois réactions que ce dispositif traite simultanément sont les suivantes :

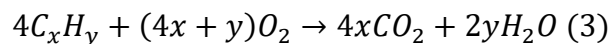
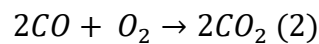
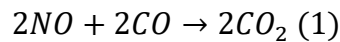
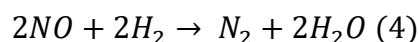


Figure 40. Réactions traitées par le catalyseur 3 voies

Ces réactions font apparaître que le CO et les hydrocarbures imbrûlés jouent ici un rôle de réducteurs pour les NOx. Or, en mélange pauvre, la combustion est plus complète et ces espèces sont quasi absentes des gaz d'échappement. De plus, l'excès d'air génère une forte concentration en O₂ dans les gaz : cet oxygène agit alors comme oxydant préférentiel, entrant en compétition directe avec les NOx pour réagir avec le CO résiduel. Le CO est donc consommé avant de pouvoir réduire les NOx, ce qui bloque la première réaction. Le catalyseur 3 voies n'est donc efficace qu'en mélange proche de la stœchiométrie, condition dans laquelle les concentrations en CO, hydrocarbures et NOx sont simultanément suffisantes pour que les trois réactions puissent avoir lieu.

Dans le cadre d'un moteur à combustion hydrogène, ce problème est encore plus marqué. En l'absence de CO et d'hydrocarbures, ces trois réactions disparaissent.

Dans le cas d'un moteur à hydrogène, seule cette réaction peut se produire :



Cette dernière ne peut se produire que dans un moteur à hydrogène. Or cette réaction ne peut avoir lieu qu'en présence d'une quantité suffisante de dihydrogène imbrûlé (H₂ slip) à l'échappement. Comme établi en section 3.2.1.2, le H₂ slip reste inférieur à 500 ppm pour λ compris entre 1,2 et 1,8, soit la fenêtre supposée de fonctionnement de notre moteur. Dans cette plage, la quantité de NOx produite est largement supérieure à celle du H₂ disponible pour les réduire : comme NO et H₂ ont le même coefficient stœchiométrique dans cette réaction, il faudrait une mole de H₂ par mole de NO pour une réaction totale, ce qui est loin d'être le cas. En mélange pauvre, s'ajoute à cela le problème de l'excès d'O₂ à l'échappement : l'oxygène étant un oxydant préférentiel pour H₂, il entre en compétition directe avec NO pour réagir avec le dihydrogène disponible, réduisant encore davantage la fraction de H₂ pouvant participer à la réduction des NOx.

Le catalyseur 3 voies n'est donc pas une solution viable dans notre configuration en mélange lean et combustion hydrogène. C'est pour pallier ces limites que le SCR et le piège à NOx ont été développés.

4.2.2. Le SCR (Selective Catalytic Reduction)

4.2.2.1. Compréhension du fonctionnement

À la différence du catalyseur 3 voies, dont l'action sur les NOx dépend de la présence de CO et d'hydrocarbures comme réducteurs, le SCR cible les NOx de manière sélective grâce à l'injection d'un agent réducteur externe. Structurellement, sa surface en nid d'abeille est recouverte non pas de métaux précieux, mais de métaux de transition catalytiques : le vanadium pour les générations les plus anciennes, ou des zéolithes pour les systèmes modernes. Ce sont ces matériaux qui confèrent au SCR sa sélectivité vis-à-vis des NOx, en favorisant les réactions de réduction même en présence d'un excès d'O₂.

L'agent réducteur utilisé dans les applications automobiles est l'urée, commercialisée sous le nom d'AdBlue (composition : (NH₂)₂CO). L'ammoniac pur (NH₃) serait techniquement possible et est d'ailleurs employé dans certains contextes industriels, mais il est toxique, difficile à stocker et à manipuler en toute sécurité dans un véhicule. L'urée est donc retenue ici comme agent réducteur de référence.

