

1^{ERE} PARTIE

GAZ D'ECHAPPEMENT ET CATALYSE D'OXYDATION DIESEL

I. Introduction :

L'étude de la dépollution des moteurs à combustion interne a connu un formidable essor depuis deux à trois décennies. Les travaux entrepris ont permis la mise au point de systèmes de dépollution efficaces, essentiellement catalytiques. Les constructeurs automobiles ont, en parallèle, considérablement optimisé le fonctionnement des moteurs en termes de combustion, consommation de carburant et émission de polluants. Tous ces efforts ont été menés en collaboration avec l'industrie pétrolière qui a modifié notablement ses capacités et procédés de raffinage afin de produire des carburants plus « propres » et plus adaptés aux besoins des motoristes.

Le rôle joué par les instances réglementaires (gouvernements, Communauté Européenne, etc.) a été et continue à être fondamental par le biais de mesures réglementaires et de normes d'émissions de polluants régulièrement sévères.

Le développement du pot catalytique, l'amélioration des connaissances sur la cinétique et les mécanismes d'élimination des polluants ont permis jusqu'à aujourd'hui le respect des normes de pollution par les moteurs à allumage commandé et depuis peu par les moteurs Diesel. Néanmoins comme on le verra dans ce chapitre, il existe de grosses différences entre les émissions du moteur à allumage commandé. Celles-ci tiennent autant au fonctionnement même de ces moteurs qu'à la nature du carburant nécessaire à leur bon fonctionnement, essence ou gazole. La très grande complexité de la formulation du gazole, dont la résolution analytique, aujourd'hui encore, est loin d'être achevée a été sans aucun doute un sérieux frein au développement d'études poussées sur le comportement catalytique.

Le travail mené dans le cadre de ce mémoire est étroitement lié à l'ensemble de ces considérations puisqu'il peut trouver des applications dans le champ de la catalyse d'oxydation Diesel. Il concerne les hydrocarbures lourds que l'on rencontre dans le gaz d'échappement Diesel et leur comportement catalytique en conditions d'oxydation proches de celles rencontrées avec un gaz réel.

Il s'avère que très peu d'études de réactivité de ces hydrocarbures ont été entreprises alors que les hydrocarbures plus légers rencontrés dans un moteur à essence ont fait l'objet d'un plus grand nombre d'études, souvent exhaustives. Dans cette partie bibliographique il nous a semblé opportun d'effectuer quelques rappels sur les caractéristiques physico-chimiques des gaz d'échappement Diesel. Dans un second temps, nous ferons état des connaissances actuelles sur la catalyse d'oxydation appliquée aux échappements Diesel afin d'en montrer brièvement la complexité et les contraintes et les enjeux.

II. Caractéristiques des gaz d'échappement Diesel :

II.A. Formation et évolution des polluants présents dans les gaz Diesel :

II.A.1. Rappels sur le moteur Diesel [1] :

La spécificité du gaz d'échappement d'un moteur Diesel par rapport à celui d'un moteur à allumage commandé est très fortement liée :

- à la nature physico-chimique du gazole.
- au mode de fonctionnement du moteur Diesel.

Ainsi, dans un moteur à allumage commandé conventionnel, la montée du piston comprime un mélange essence/air dont la composition est très voisine de la stoechiométrie de combustion. Celle-ci est déclenchée en fin de compression par l'étincelle de la bougie.

Dans le moteur Diesel, seul l'air est comprimé et le gazole n'est injecté qu'en toute fin de compression. Le rapport gazole/air reste globalement très inférieur à la stoechiométrie. L'échauffement produit par la compression permet l'auto-inflammation du gazole après un certain délai dans la chambre de combustion. La combustion démarre très vivement puis se poursuit de façon moins intense jusqu'à la fin de l'injection.

La vivacité de début de combustion peut être atténuée par l'intermédiaire d'une préchambre de combustion. On parle alors de moteur Diesel à injection indirecte. Pour des problèmes d'agrément de conduite, ce type de moteur s'est fortement répandu parmi les petits moteurs Diesel automobiles. Il possède l'avantage d'être, à cylindrée égale, moins polluant qu'un moteur équivalent à injection directe. Cependant il est plus consommateur en carburant (20 à 30%). Le tableau 1 permet de comparer les caractéristiques de fonctionnement du moteur à essence à celle du moteur Diesel.

Tableau 1 : Principales différences entre moteur Diesel et moteur à essence d'après [1-2]

	Moteur Diesel	Moteur à essence
Carburant	gazole	essence
Taux de compression	16-24	7-10
Pression maxi (bar)	80-170	45-80
Allumage	spontané	commandé
Plage de richesse	0,2-0,85	0,8-1,2
Température maxi de l'échappement	750 °C (650 avec turbo)	1000 °C (850 avec turbo)

II.A.2 Formation et évolution des polluants [24-36] :

Les émissions d'hydrocarbures et de CO par les moteurs Diesel tirent leur origine d'hétérogénéités au sein du mélange air-gazole dans la chambre de combustion. La stoechiométrie des réactions de combustion peut localement ne pas être respectée et il existe alors, au sein de la chambre, des zones localisées contenant, soit un mélange "pauvre" c.-à-d. stoechiométriquement excédentaire en oxygène (cas le plus fréquent), soit un mélange "riche" appauvri en oxygène. Ces zones "riches" sont génératrices d'imbrûlés de combustion (CO, hydrocarbures, carbone particulaire) en *très faibles quantités* mais composés de plusieurs centaines de molécules hydrocarbonées.

Par ailleurs, le craquage thermique des molécules lourdes contenues dans le gazole mène à la formation d'une quantité, faible, d'hydrocarbures très courts (méthane, éthane, éthylène, acétylène, etc.) qui ne sont pas oxydés en totalité dans la chambre de combustion et sont donc présents dans le gaz d'échappement bien qu'absents du carburant de départ.

Un phénomène de **trempe** de la combustion aux parois du cylindre peut également être responsable d'émissions d'hydrocarbures. Enfin, une petite partie du lubrifiant peut se vaporiser et passer dans le gaz d'échappement (voir Andrews *et al.* [7]).

