



HAL
open science

Modélisation réduite et commande d'éléments du système de dépollution d'un groupe motopropulseur en vue des normes Euro 6 et Euro 7

David Marie-Luce

► **To cite this version:**

David Marie-Luce. Modélisation réduite et commande d'éléments du système de dépollution d'un groupe motopropulseur en vue des normes Euro 6 et Euro 7. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT: 2013PA112034 . tel-01722697

HAL Id: tel-01722697

<https://theses.hal.science/tel-01722697>

Submitted on 5 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : STITS

Laboratoire : Centre de recherche INRIA Paris-Rocquencourt, Équipe-projet SISYPHE

DISCIPLINE Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 04/03/2013

par

David MARIE-LUCE

Modélisation réduite et commande d'éléments du système
de dépollution d'un groupe motopropulseur en vue des
normes Euro 6 et Euro 7

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Pierre-Alexandre BLIMAN
Michel SORINE

Directeur de recherche INRIA
Directeur de recherche INRIA

Composition du jury :

Président du jury :
Rapporteurs :

Silviu-Iulian NICULESCU
Pascal HIGELIN
Ahmed RACHID
Karim BENCHERIF
Yann CHAMAILLARD
Damiano DI-PENTA

Directeur de recherche CNRS
Professeur des Universités, Université d'Orléans
Professeur des Universités, Université de Picardie Jules Verne
Docteur ès sciences, Ingénieur RENAULT
Professeur des Universités, Université d'Orléans
Docteur ès sciences, Ingénieur RENAULT

CONFIDENTIEL RENAULT

*“J’habite une blessure sacrée,
J’habite des ancêtres imaginaires,
J’habite un vouloir obscur,
J’habite un long silence,
J’habite une soif irrémédiable”*

Aimé Césaire - Moi, laminaire - 1982

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de la Direction de l'Electronique et des Technologies Avancées de l'entreprise Renault SAS en partenariat avec l'INRIA Paris/Rocquencourt au sein de l'équipe projet SISYPHE, dans le cadre d'une convention CIFRE.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude et ma reconnaissance envers mon directeur de Thèse, M. Pierre-Alexandre BLIMAN, pour sa confiance et le temps conséquent qu'il m'a accordé. Ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie ont été des éléments déterminants dans la réussite de ce projet.

J'adresse également de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, M. Michel SORINE, pour son attention de tout instant sur mes travaux, ses conseils avisés et son écoute.

Un grand merci à M. Damiano DI-PENTA, principal instigateur de ce travail. La confiance qu'il m'a accordée et tout le support technique dont il m'a fait bénéficier durant ces trois années ont été des éléments moteurs pour l'aboutissement de ce travail.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, MM. Ahmed RACHID et Pascal HIGELIN, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. J'associe bien évidemment à ces remerciements M. Karim BENCHERIF, M. Yann CHAMAILLARD et M. Silviu-Iulian NICULESCU, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

A Guyancourt, j'exprime de sincères remerciements à MM. Hubert BECHARD, Grégoire BEDROSSIAN et bien sûr à tous les anciens et actuels membres de l'UET Contrôle et essais GMP thermique pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et leur bonne humeur. Je tiens particulièrement à remercier Guillaume, Nicolas et Maxime pour tous les bons moments passés au boulot mais surtout en dehors.

A l'INRIA de Rocquencourt, Je remercie tous les membres du projet SISYPHE pour leur sympathie.

De manière générale, je remercie mes amis et toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce travail. Un clin d'œil à Manuel GARÇON qui par sa bonne humeur au quotidien et son soutien dans les moments difficiles à certainement apporté sa pierre à l'édifice.

Je remercie mes parents, mes frères et soeur Yannick, Axel et Cinthia pour leur soutien et l'affection dont ils font preuve à mon égard.

Et enfin, Aude, les mots me manquent pour exprimer la reconnaissance que j'ai envers toi pour ton amour, ta patience et ton indéfectible soutien tout au long de ces années.

Modélisation réduite et commande d'éléments du système de dépollution d'un groupe motopropulseur en vue des normes Euro 6 et Euro 7.

Résumé

Dans cette étude, on s'est intéressé à la modélisation réduite et au contrôle d'organes intervenant dans la réduction des émissions de polluants des véhicules automobiles à basse consommation. Il s'agit des réacteurs catalysés de type "piège à NO_x " et SCR, utilisés dans les architectures de post-traitement des gaz d'échappement des véhicules Diesel. Ces systèmes ont en commun la nécessité de contrôler les niveaux des émissions de polluants stockés sur les sites catalytiques et l'optimisation du fonctionnement du GMP en vue d'approcher les futures normes Euros et les nouvelles incitations sur les émissions de gaz à effet de serre.

Le piège à NO_x est un système catalytique dont la fonction première est de collecter les oxydes d'azote (NO_x) des gaz d'échappement afin qu'ils ne soient pas rejetés dans l'environnement. Le réacteur SCR est un système catalytique qui utilise le principe de réduction sélective des NO_x par l'ammoniac (NH_3), initialement produit et délivré à partir d'un stock d'urée embarqué.

La similitude des deux technologies a permis la mise en œuvre de méthodologies communes, de modélisation cinétique et de réduction de modèles, basées sur l'étude thermo-chimique et cinétique des réseaux réactionnels. Après application aux systèmes respectifs de piège à NO_x et SCR, nous avons obtenus des modèles réduits qui ont pu être identifiés, validés et appliqués à l'observation et au contrôle des niveaux de stock des polluants (respectivement NO_x et NH_3).

Mots-clés : automobile, modélisation, réduction de modèle, validation, piège à NO_x , SCR, oxydes d'azote, ammoniac, réduction catalytique sélective, observateur, commande.

Reduced order modeling and control of components of low consumption powertrains in preparation for Euro 6 and Euro 7 standards.

Abstract

The purpose of this study is to develop mathematical reduced order models for components of low consumption motor vehicles : the lean NO_x trap and the SCR catalysts, used in the exhaust of Diesel engines and involved in the reduction of pollutants in exhaust emissions. These systems have in common that they aim at controlling the boundaries on pollutant emissions in order to achieve the forthcoming Euro standards and they allow the optimization of the aftertreatment systems to reduce greenhouse gases.