Les réactions se déroulant dans un SCR sont les suivantes :

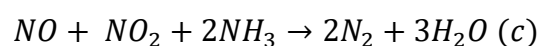
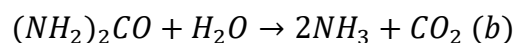
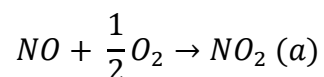


Figure 41. Réactions présentes dans un catalyseur SCR

La réaction (b) correspond à l'hydrolyse de l'urée, qui produit l'ammoniac servant de réducteur effectif. L'ammoniac ainsi généré réagit ensuite avec les NOx selon la réaction (c), en présence du NO₂ produit par l'oxydation partielle du NO en (a). On notera que la réaction (b) produit du CO₂, ce qui mérite d'être discuté dans notre contexte.

L'un des engagements centraux du projet HYCE est précisément l'absence d'émissions de CO₂, avantage intrinsèque de la combustion hydrogène. L'utilisation d'un SCR à base d'urée réintroduit donc une source de CO₂ à l'échappement. Il convient néanmoins de mettre cette contrepartie en perspective : comme établi en section 1.2, les NOx sont des polluants d'une dangerosité élevée à partir de concentrations de l'ordre du µg/m³, là où le CO₂ agit à l'échelle globale via l'accumulation de millions de tonnes. La stœchiométrie de la réaction impose une mole de CO₂ produite pour deux moles de NOx éliminées. Si

l'implantation d'un SCR était retenue, ce compromis devrait être explicitement quantifié et justifié dans la communication du projet.

Nous avons décidé de poursuivre nos recherches sur cette solution de réduction des émissions de NOx dans l'éventualité où celle-ci serait retenue.

4.2.2.2. Etude des paramètres de dimensionnement d'un SCR

Les résultats présentés dans cette section sont issus de l'étude "*Experimental investigation of NOx emissions and SCR optimization in hydrogen internal combustion engines under full-range operating conditions*", portant sur un HICE quatre cylindres à allumage commandé fonctionnant en lean-burn, équipé d'un SCR de type Cu-CHA (zéolithe cuivrée) avec de l'urée comme agent réducteur. Les paramètres étudiés sont la température du SCR, la vitesse spatiale et le ratio NH₃/NOx sur une large plage de charges et de rapports air/carburant. La configuration de cette étude est de type DI ; les tendances qualitatives restent néanmoins transposables à notre configuration PFI, bien que le débit volumique et la température d'échappement puissent différer.

Un premier paramètre clé est la vitesse spatiale, notée SV (de l'anglais *Space Velocity*, en h⁻¹), définie comme : $SV = \frac{Q}{V_c}$, où Q est le débit volumique des gaz d'échappement (en L/h) et V_c le volume du catalyseur (en L). La SV représente le nombre de fois par heure que le volume du catalyseur est traversé par les gaz : une SV de 50 000 h⁻¹ signifie que l'équivalent de 50 000 fois son volume le traverse chaque heure. Plus la SV est élevée, moins les gaz ont de temps de contact avec la surface catalytique.

Ce paramètre influe directement sur la capacité du NH₃ à être maintenu sur les parois de la structure en nid d'abeille, une grandeur appelée NH₃ specific storage (g/L), qui représente la quantité d'ammoniac stockée par unité de volume de catalyseur disponible pour réagir avec les NOx. À SV élevée, l'ammoniac tend à se faire souffler de la surface avant d'avoir pu s'y fixer. La température du catalyseur joue un rôle similaire : à température élevée, l'agitation thermique déstabilise les liaisons entre le NH₃ et la surface catalytique, réduisant d'autant le NH₃ specific storage. On constate donc une diminution de cette grandeur avec l'augmentation de la SV et de la température, comme l'illustre la figure ci-dessous.