Une des *spécificités* majeures du moteur Diesel est d'émettre des particules solides -ou suies-, voir figure 5. Leur toxicité chez l'animal est aujourd'hui reconnue et suscite de façon rémanente beaucoup de controverses depuis quelques années. Leur composition est assez complexe et fait intervenir du carbone de type graphitique, des hydrocarbures, de l'eau, des sulfates et des métaux. Dans la suite nous ne ferons référence qu'à la partie carbonée ou hydrocarbonée adsorbée puisque ce sont uniquement sur ces types de composés que peut agir le pot catalytique d'oxydation pour réduire la masse de particules émises à l'échappement.

Les autres polluants présents à l'échappement Diesel sont les oxydes de soufre et d'azote : SO₂ et NO_x. Ce dernier terme désigne généralement les oxydes NO et NO₂. L'origine du SO₂ est la combustion des molécules soufrées du gazole et de l'huile de lubrification. L'abaissement des teneurs en S du gazole à 500 ppm poids, en Europe, au 01/10/96, a permis d'abaisser fortement le niveau des émissions de dioxyde de soufre des automobiles bien qu'elles ne soient pas réglementées, le législateur ayant ainsi opté plutôt par un contrôle des émissions à la source. Il est important de noter qu'une part importante du soufre total émis par le moteur Diesel se retrouve sous forme de sulfates adsorbés sur les particules (voir figure 5)

Les oxydes d'azote tirent leur origine des températures localement très élevées dans la chambre de combustion qui sont favorables à l'oxydation de l'azote moléculaire de l'air. Leur niveau d'émission est de plus en plus sévèrement réglementé.

La figure 1 regroupe les composés émis par un moteur Diesel de véhicule léger [3-23] ainsi que leurs niveaux d'émissions extrêmes.

Il est très intéressant de remarquer que l'on retrouve une quantité d'hydrocarbures adsorbés sur les particules *du même ordre de grandeur* que celle présente sous forme gazeuse. La détermination de la quantité des hydrocarbures adsorbés sur les particules se fait par analyse de la fraction organique soluble des particules (ou SOF pour Soluble Organic Fraction). Elle correspond aux composés hydrocarbonés présents dans une particule piégée sur un filtre à **52°C** selon une procédure normalisée.

La détermination de la quantité d'hydrocarbures gazeux se fait par analyse du gaz d'échappement à une température de 180°C par détecteur à ionisation de flamme (FID).

Ceci peut poser un problème de quantification dans la mesure où certains des hydrocarbures comptabilisés par le détecteur FID sont également comptés dans la SOF. En effet, lors du refroidissement du gaz d'échappement à la température de 52°C, une partie des hydrocarbures lourds volatils à 180°C se condensent sur les particules. On reviendra sur ce phénomène dans la suite.

L'analyse de la SOF ne rend donc pas strictement compte de la composition réelle de la particule dans le gaz d'échappement « chaud ». En revanche, elle permet d'avoir une très bonne approche quantitative des hydrocarbures totaux contenus dans le gaz d'échappement.

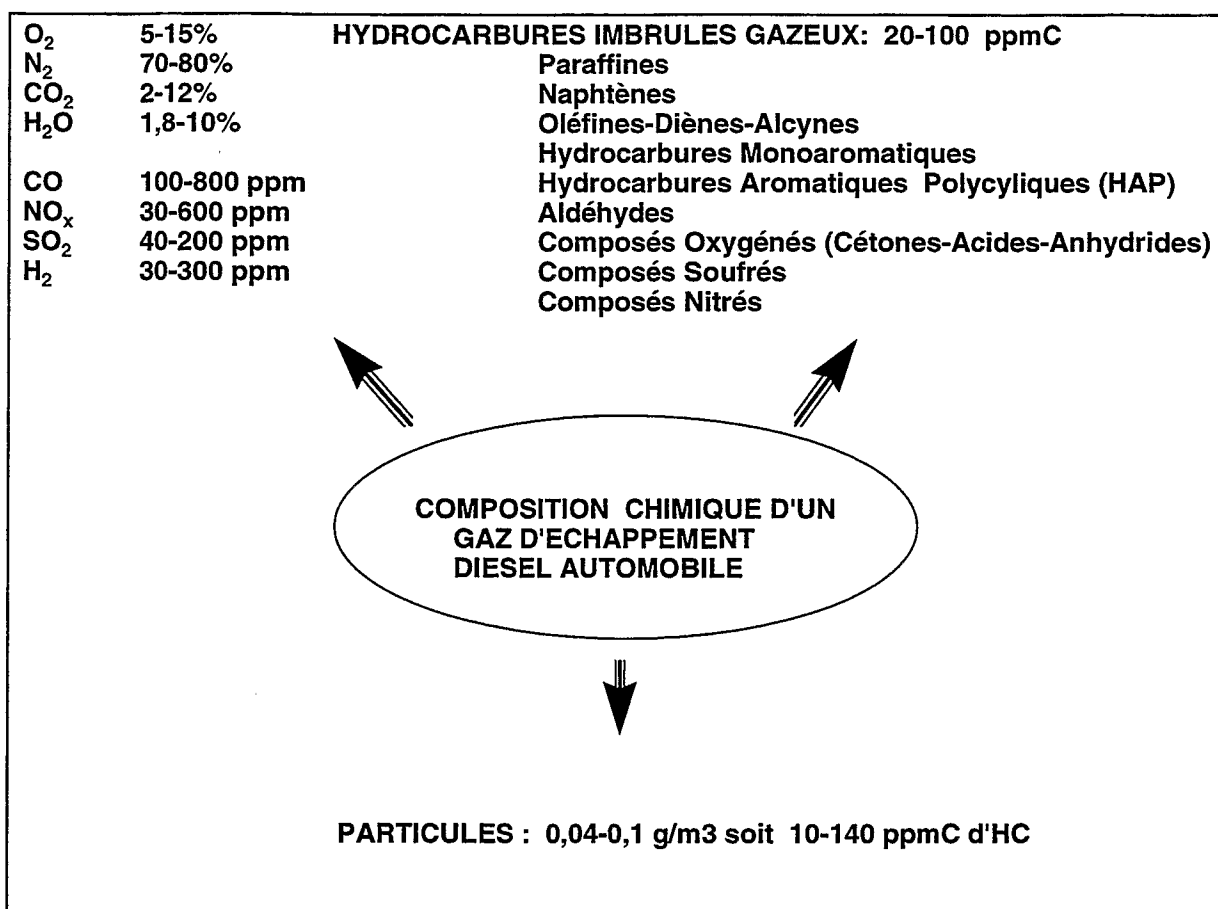


Figure 1: Composition chimique type d'un gaz d'échappement Diesel d'un véhicule léger (teneurs exprimées en volume, ppmC correspond à ppm équivalent méthane ou C1)

Il apparaît nécessaire de préciser cependant la nature chimique des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement Diesel et d'indiquer une estimation de leur concentration étant entendu qu'il existe une infinité de compositions chimiques d'un gaz Diesel donné. Cette composition dépend essentiellement de la nature du gazole et du mode de fonctionnement du moteur. La figure 2 donne un aperçu non exhaustif de la nature complexe des hydrocarbures composant un gaz d'échappement Diesel.