The lean NO_x trap catalyst aims at collecting the NO_x in order to avoid the pollution of the environment and the SCR catalyst used the selective reduction of the NO_x by the ammonia (NH_3), initially produced by an embedded urea system.

The similarity between the two technologies allow the implementation of common methodologies for reduced order modeling of catalytic reactors based on thermochemical and kinetic studies. After application, respectively to the NO_x trap and the SCR, we obtain reduced order models which were identified, validated and implemented for the control and diagnosis of the amount of stock of the pollutants (respectively NO_x et NH_3).

Key words : automotive, model reduction, validation, NO_x trap, SCR, nitrogen oxides, ammonia, selective catalytic reduction, observer, control.

Table des matières

Nomenclature	18
Table des figures	22
Objectifs du travail et organisation de la thèse	23
1 Motivations et enjeux de l'étude	27
1.1 Contexte de l'étude	27
1.1.1 Normes de pollution et de consommation	28
1.1.1.1 Niveau des émissions de polluants	28
1.1.1.2 Normes de diagnostic	32
1.1.1.3 Normes de consommation	33
1.1.2 Méthodes et moyens de mesure des émissions de polluants	34
1.2 Solutions technologiques pour la réduction des émissions de polluants	35
1.2.1 La dépollution chez les constructeurs automobiles	36
1.2.1.1 Dépollution directe du moteur	36
1.2.1.2 Les systèmes de post-traitement	36
1.2.1.3 Les technologies alternatives	37
1.2.2 La dépollution au sein de Renault	38
1.2.2.1 Le projet HENT (High Efficiency NO _x Trap)	38
1.2.2.2 Le projet NATURE (NO _x After-Treatment with UREa)	40
1.2.3 Présentation des systèmes étudiés	41
1.2.3.1 Introduction à l'étude du système piège à NO _x	42
1.2.3.2 Introduction à l'étude du système catalytique de type SCR (Selective Catalytic Reduction)	46
1.3 Contributions de la thèse	48
2 Modélisation réduite des réacteurs chimiques continus	51
2.1 Rappels sur la modélisation des réacteurs chimiques continus	52
2.1.1 Mélanges et systèmes de réactions	52
2.1.2 Échanges et conservation de la matière dans un réacteur ouvert	53
2.1.3 Cinétique chimique et représentation d'état	53
2.1.3.1 Loi d'action de masse	54
2.1.3.2 Termes d'échange	55
2.1.3.3 Synthèse	56

2.2	Modélisation cinétique de réacteurs chimiques continus avec réactions catalytiques	56
2.2.1	Hypothèses de modélisation	56
2.2.2	Synthèse	57
2.3	Séparation des échelles de temps	59
2.3.1	Hypothèse de non-accumulation des espèces et conséquences	59
2.3.2	Dynamique des sites catalytiques	59
2.4	Modèles réduits de réacteurs chimiques continus avec réactions catalytiques	60
2.4.1	Notes sur la théorie de la perturbation singulière	61
2.4.2	Élimination de la composante rapide	63
2.4.3	Modèle réduit	64
3	Étude d'un système catalytique de type piège à NO_x	67
3.1	Motivations et présentation des contributions	67
3.2	Modélisation réduite du système piège à NO_x	68
3.2.1	Modèles chimiques du piège à NO _x	68
3.2.1.1	Revue des modèles existants	68
3.2.1.1.a	Modèle de A. Lindhom <i>et al</i> [1]	68
3.2.1.1.b	Modèle de I. Nova <i>et al</i> [2],[3]	70
3.2.1.2	Proposition d'un modèle chimique réduit par agrégation des espèces	71
3.2.1.2.a	Hypothèses de modélisation	71
3.2.1.2.b	Mécanisme réactionnel	72
3.2.2	Modèle réduit du Piège à NO _x	72
3.2.2.1	Hypothèses	73
3.2.2.2	Modèle cinétique	74
3.2.2.3	Propriétés	78
3.3	Estimation des paramètres et de l'état de stock du piège à NO_x	79
3.3.1	Identification du modèle proposé à partir de données d'essais dynamiques (cycles NEDC)	79
3.3.2	Observateur du stock de NO _x	84
3.3.2.1	Méthode	84
3.3.2.2	Résultats en simulation	85
3.4	Commande optimale du piège à NO_x en régime stationnaire	86
3.4.1	Stratégie de contrôle	86
3.4.1.1	Motivations	86
3.4.1.2	Description de la méthode	87
3.4.2	Un modèle de commande du piège à NO _x	88
3.4.2.1	Mécanisme réactionnel simplifié	88
3.4.2.2	Modélisation dynamique	88
3.4.2.3	Réduction de modèle	89
3.4.2.4	Différenciation des modes	91
3.4.3	Formulation du problème de contrôle optimal	93
3.4.3.1	Notations	93
3.4.3.2	Critère d'optimisation	93
3.4.3.3	Contraintes	93
3.4.3.4	Commandes admissibles	95