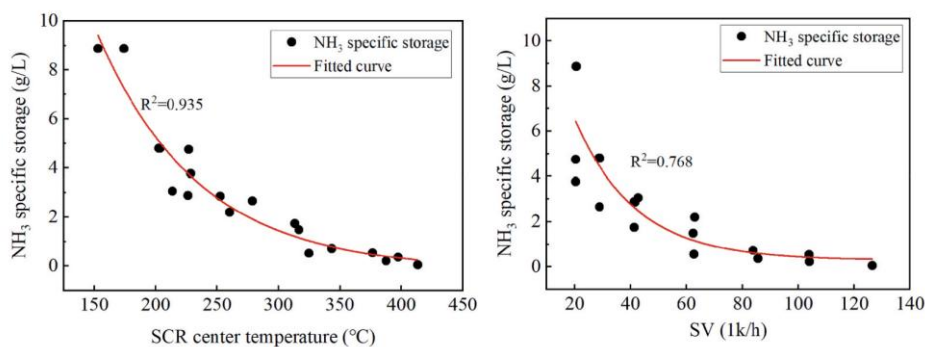


Figure 42. NH_3 specific storage en fonction de la SV et de la température

Une autre valeur importante est le rapport alpha ($\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}_x$), analogue du lambda mais appliqué à l'agent réducteur et aux NO_x . Si $\alpha = 1$, les deux sont au rapport stœchiométrique. Plus alpha augmente, plus il y a de NH_3 disponible par rapport aux NO_x , et plus leur élimination est efficiente : chaque molécule de NO_x a davantage de chances de rencontrer une molécule de NH_3 pour réagir.