On constatera également que pour la grande majorité des hydrocarbures seules des données qualitatives sont reportées.

Une notion très importante à prendre en compte est l'évolution, indépendamment de la présence d'un pot catalytique, de la composition chimique du gaz d'échappement entre la chambre de combustion où il est formé et la sortie du pot d'échappement où il est rejeté dans l'air.

En effet, une fois formé dans la chambre de combustion, le gaz de combustion subit deux types d'évolution. La première est une post-oxydation des hydrocarbures imbrûlés par l'oxygène présent en excès qui se poursuit essentiellement dans les premiers centimètres (dans le cas du moteur Diesel) de la ligne d'échappement là où le gaz est le plus chaud. Le deuxième type d'évolution est lié à la décroissance progressive de la température du gaz d'échappement tout au long

de son parcours au sein de la ligne d'échappement. Cette diminution de température est de l'ordre de quelques dizaines de °C/m pour un moteur Diesel (voir figure 3).

Ainsi, on peut penser que, si, au sein de la chambre de combustion, les composés du gaz de combustion se trouvent à l'état complètement gazeux (à l'exclusion du carbone particulaire formé), on peut assister, dès que ce gaz arrive au voisinage du collecteur d'échappement, à une condensation des hydrocarbures les plus lourds sous forme de fines gouttelettes liquides. Un peu plus loin dans la ligne d'échappement, des hydrocarbures moins lourds peuvent à leur tour subir ce phénomène et ainsi de suite jusqu'à l'extrémité de la ligne d'échappement (ou au niveau de l'entrée du pot catalytique s'il existe). Parallèlement, l'existence dans le gaz, d'un grand nombre de particules carbonées microscopiques de très haute surface spécifique (500-800 m²/g) et de très petite taille (0,01 à 0,08 µm), permet également à ces hydrocarbures lourds de se condenser directement sur ces particules (voir figure 5).

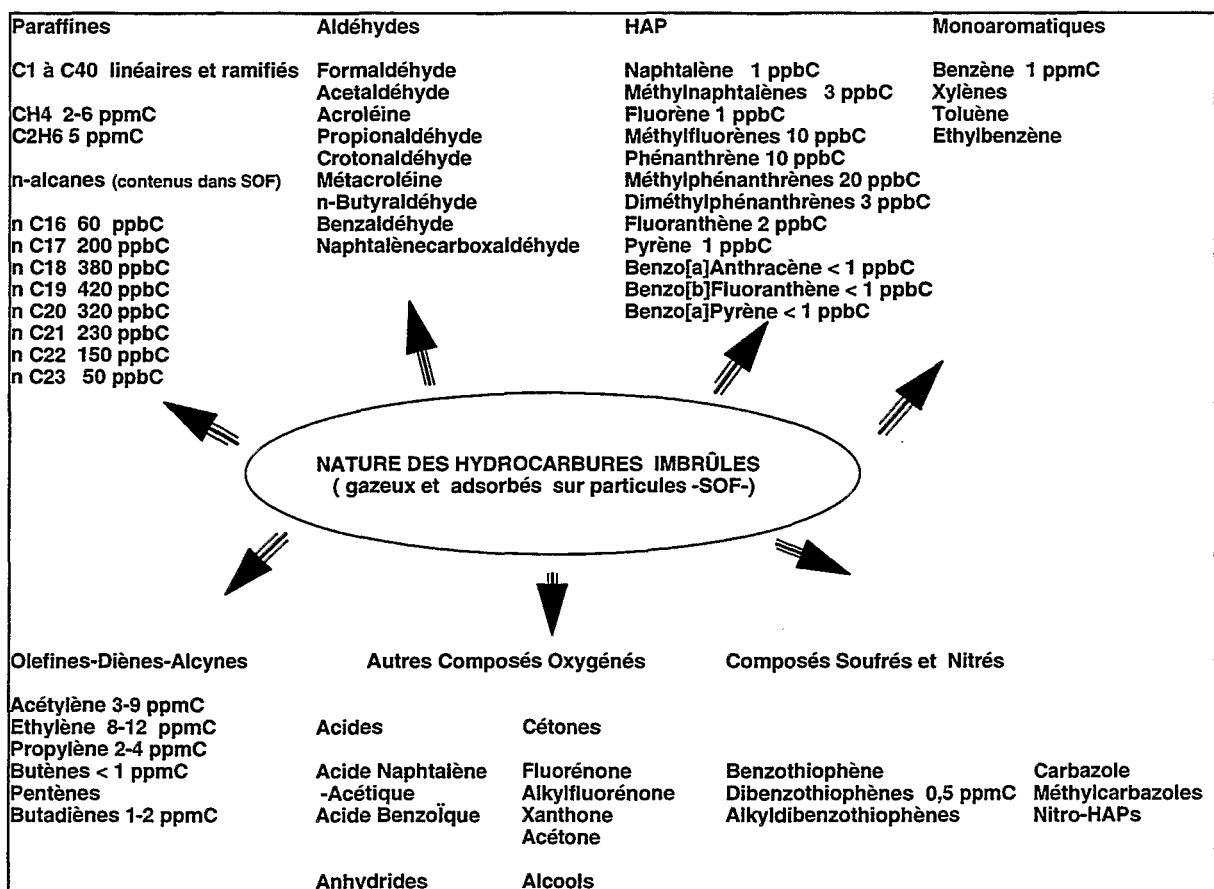


Figure 2 : Nature chimique des hydrocarbures gazeux et adsorbés présents à l'échappement Diesel (teneurs en exprimées en volume).