3.4.4	Le problème de contrôle optimal en régime stationnaire	95
3.4.4.1	Hypothèses	95
3.4.4.2	Caractère oscillatoire des solutions et périodicité	97
3.4.4.3	Existence et unicité des solutions 2-périodiques	98
3.4.4.4	Reformulation du problème stationnaire 2-périodique	101
3.4.4.5	Résolution du problème d'optimisation	103
3.4.4.6	Résolution numérique du problème global	114
3.5	Mise en œuvre et essais numériques	115
3.5.1	Protocole et stratégie utilisés	115
3.5.2	Résultats de simulation sur cycle NEDC	116
3.5.3	Résultats de simulation sur un cycle Artemis	120
3.6	Conclusion et perspectives sur l'étude du système piège à NO_x	124
4	Étude d'un système catalytique de type SCR	127
4.1	Motivations et présentation des contributions	127
4.2	Modélisation réduite du système SCR	127
4.2.1	Modèles chimiques du système SCR	127
4.2.1.1	Revue des modèles existants	128
4.2.1.1.a	Modèle de I. Nova <i>et al</i>	128
4.2.1.1.b	Modèle de A. Joshi <i>et al</i>	128
4.2.1.2	Choix d'un modèle	129
4.2.2	Modèle réduit du SCR	129
4.2.2.1	Hypothèse	130
4.2.2.2	Modèle cinétique	130
4.3	Identification du modèle réduit	134
4.3.1	Estimation des paramètres à partir de données d'essais stabilisés	134
4.3.2	Validation du modèle réduit sur cycle ARTEMIS	136
4.4	Mise en œuvre d'un observateur adaptatif estimant conjointement le stock d'ammoniac et le flux de NO_x entrant	138
4.4.1	Motivations et hypothèses	138
4.4.2	État de l'art sur la synthèse des observateurs adaptatifs	138
4.4.3	Méthode	139
4.4.4	Intérêt de l'observateur adaptatif	140
4.5	Stratégie de contrôle du stock de chargement du catalyseur SCR	140
4.5.1	Motivations	140
4.5.2	Description de la stratégie	141
4.5.3	Génération de consigne optimale	142
4.5.3.1	Notion de Grammien d'observabilité	142
4.5.3.2	Rappels et définitions	143
4.5.3.3	Formulation du problème d'optimisation	143
4.5.3.3.a	Critère	143
4.5.3.3.b	Contraintes	143
4.5.3.3.c	Résumé	143
4.5.3.4	Résolution numérique	144
4.5.4	Contrôle en boucle fermée avec commande linéarisante	144
4.5.5	Résultats expérimentaux	146
4.5.5.1	Résultats sur banc d'essais	146
4.5.5.2	Résultats sur piste	148

4.6	Conclusion et perspectives sur l'étude du système SCR	150
5	Applications industrielles	153
5.1	Évaluation d'une architecture Piège à NO _x + catalyseur SCR passif	153
5.1.1	Motivations	153
5.1.2	Résultats numériques	154
5.1.2.1	Mise en œuvre	154
5.1.2.2	Résultats	155
5.2	Stratégie de contrôle d'un Filtre à particules catalytique	156
5.2.1	Motivations	156
5.2.2	État de l'art : Brevet de la société BOSCH	157
5.2.3	Proposition d'une stratégie de contrôle de l'architecture SCR-FAP + SCR	157
5.2.3.1	Description de la stratégie	158
5.2.3.2	Résultats de simulation	160
5.3	Conclusion et perspectives	161
	Conclusion générale	163
	Annexe A Démonstration du Théorème 3.2	165
	Annexe B Estimation des paramètres des modèles de réacteurs	171
	Annexe C Note sur les observateurs adaptatifs	173
	C.1 Observateur adaptatif pour les systèmes linéaires	173
	C.1.1 De l'observateur à l'observateur adaptatif	173
	C.1.2 Analyse de l'erreur d'estimation	174
	C.1.3 Formulation de l'observateur adaptatif et propriétés	175
	C.2 Extension de l'observateur adaptatif aux systèmes non-linéaires .	175
	Annexe D Publications	177
	Bibliographie	202

Nomenclature

Abréviations

AECA	Association des Constructeurs Européens d'Automobile
Artemis	Cycle de conduite normalisé pour la mesure des émissions conçu pour être le plus proche possible des conditions réelles. Il est proposé en remplacement du cycle NEDC.
CAFE	Corporate Average Fuel Economy
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
CVS	Constant Volume Sampling
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
ECE	Economic Commission for Europe
EGR	Exhaust Gas Recirculation
EOBD	European On-Board Diagnostics
EPCA	Acte de Politique Énergétique et de Conservation
EUDC	Extra Urban Driving Cycle
FAP	Filtre À Particules
GMP	Groupe Moto-Propulseur
HENT	High Efficiency NO _x Trap
IUPR	In-Use Performance Ratio
LNT	Lean NO _x Trap
MIL	Malfunction Indicator Led
mpg	mile per gallon
NATURE	NO _x After-Treatment with UREa
NEDC	New European Driving Cycle
NSC	NO _x Storage Capacity
OBD	On-Board Diagnostics
OBM	On-Board Monitoring

OSC	Oxygen Storage Capacity
PM	Particle Matter
PN	Particle Number
ROC	Receiver Operating Characteristic
SCR	Selective Catalytic Reduction
SOC	State Of Charge
VVH	Vitesse Volumique Horaire
WLTP	Worldwide Harmonized Light duty Tests Procedure

Exposants

*	espèce adsorbée
0	standard (nominal)
<i>cons</i>	consigne
<i>in</i>	entrée
<i>mes</i>	mesure
<i>out</i>	sortie
<i>P</i>	produit
<i>R</i>	réactant

Lettres grecques

β	ordre réactionnel
ΔG	variation d'enthalpie libre
ΔH	variation d'enthalpie
μ	potentiel chimique
ϕ	flux des espèces chimiques
ρ	densité de sites catalytiques ou capacité de stockage
Σ	site catalytique libre
θ	fraction de recouvrement d'un site catalytique
ξ	degré d'avancement
s, ν	coefficient stœchiométrique

Lettres latines

C	concentration des espèces chimiques
C_p	capacité calorifique
d	durées
E	énergie d'activation
h, h'	coefficients de convection de chaleur
k	coefficient cinétique
L	longueur caractéristique du réacteur
M	masse molaire
N	régime
n	quantité molaire des espèces chimiques
P	pression
Q, q	débit
R	constante des gaz parfaits
S	Surface
T	température
T_{rq}	couple
V	volume du réacteur
v	vitesse des gaz

Indices

a	ammoniac (NH_3)
aa	adsorption resp. du NH_3
ano, ano_2, ao	adsorption resp. du NO , du NO_2 et du O_2
da	désorption du NH_3
den	dénominateur
dno_2	desorption des NO_x
exo	entrée exogène
fa	réduction respective du NO et du NO_2 par le stock de NH_3 ("fast-SCR")
$inhibno_2$	inhibition de l'adsorption des NO_x
n	oxydes d'azote (NO_x)
no	oxyde d'azote (NO)