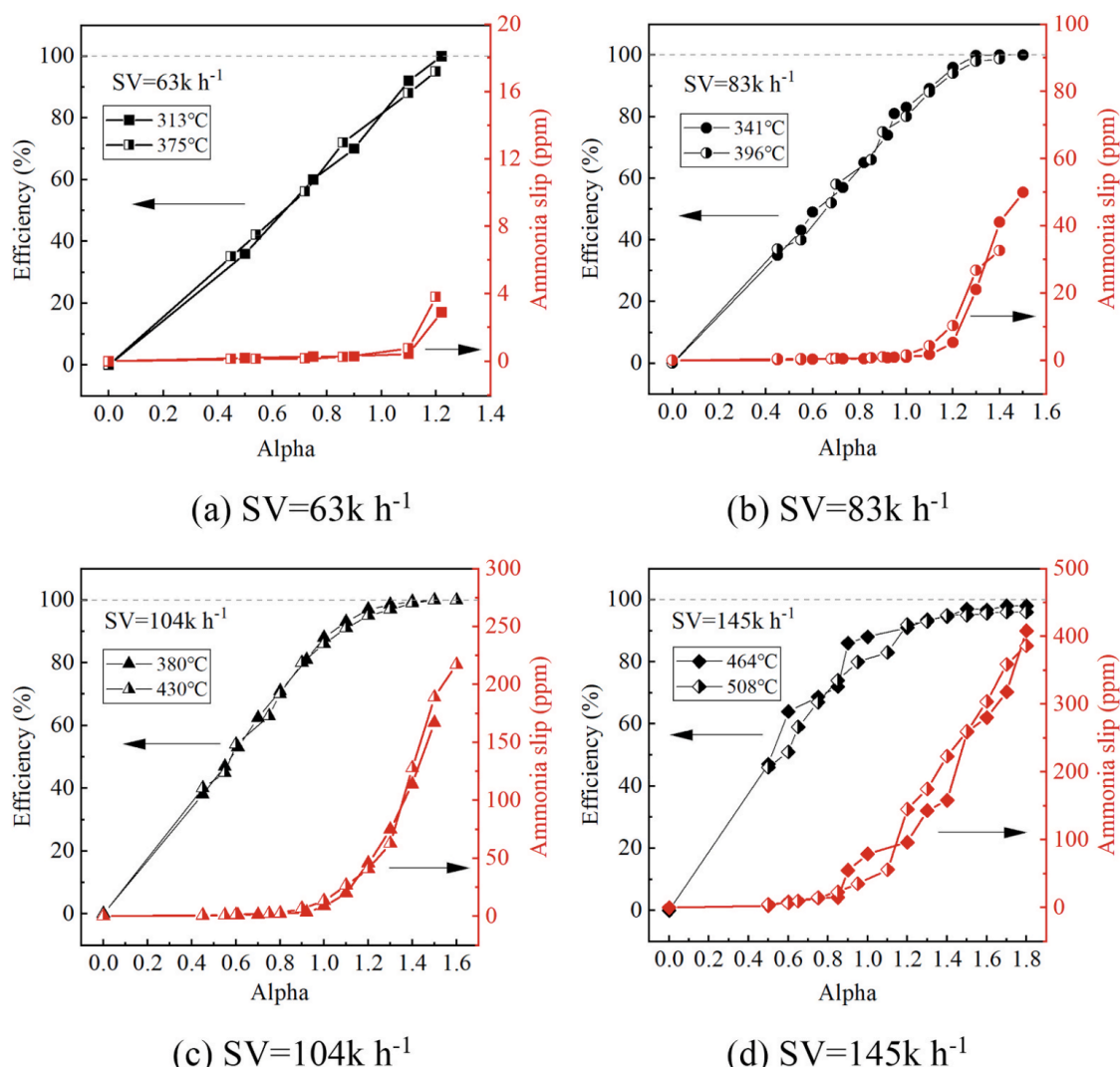


Figure 43. Graphique représentant le taux de conversion des NO_x et ammonia slip en fonction d'alpha, pour quatre valeurs de SV (63k, 83k, 104k et 145k h^{-1})

Cette figure illustre ce comportement. On y observe que plus α augmente, plus le taux de conversion des NOx croît. L'étude montre qu'à $SV = 63 \text{ k h}^{-1}$, un α de 1,2 suffit pour atteindre 99,9 % de conversion. Cependant, à partir d'un certain α seuil, l'ammoniac en excès n'est plus fixé par la surface et se retrouve rejeté à l'échappement, phénomène appelé ammonia slip. Ce seuil diminue à mesure que la SV augmente : à $SV = 104 \text{ k h}^{-1}$, le slip apparaît dès $\alpha = 1,0$ et la conversion se limite à 85 %; à $SV = 145 \text{ k h}^{-1}$, le slip commence dès $\alpha = 0,6$ avec une conversion plafonnée à 60 %. L'explication est directe: à SV élevée, le NH_3 specific storage est réduit, le catalyseur stocke moins d'ammoniac, et le surplus commence à fuir à des dosages plus faibles.

Or, comme évoqué en section 1.2, l'ammoniac est un gaz irritant reconnu aux effets néfastes sur la santé respiratoire et sur les écosystèmes : il s'agit donc d'un polluant autant à éviter que les NOx eux-mêmes. Le contrôle de l' α est donc un enjeu de dimensionnement critique, au même titre que la SV.

Le débit volumique des gaz d'échappement et leur température sont ainsi les paramètres d'entrée essentiels pour dimensionner un SCR adapté à notre configuration, et constituent des données à extraire en priorité des simulations.

4.2.3. Les pièges à NOx

Le piège à NOx est une autre option pour pallier le manque de performance du catalyseur en mélange pauvre. Il est constitué des mêmes métaux qu'un catalyseur 3 voies, avec les mêmes rôles (platine, rhodium et palladium). Cependant, en plus de cela, on retrouve également des espèces qui jouent le rôle de réservoir. Parmi elles, on retrouve essentiellement le baryum.

Le piège à NOx fonctionne en deux étapes : une en régime pauvre et l'autre en régime riche. Lors du fonctionnement du moteur en régime pauvre, les NOx se lient à la surface du baryum pour former du nitrate de baryum. Ils ne peuvent cependant pas être réduits en gaz moins nocifs, pour les mêmes raisons que celles observées sur le catalyseur 3 voies dans ce même régime de fonctionnement. Les NOx s'accumulent donc dans le piège à NOx jusqu'à saturation, ce qui représente un délai de 30 secondes à 2 minutes.