La figure 3 présente le profil de température moyen d'un gaz Diesel le long de la ligne d'échappement. Elle est obtenue par extrapolation de données de cartographie moteur. Les plus hautes températures (> 650 °C) atteintes correspondent à un moteur développant une puissance de

30 à 50 kW alors que les températures les plus basses (< 100 °C) correspondent à un moteur développant moins de 5 kW. En conditions normales de fonctionnement on peut estimer que la température du gaz est comprise entre 200 et 600°C (zone hachurée).

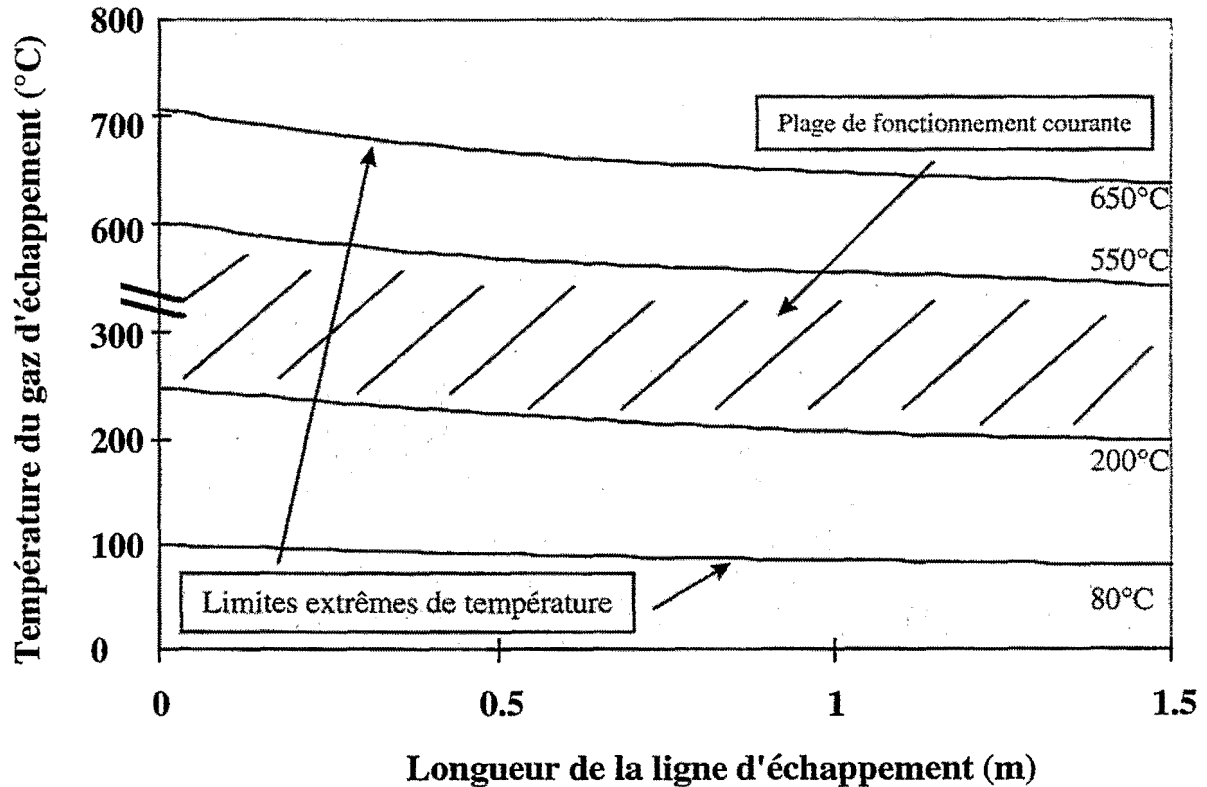


Figure 3 : Profils des température extrêmes d'un gaz d'échappement Diesel de véhicule léger en fonction de la longueur de la ligne d'échappement.

A partir des figures 2 et 3, il est possible de se faire une idée de la nature physique des hydrocarbures (solide-liquide-gazeuse) présents dans le gaz d'échappement. En effet connaissant les points de fusion et d'ébullition de certains des hydrocarbures mentionnés dans la figure 2 et en utilisant l'équation d'Antoine qui relie le logarithme de la pression partielle de l'hydrocarbure à la température ($\log P = a - b/(T+c)$, T étant la température, P la pression de vapeur et a, b, c des constantes caractéristiques de la substance, dans une gamme de température donnée), il est possible d'estimer l'état physique majoritaire ou le plus probable sous lequel se trouve un hydrocarbure en tout point de la ligne d'échappement.

Sur la figure 4 sont indiquées différentes zones de températures numérotées de 1 à 9 qui correspondent chacune à un état physique des composés du gaz d'échappement différent.

En appliquant la loi d'Antoine (les coefficients caractéristiques de chaque hydrocarbure sont obtenus à partir des deux sources suivantes : Boublik T., Fried V. et Hala E. in « The vapour pressure of pure substances », 1984, Amsterdam, Elsevier et Stephenson R.M. and Malanowski S. in « Handbook of the thermodynamics of organic compounds », 1987, New York, Elsevier) on a

déterminé l'état physique majoritaire, dans chacune de ces zones, de différents hydrocarbures représentatifs d'un gaz Diesel tels que les n-alcanes de 10 à 18 atomes de carbone (appelés n-C₁₀ à n-C₁₈ par la suite) et les composés polycycliques suivants : décaline, tétraline, naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène. On fait l'hypothèse que l'on est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'on applique la loi d'Antoine et l'on ne tient pas compte de l'adsorption éventuelle d'une partie des hydrocarbures sur les particules présentes dans le gaz. Un hydrocarbure est considéré comme étant gazeux si sa tension de vapeur est au moins égale à la moitié de la pression atmosphérique standard.

Zones 1, 2 et 3 : la température est toujours supérieure ou égale à 550°C, l'ensemble de ces hydrocarbures est gazeux.

Zone 4 : la température est de 350°C, les n-alcanes sont gazeux, les composés polycycliques sont gazeux, mais les plus lourds, pyrène et fluoranthène commencent à former des gouttelettes de liquide.

Zone 5 : la température est de 300°C, les n-alcanes sont gazeux, le pyrène et le fluoranthène sont majoritairement liquides, le phénanthrène commence à former des gouttelettes de liquide, les autres composés polycycliques sont gazeux.