<i>no₂</i>	dioxyde d'azote (NO ₂)
<i>nox</i>	oxydes d'azote (NO _x)
<i>num</i>	numérateur
<i>o</i>	oxygène (O ₂)
<i>oa</i>	oxydation du NH ₃ adsorbé
<i>oxno, rno₂</i>	oxydation du NO et réduction du NO ₂
<i>p</i>	purge
<i>ra</i>	réduction des NO _x avec formation de NH ₃
<i>red</i>	réducteur équivalent (CO, H ₂ ,HC)
<i>rn, rao</i>	réduction des NO _x et du O ₂ adsorbés
<i>rna</i>	réduction des NO _x par l'ammoniac formé
<i>s</i>	stockage
<i>sno, sno₂</i>	réduction respective du NO et du NO ₂ par le stock de NH ₃

Table des figures

1.1	Comparaison des valeurs limites d'émissions des véhicules en Europe, au Japon et aux États-Unis	28
1.2	Évolution des seuils des normes Euro (ici Euro 4 à Euro 6)	29
1.3	Cycle Européen normalisé	29
1.4	Profil des accélérations et vitesses pour le cycle WLTP	31
1.5	Évolution des normes CAFE et des économies de carburant aux États-Unis	33
1.6	Évolution de la mesure CAFE pour différents constructeurs automobiles .	34
1.7	Exemple d'installation pour l'homologation des véhicules légers sur banc à rouleaux	35
1.8	Exemple d'architecture de dépollution comprenant un piège à NO _x sous turbo, un filtre à particule(FAP), un piège à NO _x sous plancher et un filtre à odeur (H ₂ S trap)	39
1.9	Exemple d'architecture de dépollution comprenant un piège à NO _x sous turbo, un filtre à particule(FAP) et un catalyseur SCR passif	39
1.10	Exemple d'architecture SCR comprenant un catalyseur d'oxydation (DOC), un filtre à particule(FAP) et un catalyseur SCR	40
1.11	Exemple d'architecture SCR comprenant un catalyseur d'oxydation (DOC), un filtre à particule Catalysé (SCR-FAP) et un catalyseur SCR	41
1.12	Piège à NO _x	42
1.13	Exemple de système Piège à NO _x	43
1.14	Mécanisme de stockage des NO _x	43
1.15	Allure de la NSC (Capacité de stockage des NO _x)	44
1.16	Mécanisme de production du NH ₃ pendant la purge	45
1.17	Piège à NO _x sur Renault Espace	46
1.18	Un exemple d'architecture de post-traitement avec système SCR	47
1.19	Mécanisme de stockage / réduction de l'ammoniac	47
1.20	Exemple d'installation de système SCR sur Mazda CX-7	48
2.1	La théorie des perturbations consiste à éliminer les effets à court terme, $t \sim \varepsilon$, afin de ne conserver que les effets long-terme, $t \sim 1$ ($0 < \varepsilon \leq 1$) . . .	61
3.1	Conditions d'entrée des deux cycles NEDC concaténés. La différence entre les deux cycles est subtile sur les trois premières figures mais les phases de purge sont lisibles sur la mesure de richesse, dont les valeurs supérieures à un représentent l'excès de réducteurs à l'échappement moteur.	80
3.2	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO _x mesurées et simulées pour les essais NEDC. Les lignes verticales correspondant au début des phases de purge.	82

3.3	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO mesurées et simulées pour les essais NEDC. Les lignes verticales correspondant au début des phases de purge.	82
3.4	Comparaison entre les valeurs de richesse mesurées et simulées. Ici, seule la partie du rapport supérieure à 1 est représentée.	83
3.5	Résultats de l'observateur adaptatif pour le piège à NO _x sur un cycle Artemis	85
3.6	Les fonctions G_p, G_s vérifient : $G_p(0) < G_s(0) < G_s(1) < G_p(1)$ et : $\forall \theta \in (0, 1), G'_s(\theta_n) < 1 < G'_p(\theta_n)$	100
3.7	La courbe $\theta \mapsto F_p(\theta)$ permettant de déterminer l'ensemble des couples $(\theta, \theta') \in (0, 1)^2$ tels que (3.127) est vérifiée	104
3.8	Les valeurs des couples (θ, θ') tels que $\theta' = F_p^{-1}(\eta + F_p(\theta))$ pour différentes valeurs de η . Les η_i vérifient la relation : $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3 < \eta_4 < \eta_5$	104
3.9	Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)	106
3.10	Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)	106
3.11	Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)	107
3.12	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	107
3.13	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	108
3.14	Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)	108
3.15	Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)	109
3.16	Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)	109
3.17	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	110
3.18	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	110
3.19	Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)	111

3.20	Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)	111
3.21	Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)	112
3.22	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	112
3.23	État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.	113
3.24	Cartographie des seuils optimaux de stockage/purge en fonction du point de fonctionnement	114
3.25	Variation des seuils à couple fixé	114
3.26	Variation des seuils à régime fixé	115
3.27	Simulation des scores NO_x et CO_2 en fonction de la taille de fenêtre choisie pour un cycle NEDC.	117
3.28	Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle NEDC pour un fenêtre de 70s : sorties du modèle	117
3.29	Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle NEDC pour un fenêtre de 70s : évolution de la masse de NO_x stockée en fonction des seuils calculés par optimisation	118
3.30	Comparaison des évolutions de masse de NO_x stockées sur un cycle NEDC	119
3.31	Comparaison des masses de NO_x cumulées en sortie de catalyseur sur un cycle NEDC	119
3.32	Comparaison des masses de CO_2 cumulées en sortie de catalyseur sur un cycle NEDC	120
3.33	Simulation des scores NO_x et CO_2 en fonction de la taille de fenêtre choisie pour un cycle Artemis.	120
3.34	Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtre de 220s : sorties du modèle	121
3.35	Richesse en sortie de catalyseur simulée. Ici, seule la partie du rapport supérieure à 1 est représentée.	122
3.36	Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtre de 220s : évolution de la masse de NO_x stockée en fonction des seuils calculés par optimisation	122
3.37	Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtre de 220s : analyse de la répartition des durées de cycles stockage/purge en fonction de l'évolution dynamique du système	123
4.1	Conditions d'entrée pour la calibration du SCR. La procédure de test a été réalisée avec deux séries d'essais stabilisés à des températures, concentrations de NO_x et de NH_3 différentes.	135
4.2	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO_x et de NO_2 mesurées et simulées pour les conditions d'essais stabilisés.	136
4.3	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NH_3 mesurées et simulées pour les conditions d'essais stabilisés.	136