Une fois le piège saturé, le moteur passe en régime riche, ce qui permet aux gaz d'échappement de devenir un milieu réducteur par la présence de CO et d'hydrocarbures, ou de H_2 dans un moteur hydrogène. Le nitrate de baryum peut alors se réduire au contact du dihydrogène, principalement via le rhodium. Cette phase de régénération dure entre 1 et 5 secondes.

Ce système n'a que peu de sens sur une voiture à vocation circuit, car ce changement de régime de fonctionnement entraîne une conséquence directe sur la performance du véhicule. De plus, forcer un fonctionnement en mélange riche dans un HICE est particulièrement problématique : comme établi en section 3.2.1.2, descendre sous $\lambda =$

1,1 en PFI expose directement au risque de backfire, ce qui rend cette phase de régénération difficilement compatible avec notre configuration.

Une seconde possibilité pour effectuer la réduction consiste à injecter du carburant directement dans le piège à NOx. Ce procédé est cependant peu fonctionnel dans un moteur à combustion hydrogène. En effet, ce type de moteur fonctionne dans des mélanges très pauvres, entraînant une forte présence de dioxygène à l'échappement. Or l'oxygène est un oxydant préférentiel pour le dihydrogène : il entrerait donc en compétition directe avec les NOx pour réagir avec le H₂ injecté. Il faudrait ainsi injecter des quantités importantes de dihydrogène pour avoir un impact réel sur les NOx, ce qui n'est pas pertinent.

En conclusion, le piège à NOx présente deux obstacles majeurs dans notre configuration : l'incompatibilité de son cycle de régénération avec les exigences de performance du circuit, et la difficulté structurelle à générer un milieu réducteur suffisant en combustion H₂ lean. Le SCR constitue donc la seule option de post-combustion pertinente à envisager, et son dimensionnement est estimé entre 500 et 1 500 euros selon les modèles.

4.2.4. Synthèse et positionnement pour le projet HYCE

Parmi les trois systèmes étudiés, seul le SCR se révèle compatible avec notre configuration : le catalyseur 3 voies est structurellement inadapté à la combustion H₂ lean, et le piège à NOx est incompatible avec les exigences de performance d'un véhicule de circuit. Le SCR représente donc la solution de post-combustion la plus pertinente dans l'hypothèse où une réduction complémentaire des NOx serait jugée nécessaire après optimisation des paramètres moteur.

Son implantation reste néanmoins un choix à peser soigneusement. D'un point de vue performance, le SCR s'intègre passivement dans la ligne d'échappement et n'interfère pas avec le fonctionnement moteur, contrairement au piège à NOx. D'un point de vue économique, son coût est estimé entre 500 et 1 500 euros selon les modèles, ce qui reste raisonnable à l'échelle du projet. D'un point de vue communication en revanche, son utilisation réintroduit du CO₂ à l'échappement via l'hydrolyse de l'urée, ce qui fragilise directement l'argument central du projet HYCE : zéro émission carbone. Ce point devra être assumé et quantifié explicitement si le SCR est retenu, au risque sinon d'affaiblir la crédibilité technique du projet.

En définitive, la post-combustion ne doit être envisagée que comme un filet de sécurité complémentaire, non comme une stratégie principale. La priorité reste l'optimisation des paramètres moteur (λ , spark angle, pression de suralimentation) pour minimiser les NOx à la source, ce que les simulations de la partie suivante permettront de quantifier.

Bibliographie

Ansys. (s.d.). Hydrogen and ammonia mechanisms. *Ansys Help*.

https://ansyshelp.ansys.com/public/account/secured?returnurl=/Views/Secured/corp/v261/en/mod_fuel_gs/mflgs_sec_h2_mech.html

Duan, J., Liu, F., Yang, Z., Sun, B., Chen, W., et Wang, L. (2017). Study on the NOx emissions mechanism of an HICE under high load. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(34), 22027–22035. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.054>

Fumey, B., Buetler, T., et Vogt, U. F. (2018). Ultra-low NOx emissions from catalytic hydrogen combustion. *Applied Energy*, 213, 334–342.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.042>