Zone 6 : la température est de 250°C, les n-alcanes n-C₁₀ à n-C₁₄ sont gazeux, n-C₁₅ et n-C₁₆ commencent à former des gouttelettes, n-C₁₇ et n-C₁₈ sont majoritairement liquides. Le pyrène, le fluoranthène et le phénanthrène sont majoritairement liquides, l'acénaphthène commence à former des gouttelettes de liquide, les autres composés sont gazeux.

Zone 7 : la température est de 200°C, les n-alcanes de n-C₁₀ à n-C₁₁ sont gazeux, n-C₁₂ et n-C₁₃ commencent à former des gouttelettes de liquide, les alcanes plus lourds sont majoritairement liquides. La décaline est gazeuse. Le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et la tétraline commencent à former des gouttelettes, les autres composés polycycliques sont majoritairement liquides.

Zone 8 : la température est de 100°C, les n-alcanes sont très majoritairement liquides, les composés polycycliques sont également liquides. Le pyrène pourrait commencer à cristalliser si l'on était à l'équilibre (Pf = 150°C), ainsi que le fluorène (Pf = 115°C), et le fluoranthène (Pf = 108°C).

Zone 9 : la température est de 80°C, tous les alcanes sont liquides, les composés polycycliques à l'exception de la tétraline, de la décaline et du 1-méthyl-naphthalène sont à une température inférieure ou égale à leur point de fusion.

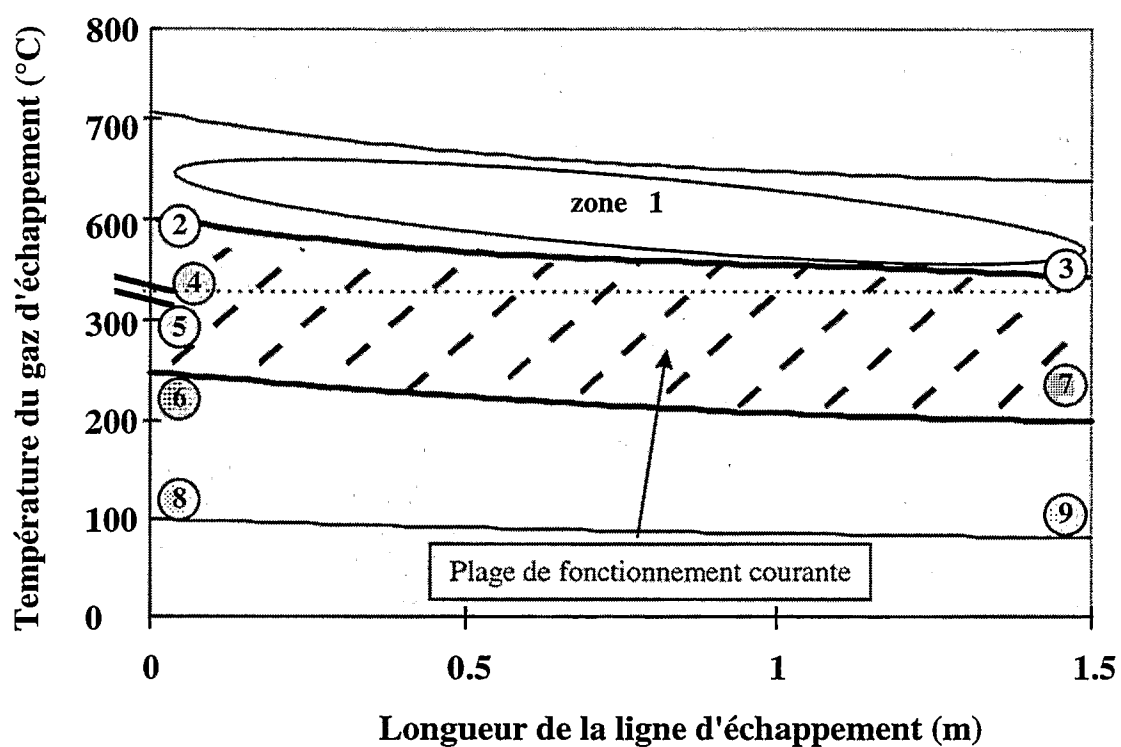


Figure 4 : Domaines de températures représentatifs d'un gaz d'échappement Diesel.