4.4	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO_x et NO_2 mesurées et simulées pour un cycle Artemis.	137
4.5	Comparaison entre les valeurs des concentrations de NH_3 mesurées et simulées pour un cycle Artemis.	137
4.6	Architecture de contrôle proposée pour le système SCR	142
4.7	Cartographie de la consigne en stock d’ammoniac correspondant au maximum d’observabilité en fonction de T_{scr}^{in} et de la Vitesse Volumique Horaire (VVH)	144
4.8	Boucle de commande linéarisante avec retour d’état et filtre de poursuite	145
4.9	Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR sur banc à rouleaux (cycle NEDC)	147
4.10	Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR sur banc à rouleaux (cycle Artemis)	148
4.11	Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR en roulage sur piste (1 ^{er} essai)	149
4.12	Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR en roulage sur piste (2 ^{eme} essai)	150
5.1	Architecture de dépollution “LNT-SCR passive” comprenant un piège à NO_x sous turbo (1.2l), un filtre à particule(FAP) et un catalyseur SCR passif (2.5l)	154
5.2	Illustration du gain en dépollution NO_x de l’architecture LNT-SCR par rapport à une architecture classique utilisant un seul piège à NO_x . Les lignes verticales représentent les différents instants de purge.	155
5.3	Architecture SCR comprenant un catalyseur d’oxydation (DOC), un filtre à particule Catalysé (SCR-FAP) et un catalyseur SCR	156
5.4	Principe de la stratégie de contrôle développée	158
5.5	Schéma de résolution proposé	159
5.6	Détail du bloc de contrôle	159
5.7	Résultats de la stratégie en simulation. La ligne verticale représente l’instant de commutation entre les régulateurs	160

Objectifs du travail et organisation de la thèse

Contexte et objectifs de l'étude

Depuis une vingtaine d'années, la baisse de la consommation et de la pollution des véhicules est un des plus grands challenges de l'industrie automobile. Poussés par des normes anti-pollution de plus en plus sévères, les constructeurs automobiles (à l'échelle mondiale) cherchent plus que jamais à proposer des solutions permettant de produire des véhicules à la fois propres et sobres. Leur objectif principal étant d'optimiser les émissions des technologies moteurs traditionnelles mais surtout, de proposer des solutions alternatives. Le développement de véhicules répondant à ces nouvelles contraintes de dépollution a provoqué et généralisé le développement de nouvelles technologies. L'apparition des véhicules basse consommation a amplifié ce mouvement par l'introduction de procédés encore plus innovants mais aussi plus complexes. Dans ce cadre, trois types de solutions technologiques se dégagent :

- L'évolution des moteurs thermiques : il s'agit d'optimiser les architectures des moteurs existants (essence et Diesel) afin d'augmenter leur rendement, et par conséquent diminuer leur consommation.
- Le déploiement et la complexification des architectures de post-traitement : avec un développement initié par l'apparition des pots catalytiques, les systèmes catalysés innovants permettent une diminution très significative des émissions de polluants.
- Les nouveaux moyens de locomotion : il s'agit de rompre avec les architectures véhicule actuelles (à base de moteurs thermiques) en y introduisant de nouveaux éléments technologiques. On peut citer les véhicules électriques et hybrides.

Le travail présenté dans cette étude a été réalisé dans le cadre du développement de nouvelles architectures de post-traitement pour les groupes motopropulseurs des véhicules basse consommation chez RENAULT. Les systèmes utilisés sont des réacteurs chimiques catalysés qui permettent, par l'augmentation notable du rendement des réactions, une efficacité de traitement des polluants très importante. Plus précisément, il s'agit du système piège à oxydes d'azote (NO_x), du système à réduction catalytique sélective (ou SCR) et de toute autre hybridation de ces procédés.

Les réacteurs utilisés dans ces systèmes chimiques contiennent des métaux précieux très coûteux, aussi est-il primordial de limiter leur quantité en les utilisant de façon optimale. De plus l'accélération de l'évolution de l'électronique embarquée et par conséquent sa

complexification, a augmenté le nombre des contraintes inhérentes au fonctionnement de ces systèmes de post-traitement. Ces dispositifs font donc apparaître un certain nombre de problématiques liées à leur dimensionnement, mais surtout à leur commande.

L'objectif de notre étude est le développement de modèles mathématiques réduits adaptés à la synthèse de stratégies d'estimation et de contrôle permettant la résolution de certains de ces problèmes.

Hormis le fait que les différents organes auxquels on s'intéresse interviennent dans un même contexte technologique et industriel, la présente étude nous a montré qu'ils peuvent être décrits, jusqu'à un certain point, par une même classe de modèles mathématiques. Ce résultat se comprend dans la mesure où l'analyse phénoménologique des différents organes fait apparaître de nombreuses ressemblances. Néanmoins la démonstration de l'ensemble des propriétés communes à ces modèles est moins évidente.

Enfin, nous signalons que le travail présenté fait suite aux travaux entrepris dans leurs thèses par Damiano Di-Penta [4] et Ahmed Ketfi-Cherif [5] sur la modélisation de systèmes de dépollution, notamment le piège à NO_x . Cette étude nous a permis, d'une part, de généraliser et d'étendre les structures de modèles réduits pour les réacteurs catalytiques, et d'autre part, de les utiliser dans le cadre de la synthèse d'algorithmes de contrôle, embarqués et validés avec des applications véhicule.

Plan de la thèse

Le présent manuscrit a été partagé en cinq chapitres.