Heffel, J. W. (2003). NOx emission and performance data for a hydrogen fueled internal combustion engine at 1500rpm using exhaust gas recirculation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(8), 901–908. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00157-X)

Huang, Z., Wang, L., Wang, L., Chen, W., et Li, Y. (2023). Experimental study on the impact of hydrogen injection strategy on combustion performance in internal combustion engines. *ACS Omega*, 8(42), 39427–39436.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05104>

Klippenstein, S. J., Harding, L. B., Glarborg, P., & Miller, J. A. (2011). The role of NNH in NO formation and control. *Combustion and Flame*, 158(4), 774–789.

<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.013>

Lee, S. J., Yun, J. G., Lee, H. M., Kim, J. Y., Yun, J. H., et Hong, J. G. (2021). Dependence of N2O/NO decomposition and formation on temperature and residence time in thermal reactor. *Energies*, 14(4), 1153. <https://doi.org/10.3390/en14041153>

Luo, Q., Hu, J., Sun, B., Liu, F., Wang, X., Li, C., et Bao, L. (2019). Experimental investigation of combustion characteristics and NOx emission of a turbocharged hydrogen internal combustion engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5573–5584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.184>

Luo, Q., et Sun, B. (2019). Effect of equivalence ratios on the power, combustion stability and NOx controlling strategy for the turbocharged hydrogen engine at low engine speeds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25790–25801.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.024>

Park, S.-H., et Lee, C.-E. (2008). Effects of heat loss on NO_x emission in the postflame region of premixed CH₄-air combustion. *Energy & Fuels*, 22(2), 1403–1409.

<https://doi.org/10.1021/ef700604f>

Purohit, A. L., Nalbandyan, A., Malte, P. C., et Novosselov, I. V. (2021). NNH mechanism in low-NO_x hydrogen combustion: Experimental and numerical analysis of formation pathways. *Fuel*, 292, 120186. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120186>

Shchepakina, E. A., Zubrilin, I. A., Kuznetsov, A. Y., Tsapenkov, K. D., Antonov, D. V., Strizhak, P. A., Yakushkin, D. V., Ulitchev, A. G., Dolinskiy, V. A., et Hernandez Morales, M. (2023). Physical and chemical features of hydrogen combustion and their influence on the characteristics of gas turbine combustion chambers. *Applied Sciences*, 13(6), 3754. <https://doi.org/10.3390/app13063754>

Turns, S. R. (2012). *An introduction to combustion : concepts and applications* (3e éd.). McGraw-Hill.

Verhelst, S., et Wallner, T. (2009). Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(6), 490–527.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>

Wu, G., Chen, H., Li, Y., Gao, H., Sun, F., Du, J., et Li, Y. (2025). Experimental investigation of NO_x emissions and SCR optimization in hydrogen internal combustion engines under full-range operating conditions. *Journal of the Energy Institute*, 123, 102232. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102232>

A Comprehensive Experimental Investigation of NO_x Emission Characteristics in Hydrogen Engine Using an Ultra-Fast Crank Domain Measurement. *Energies*, MDPI, 2024. <https://doi.org/10.3390/en17164141>

Hydrogen-fueled PFI SI engine investigation for near-zero NO_x emissions in de-throttled and supercharged ultra-lean burn conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.396>