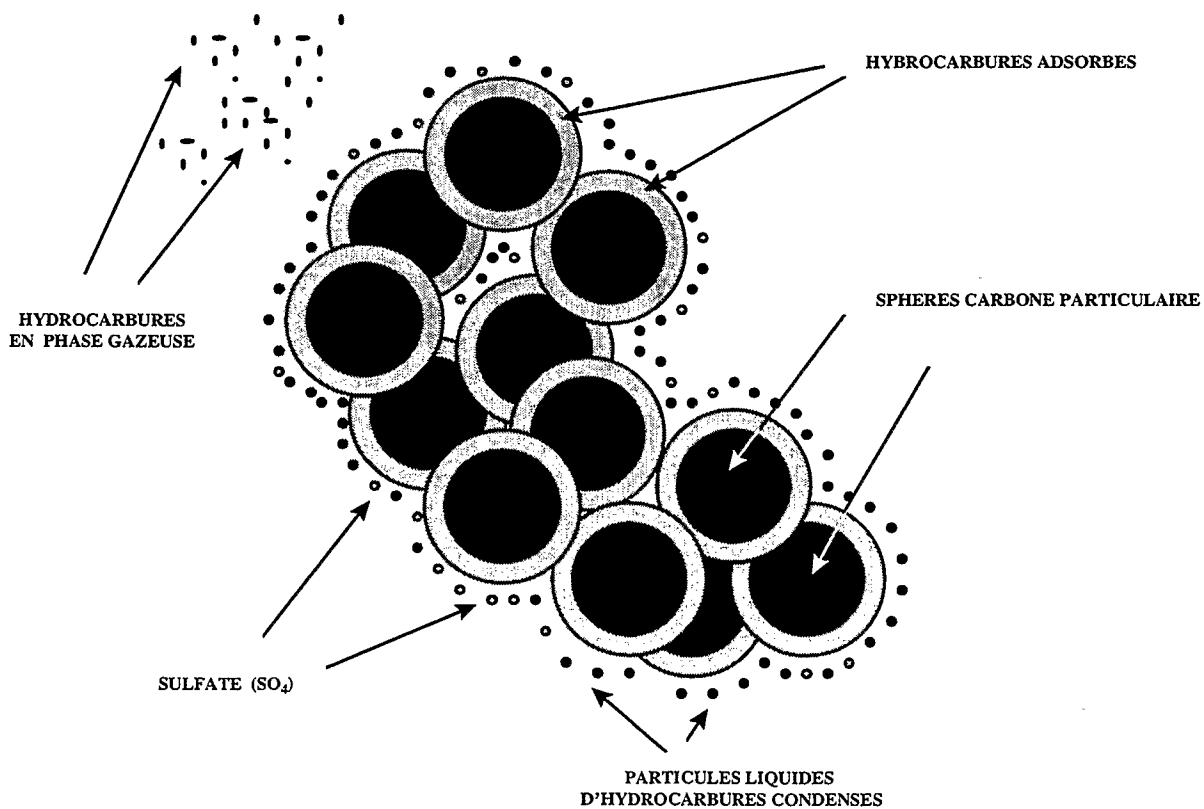


Figure 5 : Représentation schématique des hydrocarbures gazeux et des particules Diesel d'un gaz d'échappement d'après [56].

Ces calculs bien qu'approximatifs mettent en lumière la nature particulièrement complexe de la physico-chimie des hydrocarbures d'un gaz Diesel. Ils permettent cependant de montrer que contrairement au gaz d'échappement d'un moteur à allumage commandé, les composés qui seront « vus » par le catalyseur du pot d'oxydation Diesel ont des propriétés physiques très différentes. Elles vont être à l'origine de modes d'interaction spécifiques avec le catalyseur qui justifieront une formulation différente de la phase catalytique. C'est l'objet du paragraphe III suivant.

III. Catalyse d'oxydation Diesel :

III.A. Normes réglementaires d'émission de polluants :

Il existe un nombre important de contraintes d'émission de polluants imposés aux constructeurs automobiles. Ces limites dépendent des volontés gouvernementales des états ou communautés d'états concernés et sont très variables d'un pays à l'autre ce qui complique la tâche des constructeurs automobiles. A l'échelle européenne, la CEE s'inspire généralement avec quelques années de décalage des normes très sévères imposées par l'état de Californie.

Les normes européennes sont révisées tous les quatre ou cinq ans. Elles concernent trois catégories de polluants :

- le monoxyde de carbone CO.
- les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote.
- les particules.

Les limites d'émission pour un véhicule léger sont exprimées en g/km. Leur détermination se fait en utilisant un mode de fonctionnement du moteur en cycle routier normalisé de plusieurs kilomètres. Entre 1975 et 1995 le niveau d'émission des polluants a été divisé par dix ou plus selon le polluant.

La figure 6 montre clairement l'évolution du niveau des émissions de polluants suite à l'instauration des normes européennes Euro depuis 1992 ainsi que celles attendues à l'horizon 2000 et 2005 pour les moteurs Diesel à injection indirecte de véhicules légers, d'après [55]. A partir de 1996, il a été décidé de prendre en compte la totalité des émissions du cycle routier normalisé. Auparavant, les 40 premières secondes n'étaient pas comptabilisées (temps d'échauffement du catalyseur).

Il apparaît clairement que l'accent est maintenu sur la réduction des oxydes d'azote (qui représentent environ 80% des émissions HC + NOx) et renforcé sur la diminution de l'émission des particules.

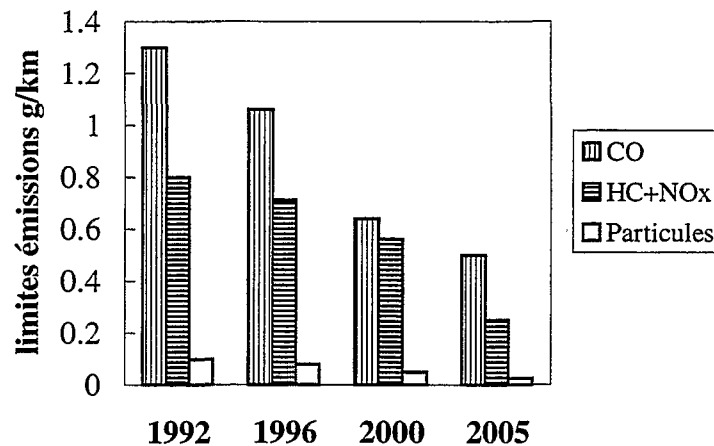


Figure 6 : Evolution des limites d'émissions de polluants actuelles et futures suite à l'instauration des normes européennes Euro depuis 1992 .

III.B Systèmes de dépollution des gaz d'échappement Diesel [37-54]

III.B.1. Les différentes solutions possibles :

Les catalyseurs d'oxydation sont actuellement les systèmes de dépollution les moins chers donc les plus répandus pour limiter les émissions du moteur Diesel. Ils sont capables de transformer le CO et les hydrocarbures en produits d'oxydation totale mais ne réduisent les oxydes d'azote en N_2 qu'avec de très faibles conversions et seulement dans des fenêtres étroites de température et de rapport air/gazole. Par ailleurs ils ont une efficacité de réduction des quantités de particules émises assez moyenne (30-70%).

Les pièges à particules n'ont jusqu'à présent pas été nécessaires pour permettre aux moteurs Diesel récents de respecter les normes antipollution. Leur utilisation se limite à l'équipement d'autobus urbains uniquement dans certaines villes pilotes (Athènes, Copenhague, etc.). Le problème de leur utilisation n'est pas lié à leur capacité de rétention mais à l'élimination des suies qui au bout d'un certain temps forment un bouchon créant une perte de charge excessive dans la ligne d'échappement. Ainsi, différents systèmes de combustion thermique (brûleur) ou catalytique (par ajout de promoteur de combustion soit dans le carburant soit directement sur le filtre) de ces suies ont été imaginés. Malheureusement, outre leur coût élevé, ils se heurtent à de gros problèmes de maîtrise des conditions de combustion qui peuvent générer des problèmes de choc thermique et donc détériorer rapidement ces systèmes.

D'autres améliorations en sus du catalyseur d'oxydation sont de plus en plus envisagées. On peut citer les catalyseurs DeNOx spécifiques (mais la formule "miracle" reste à découvrir), les absorbants de NOx, les pièges à particules auto-régénérants.