Le premier Chapitre constitue une introduction au sujet de la thèse. Dans un premier temps, nous y présentons les normes et projets de normes de pollution et consommation pour les véhicules Diesel. Il s'agit de donner les chiffres et notions clés à la base de l'étude. Ensuite nous montrons quelles solutions technologiques sont mises en place pour faire face à ces normes. Une liste non exhaustive des moyens utilisés à l'échelle mondiale est présentée avant de se focaliser sur RENAULT et, à travers les projets supports de cette étude, sur l'utilisation des systèmes catalytiques de type piège à NO_x et SCR (dont nous présentons les principes de fonctionnement respectifs). Enfin, nous concluons avec une présentation de l'ensemble des contributions de la thèse.

Dans le deuxième Chapitre, nous proposons un modèle générique de réacteur chimique continu incluant des réactions catalytiques. Ce modèle est obtenu à partir de l'étude thermodynamique et cinétique des réseaux réactionnels. Issu d'un modèle global décrivant le comportement des réacteurs continus, il est ensuite adapté aux applications nous concernant, à savoir l'étude des architectures de post-traitement incluant des réacteurs chimiques catalysés, puis réduit en vue de l'estimation et de la commande.

Le troisième Chapitre est dédié à l'étude du piège à NO_x . Après avoir effectué l'état de l'art sur la modélisation des pièges à NO_x , nous proposons dans un premier temps, un schéma réactionnel basé sur un ensemble d'hypothèses simplificatrices. Dans un deuxième temps, nous donnons un modèle cinétique réduit en vue des applications de commande du piège à NO_x basé sur la structure du modèle générique du deuxième Chapitre. Ce modèle est identifié à partir d'essais expérimentaux. Nous nous sommes ensuite intéressés, d'une part, à l'estimation de la masse de NO_x stockée via l'élaboration d'un observateur, et d'autre part, à la synthèse d'une stratégie de contrôle du catalyseur en vue des futures

normes Euro 6 et Euro7.

Le quatrième Chapitre est dédié à l'étude du système SCR. Après avoir effectué l'état de l'art sur la modélisation des catalyseurs SCR, nous appliquons également les résultats du deuxième Chapitre afin d'obtenir un modèle réduit en vue des applications en commande. Ce modèle est, d'une part, identifié puis validé à partir de données d'essais dynamiques, et d'autre part, utilisé dans la synthèse d'une loi de commande incorporant un générateur de consigne optimisant et un observateur adaptatif. Ces derniers permettent respectivement, l'amélioration de l'observabilité du procédé et l'estimation conjointe du stock de chargement et de l'efficacité du système.

Enfin le cinquième et dernier Chapitre illustre l'utilisation des modèles réduits développés dans les Chapitres 3 et 4 dans différentes applications industrielles. Il s'agit de deux applications sur l'évaluation et la commande d'architectures de dépollution avancées comprenant les éléments catalytiques ayant fait l'objet de ce travail. La première concerne l'évaluation en simulation d'une architecture de dépollution comprenant un piège à NO_x et un système SCR. La seconde concerne la synthèse d'une loi de contrôle pour une architecture de dépollution comprenant un filtre à particule catalytique et un système SCR.

Publications

Journal

“Control-oriented modeling of a LNT-SCR after-treatment architecture”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel Sorine, SAE International Journal of Engines, Juin 2011, pp.1764-1775.

Conférences

“Control-oriented modeling of a LNT-SCR after-treatment architecture”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel Sorine, SAE 2011 World Congress, COBO center, Detroit, Michigan, USA April 12-14 2011.

“Reduced-Order models for a LNT-SCR Diesel After-treatment Architecture with NO/NO₂ Differentiation”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel Sorine, 16th IFAC Symposium on System Identification, Brussels Belgium July 11-13 2012.

Rapport de recherche

“Reduced Order Models for Hybrid Diesel After-Treatment Architecture with NO/NO₂ differentiation”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel Sorine, Technical Report RENAULT/INRIA, 2012. URL : <http://hal.inria.fr/hal-00682731>.

Brevets

Les travaux de recherche menés au sein de la Direction de l'Électronique et des Technologies Avancées de RENAULT ont fait l'objet du dépôt des deux brevets suivants.

1. Stratégie d'estimation conjointe du niveau de chargement et du débit de NO_x en entrée du catalyseur SCR (PJ-12-0218/OT/VPK).

2. Stratégie de contrôle d'un filtre à particules catalytique (PJ-12-0219/OT/VPK).

Le premier brevet est en collaboration avec l'INRIA Paris/Rocquencourt et porte sur l'estimation conjointe du niveau de chargement et du débit de NO_x entrant d'un catalyseur SCR via un observateur adaptatif. Le second, en collaboration avec la Direction Contrôle et Mise Au Point de RENAULT porte sur l'élaboration d'une loi de contrôle adaptée aux différentes problématiques liées au fonctionnement d'un filtre à particules catalytique.

Chapitre 1

Motivations et enjeux de l'étude

Dans ce chapitre, nous proposons dans un premier temps, une synthèse des normes et projets de normes sur la pollution et la consommation des véhicules automobiles, en particulier les véhicules Diesel. Il s'agit essentiellement de donner des indications sur les chiffres clés et les outils utilisés dans le domaine de la dépollution à l'échelle mondiale, c'est le travail qui est présenté en Section 1.1. Dans un deuxième temps, dans la Section 1.2, nous détaillons les solutions mises en œuvre pour satisfaire ces normes, notamment celles qui ont amené à cette étude. Après avoir décrit les éléments techniques déployés chez les constructeurs automobiles en général, nous nous focalisons sur l'entreprise Renault au travers de la présentation des deux projets au centre de ce manuscrit de thèse et d'une brève introduction des solutions proposées. Enfin en Section 1.3 nous concluons avec la présentation des contributions de cette étude.

1.1 Contexte de l'étude

L'impact croissant du poids de l'automobile sur l'environnement à travers les problèmes de réchauffement climatique, de pollution atmosphérique, de sécurité et santé des personnes et l'épuisement des ressources naturelles, en particulier les réserves de pétrole, a poussé les constructeurs automobiles à s'investir dans des stratégies massives dites "anti-pollution" impliquant l'amélioration des technologies moteurs.