Table des figures

Figure 1. Composition de l'air dans l'atmosphère	5
Figure 2. Représentation moléculaire des NOx.....	5
Figure 3. Proportion des routes de formation en fonction de la température pendant la combustion de CH ₄ (modèle simplifié à 4% de CH ₄ , 10% de O ₂ , reste de N ₂)	7
Figure 4. Equation de réaction présentes dans le mécanisme de Zeldovich.....	8
Figure 5. Vitesse de formation de monoxyde d'azote dans le mécanisme de Zeldovich ..	9
Figure 6. Réactions d'initiation du mécanisme de Fenimore.....	10
Figure 7. Réactions intermédiaires du mécanisme de Fenimore	10
Figure 8. Chaîne simplifiée de formation de NO par Prompt NO Route.....	11
Figure 9. Vitesse de formation de monoxyde d'azote dans le mécanisme de Fenimore	11
Figure 10. Equation de réaction présentes dans le mécanisme N ₂ O route	11
Figure 11. Vitesse de formation de monoxyde et dioxyde d'azote dans le mécanisme N ₂ O route	12
Figure 12. Loi d'Arrhenius, avec k constante de vitesse dépendant de la molécule, A facteur pré-exponentiel positif, E _a l'énergie d'activation.....	12
Figure 13. . Formule du rapport d'équivalence de richesse d'un mélange.....	14
Figure 14. Définition de lambda et lien avec rapport d'équivalence.....	15
Figure 15. Définition de la vitesse laminaire de flamme avec α diffusivité thermique du mélange, k _{réaction} la constante de vitesse de la loi d'Arrhenius	15
Figure 16. Mise en évidence de l'influence de phi sur la vitesse de la flamme	16
Figure 17. Définition du temps de résidence global en fonction du volume du cylindre et du débit volumique des gaz	17
Figure 18. Définition du temps de résidence local en fonction de L, la longueur de la zone et U, v(x) la vitesse de flamme des gaz	17
Figure 19. Lien entre temps de résidence et formation des NOx sous différentes richesses de mélange	17
Figure 20. Représentation en CFD (à gauche de chacune) et expérimentale (à droite de chacune) des concentration d'O ₂ , d'OH, de NH et de NO sur une flamme de MCI.....	18
Figure 21. Concentration des espèces en jeu lors de la combustion de carburant dans un MCI en fonction d'une distance axiale en mètre de la flamme où a) $\phi=0.8$, b) $\phi=1.0$, c) $\phi=3.0$, d) $\phi=6.0$, e) $\phi=9.0$ pour celles en couleurs	19
Figure 22. Graphique de formation de NO en fonction de la distance axiale dans la flamme dans le mécanisme de Zeldovich	20
Figure 23. Table de propriétés de l'hydrogène et d'hydrocarbures à 300K (1atm) pour tous sauf la S_L à 360K.....	22
Figure 24. Graphique des émissions de NOx en fonction de la température de flamme pour des mélanges méthane/hydrogène.....	22

Figure 25. Plage d'inflammabilité de carburants à conditions atmosphériques (1atm)	23
Figure 26. Variation de la flammabilité de l'hydrogène et ses limites par la température	23
Figure 27. Graphique montrant le lien entre les émissions de NOx et le rapport d'équivalence ϕ et λ spécifiques à l'hydrogène	24
Figure 28. Graphique représentant la production de NOx (ppm) en fonction du rapport d'équivalence.....	25
Figure 29. Le maximum de température de combustion en concentration d'oxygène en fonction de λ dans les mêmes conditions moteur.....	26
Figure 30. Définition de l'IMEP.....	27
Figure 31. Définition de COV(IMEP)	27
Figure 32. Définition de l'ITE.....	27
Figure 33. H2 slip à l'échappement et rendement thermique (ITE) pour l'essence et l'hydrogène en fonction de lambda	28
Figure 34. Concentration de NOx en fonction de l'avance à l'allumage sur 3 niveaux de charge (BMEP) à 2500 rpm	30
Figure 35. Equations de réactions de NNH pathway.....	32
Figure 36. Définition du taux d'EGR	35
Figure 37. Définition du BTE	37
Figure 38. Définition taux de MAT	39
Figure 39. Structure en nid d'abeille d'un catalyseur	42
Figure 40. Réactions traitées par le catalyseur 3 voies	43
Figure 41. Réactions présentes dans un catalyseur SCR	44
Figure 42. NH ₃ specific storage en fonction de la SV et de la température	46
Figure 43. Graphique représentant le taux de conversion des NOx et ammonia slip en fonction d'alpha, pour quatre valeurs de SV (63k, 83k, 104k et 145k h ⁻¹)	46