III. B.2. Le catalyseur d'oxydation Diesel

Le catalyseur d'oxydation Diesel est très similaire au catalyseur de type trois-voies mais on ne lui demande pas de réaliser la réaction de réduction des oxydes d'azote. La présence de rhodium, très coûteux, n'est donc pas nécessaire dans sa formulation. Parallèlement il n'est pas souhaitable que le catalyseur oxyde SO_2 en trioxyde de soufre. Ce dernier peut en effet réagir avec l'eau de combustion pour former de l'acide sulfurique que l'on retrouve ensuite sous la forme de sulfates adsorbés sur les particules ce qui en augmente la masse poids donc rend plus difficile le respect des normes antipollution.

Sa phase active est généralement composée de platine (plus rarement de palladium) déposé sur un support (appelé "wash-coat") et qui est en général une formulation complexe à base d'alumine et de dopants, très protégée par les fabricants. Un des objectifs majeurs de cette formulation est de limiter fortement l'adsorption d'oxydes de soufre lors des phases froides de fonctionnement du catalyseur.

Le wash-coat est enduit dans la majeure partie des cas sur un support céramique de type monolithe composé de cordiélite à structure en nid d'abeille. Cette géométrie particulière permet au gaz d'échappement d'être en contact avec la phase active en s'assurant d'un écoulement optimum du fluide gazeux. Le fabricant choisit généralement un volume de monolithe correspondant à 1,3 ou 1,4 fois la cylindrée du véhicule. Devant la sévérité croissante des contraintes environnementales, ce facteur est lui aussi en augmentation.

Différents paramètres peuvent affecter le fonctionnement du catalyseur d'oxydation. Ils ont été résumés par Lox et al. [37]. Ces paramètres peuvent être interdépendants

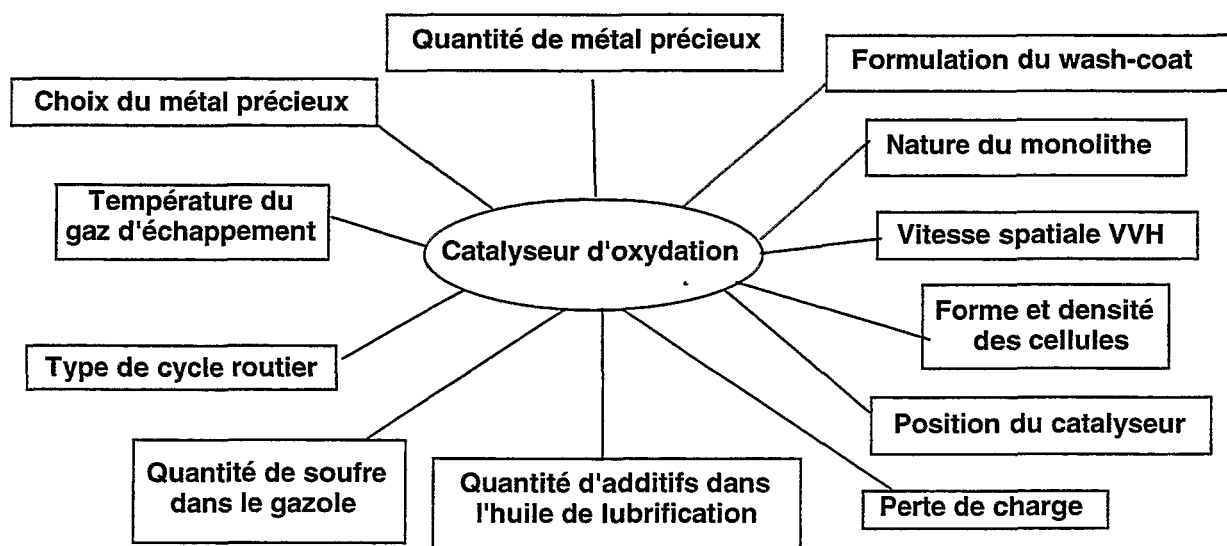


Figure 7 : Paramètres pouvant affecter le fonctionnement du catalyseur d'oxydation [37]

Les efforts d'amélioration et de réduction des coûts portent essentiellement sur :

- la quantité de métal précieux
- le type de métal précieux
- la formulation du wash-coat

IV. Conclusion :

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude du comportement, en condition d'oxydation catalytique Diesel, des hydrocarbures lourds contenus dans les gaz d'échappement Diesel.

Ce chapitre a mis en évidence la complexité de la formulation d'un tel gaz de combustion. Il a particulièrement mis en évidence les propriétés physico-chimiques très variables des hydrocarbures qu'il renferme. Un des axes majeurs de l'amélioration des catalyseurs Diesel passe par une amélioration de la connaissance du comportement des hydrocarbures représentatifs du gaz d'échappement Diesel. Jusqu'à aujourd'hui, l'étude du comportement de gaz sur micro-unité de test catalytique se fait à l'aide d'hydrocarbures très légers tels que le propane ou l'éthylène, qui se révèlent d'utilisation très pratique. Malheureusement, ces hydrocarbures ne permettent pas de rendre compte des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures plus lourds.

La nécessité d'agir plus fortement dans les années futures sur la diminution des émissions d'hydrocarbures afin d'en réduire la toxicité globale (propriétés cancérigènes de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques) ou les nuisances olfactives (présence d'aldéhydes, de cétones, etc.) imposent de connaître dans le détail le comportement d'un grand nombre d'hydrocarbures lourds en condition d'oxydation. L'influence de la température semble être un des facteurs qui apparaît comme l'un des plus intéressants à connaître afin d'améliorer et de mieux ajuster le positionnement du pot catalytique dans la ligne d'échappement. L'interaction des molécules d'hydrocarbures lourds avec la nature de la phase active ou avec le support du catalyseur semble également être une question qui doit être approfondie. Cette thèse tentera d'apporter des éléments de réponses aux interrogations qui demeurent sur le comportement catalytique des hydrocarbures lourds en condition proche de la dépollution des moteurs Diesel.

Références bibliographiques 1^{ère} Partie

- 1 Degobert P., « Automobile et pollution », Eds Technip, (1992).
Des Courtils N., Durand D., Mabilon G. et Prigent M., *Sci. Tot. Environ.*, **134**, (1993), p. 295
- 2 Neeft J.P.A., Makkee M. and Moulijn J.A., *Fuel Process. Technol.*, **47**, (1996), p.1.