Acteurs prépondérants de la mondialisation depuis la fin du siècle dernier, leur quête d'optimisation est guidée par deux objectifs majeurs :

- La sévèrisation des normes environnementales par les pouvoirs publics avec une diminution importante des seuils de réduction des polluants à l'échappement des véhicules.
- Une volonté croissante de réduire les émissions de CO₂ en accord avec une prise de conscience mondiale sur les problèmes environnementaux.

Les émissions de polluants sont traitées, par exemple, à l'échelle européenne, par les normes successives d'émissions (normes dites "Euro" 1 à 6), tandis que les émissions de CO₂ (gaz qui n'est pas considéré comme un polluant réglementé) sont pour l'instant traitées en termes d'objectifs globaux des constructeurs, ou via des législations fiscales nationales. Un projet d'harmonisation "mondiale" des normes d'émissions et des cycles de mesure de consommation est en cours et pourrait entrer en vigueur dans les années à venir, abolissant alors les normes existantes. Nous traiterons de ces différents aspects dans ce qui suit.

1.1.1 Normes de pollution et de consommation

L'objectif des normes est de baisser le niveau des émissions polluantes des véhicules automobiles. Plusieurs composantes interviennent dans une norme anti-pollution. On peut citer notamment :

- le niveau maximal d'émissions à l'échappement du véhicule,
- la consommation globale du véhicule,
- le diagnostic des organes de dépollution.

1.1.1.1 Niveau des émissions de polluants

Les émissions automobiles font l'objet de mesures réglementaires sur les espèces polluantes émises par le véhicule : au cours des dernières années le nombre des "polluants réglementés" augmente, les limites réglementaires deviennent plus restrictives et les pays concernés plus nombreux (voir Figures 1.1 et 1.2). Portant initialement sur les émissions de CO et HC imbrûlés, les normes ont ensuite été étendues par suite de la motorisation Diesel aux oxydes d'azote NO_x , aux particules et avec l'avènement de la norme Euro 6, au NO_2 et à l'ammoniac NH_3 pour les applications véhicules le nécessitant (ce thème sera développé plus tard dans ce document).

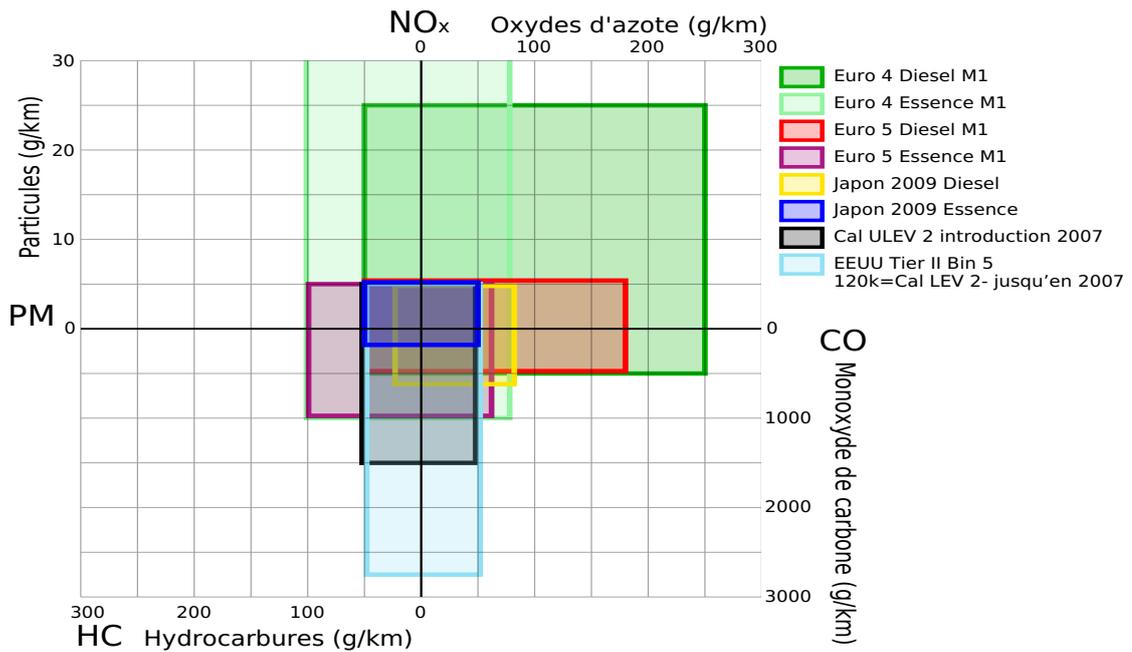


FIGURE 1.1 – Comparaison des valeurs limites d'émissions des véhicules en Europe, au Japon et aux États-Unis

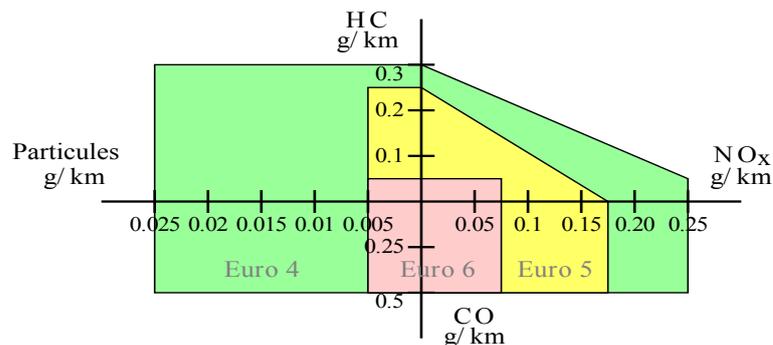


FIGURE 1.2 – Évolution des seuils des normes Euro (ici Euro 4 à Euro 6)

Afin de contrôler l'application des règlements dans les conditions de mesures les plus reproductibles possible, il existe des procédures de roulage standardisées ou "cycles normalisés" et des méthodes d'analyses également réglementées. Les cycles de test correspondent à un déroulement de vitesses sur une durée prédéfinie réalisé sur un banc à rouleaux. Les conditions de trafic dans les grandes capitales mondiales étant différentes, actuellement, il existe globalement un cycle de conduite par continent, sans oublier les pays comme le Japon ou le Canada qui ont leur propre réglementation sur des cycles de conduite particuliers. En Europe, il s'agit du cycle NEDC (New European Driving Cycle, voir Figure 1.3) composé de la répétition de cycles dit "urbains" ECE 15 (Economic Commission for Europe), dont la vitesse maximale n'excède pas les 50 km/h, suivis d'un cycle "extra-urbain" EUDC (Extra Urban Driving Cycle) avec une pointe à 120 km/h. Les limites réglementaires y sont données en g/km et sont généralement classées par catégorie de véhicule et type de carburant utilisé.