Hydrocarbures dans les gaz d'échappement Diesel :

- 3 Rhead M.M. and Pemberton R.D., *Energy & Fuels*, **10**, (1996), p. 837.
- 4 Lipkea W.H., Johnson J.H. and Vuk C.T., *SAE Paper* n° 780108, (1978).
- 5 Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 872085, (1987).
- 6 Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T., Bartle K.D., Davies I.L. and Tanui L.K., *SAE Paper* n° 880345, (1988).
- 7 Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 872084, (1987).
- 8 Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 892079, (1989).
- 9 Funkenbusch E.F., Leddy D.G. and Johnson J.H., *SAE Paper* n° 790418, (1979).
- 10 Williams R.L. and Swarin S.J., *SAE Paper* n° 790419, (1979).
- 11 Bricklemyer B.A. and Spindt R.S., *SAE Paper* n° 780115, (1978).
- 12 Lach G. and Wincler J., *SAE Paper* n° 881763, (1988).
- 13 Dorie L.D., Bagley S.T., Woon P.V., Leddy D.G., Johnson J.H., Wiczynski P.D. and Lu J., *SAE Paper* n° 870254, (1987).
- 14 Abbass, M.K., Andrews G.E., Asadi-Aghdam H.R., Lalah J.O., Williams P.T., Bartle K.D., Davies I.L. and Tanui L.K., *SAE Paper* n°890827, (1987).
- 15 Andrews G.E., Iheozor-Ejiofor I.E., Pang S.W. and Oeapipatanakul S., *I. Mech. E. Paper* C73/83, (1983), p. 63.

- 16 Mayer W.J., Lechman D.C. and Hilden D.L., *SAE Paper* n° 800256, (1980).
- 17 Williams P.T., Bartle K.D. and Andrews G.E., in *IXth Int. Symp. on PAH*, Batelle, (1986), p. 1011.
- 18 Murayama T., Miyamoto N., Chikahisa T., and Yamane K., *SAE Paper* n° 861232, (1986).
- 19 Williams P.T., Abbass M.K. and Andrews G.E., *Comb. & Flame*, **75**, (1989); p. 1.
- 20 Williams P.T., Bartle K.D. and Andrews G.E., *Fuel*, **65**, (1986), p. 1150.
- 21 Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 890789, (1989).
- 22 Matsui Y. and Sugihira K., *SAE Paper* n° 871613, (1987).
- 23 Collier A.R., Rhead M.M., Trier C.J. and Bell M.A., *Fuel*, **74**, (1995), p. 362.

Formation et caractéristiques des suies Diesel :

- 24 Luo L., Pipho M.J., Ambs J.L. and Kittelson D.B., *SAE Paper* n° 890580, (1989).
- 25 Fujiwara Y., Tosaka S. and Murayama T., *SAE Paper* n° 901579, (1990).
- 26 Kishi Y., Tohno H. and Ara M., *SAE Paper* n° 920687, (1992).
- 27 Mehta P.S., Gupta A.K. and Gupta C.P., *SAE Paper* n° 881251, (1988).
- 28 Barbella R., Bertoli C., Ciajolo A., D'Anna A. and Masi S., *SAE Paper* n° 890437, (1989).
- 29 Smedley J.M., Williams A. and Bartle K.D., *Comb. & Flame*, **91**, (1992), p. 71.

Influence de la nature du gazole sur les émissions, adéquation carburant-émissions :

- 30 Seizinger D.E., Marshall W.F. and Brooks A.L., *SAE Paper* n° 850546, (1985).
- 31 Knuth H.W. and Garthe H., *SAE Paper* n° 881173, (1988).
- 32 Tosaka S., Fujiwara Y. and Murayama T., *SAE Paper* n° 891881, (1989).
- 33 Flanigan C.T., Litzinger T.A. and Graves R.L., *SAE Paper* n° 892130, (1989).
- 34 Sienicki E.J., Jass R.E., Slodowske W.J., McCarthy C.I. and Krodel A.L., *SAE Paper* n° 902172, (1990).
- 35 Barbella R., Ciajolo A. D'Anna A. and Bertoli C., *Comb. & Flame*, **77**, (1989), p. 267.
- 36 Leduc P., Résultats IFP non publiés, (1995).

Catalyse d'oxydation des gaz et particules Diesel :

- 37 Zelenka P., Ostgathe K. and Lox E., *SAE Paper* n° 902111, (1990).
- 38 Brear F., Fredholm S.T.G. and Andersson E.S., *SAE Paper* n° 920367, (1992).
- 39 Barris M.A., *SAE Paper* n° 920369, (1992).
- 40 Abbass M.K., Andrews G.E., Kennion S.J., Williams P.T. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 910487, (1991).
- 41 Rim J.J., *SAE Paper* n° 910335, (1991).
- 42 Wei J., *Adv. Catal*, vol.24, (1975), p. 57
- 43 Andrews G.E., Iheozor-Ejiofor and Pang S.W., *SAE Paper* n° 870251, (1987).

- 44 Walsh M.P. and Bradow R., *SAE Paper* n° 910130, (1991).
- 45 Arai M., *SAE Paper* n° 910328, (1991).
- 46 Goldenberg E., Prigent M. and Caillod J., *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 38(6), (1983).
- 47 Cooper B.J. and Roth S.A., *Plat. Met. Rev.*, 35(4), (1991).
- 48 Öser P. and Völker H., *SAE Paper* n° 872096, (1987).
- 49 Williamson W.B., Summers J.C. and Skowron J.F., *SAE Paper* n° 880103, (1988).
- 50 Porter B.C., Doyle D.M., Faulkner S.A., Lambert P., Needham, Andersson S.E., Fredholm S. and Frestad A., *SAE Paper* n° 910604, (1991).
- 51 Gulati S.T., Summers, J.C., Linden D.G. and White J.J., *SAE Paper* n° 890796, (1989).
- 52 Horiuchi M., Saito K. and Ichihara S., *SAE Paper* n° 910605, (1991).
- 53 Gratz L.D., Bagley S.T., King K.S., Baumgard K.J., Leddy D.G and Johnson J.H., *SAE Paper* n° 910609, (1991).
- 54 Widdershoven J., Pischinger F., Lepperhoff G., Schick K.P., Strutz J. and Stahlhut S., *SAE Paper* n° 860013, (1986).
- 55 Prigent M., *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 105(2-3), (1996).
- 56 Johnson H.J., Bagley S.T., Gratz L.D. and Leddy D.G., *SAE Paper* n° 940233, (1994).