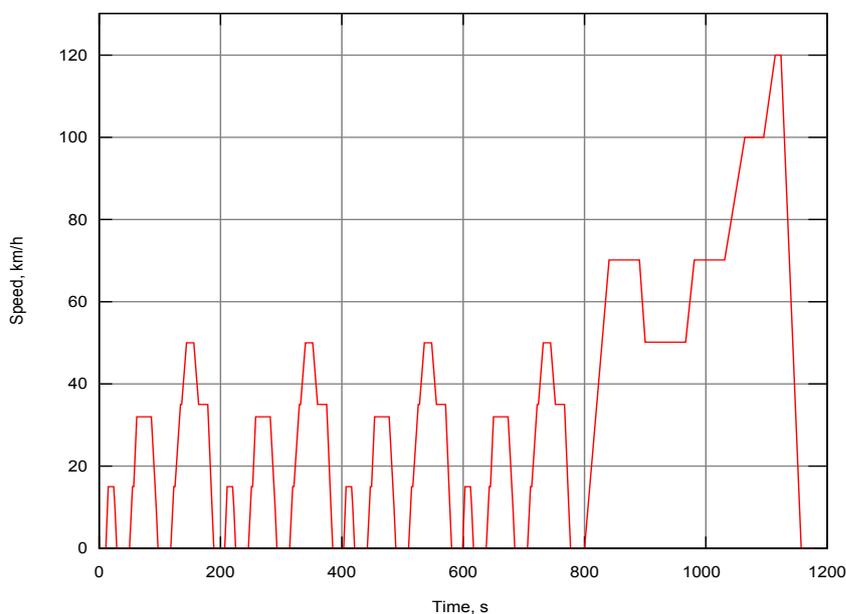


FIGURE 1.3 – Cycle Européen normalisé

Le tableau 1.1 illustre l'évolution de ces niveaux en Europe pour les véhicules particuliers Diesel. Ces niveaux doivent être vérifiés sur le véhicule neuf, et de plus, leur durabilité

doit être vérifiée jusqu' à un niveau de roulage déterminé (de 80000 à 160000 km selon les normes). Dans ce dernier cas, un facteur de durabilité est appliqué (entre 1 et 1.2 en Europe).

En plus de la mesure sur cycle normalisé qui permet d'homologuer le véhicule, on a introduit des contrôles de conformité en service (contrôles "In Use"). Cette obligation a été introduite en Europe en 2000 et elle concerne les véhicules de moins de 5 ans et/ou de 80000 km. Des campagnes de rappel sont possibles en cas de non-conformité.

On note qu'à partir de Euro 6 les véhicules embarquant de l'ammoniac (voir applications SCR en Section 1.2) ont une limitation instantanée sur le NH_3 de 10 ppm.

		Diesel					
		CO (g/km)	NO _x (g/km)	NO ₂ (g/km)	HC+NO _x (g/km)	PM (g/km)	PN ($\times 10^{12}$ /km)
Euro 2 (1996)	IDI	1.0	-	-	0.70	0.08	-
	DI	1.0	-	-	0.90	0.10	-
Euro 3 (2000)		0.64	0.50	-	0.56	0.05	-
Euro 4 (2005)		0.50	0.25	-	0.30	0.025	-
Euro 5 (2005)		0.50	0.180	-	0.25	0.005	-
Euro 6 (2014)		0.50	0.08	0.016	0.017	0.005	0.6

TABLE 1.1 – Évolution des normes Euro pour les véhicules particuliers Diesel. Ici, PM (Particle Mass) fait référence à la norme sur la masse des particules et PN (Particle Number) à celle sur le nombre limite de particules autorisées en moyenne.

Cas des particules

Les moteurs Diesel produisent une grande quantité de particules. Or il est actuellement connu que ce sont les particules les plus fines qui sont les plus nocives. Jusqu'alors la norme ne mesurait que la masse des particules (dans le tableau précédent PM), favorisant alors l'élimination des particules les plus grosses et donc les moins toxiques. C'est la raison pour laquelle la norme Euro 6 introduit une notion de nombre de particules émises (dans le tableau précédent PN) en plus de la limitation sur les masses. C'est une notion qui n'a pas été abordée dans ce travail, nous n'en dirons donc pas plus à ce sujet.

Vers une harmonisation globale des cycles d'homologation : les normes Euro 6 préliminaire, Euro 6 finale et Euro 7

Depuis quelques années, un nombre croissant d'étude remet en cause la viabilité du système actuel de calcul des consommations et de la pollution des véhicules neufs. En fait, ces méthodes ne tiennent pas compte des nouvelles évolutions technologiques (notamment avec l'arrivée des véhicules électriques et hybrides) et on constate généralement une différence d'à peu près 20 % entre les données constructeurs et celles constatées réellement par le client. Par exemple, en Europe, le cycle NEDC se déroule à une température de 20°C avec une vitesse maximale de 120 km/h tenue pendant seulement 10 secondes et une vitesse moyenne de 33 km/h, ce qui est faiblement représentatif des conditions

réelles de conduite. Les premiers efforts consentis arriveront dès 2014 avec l'application de la norme Euro 6 dite "*préliminaire*" qui imposera deux cycles d'homologation, un cycle NEDC chaud à 20°C et un froid à -7°C. Mais si les normes existent depuis de nombreuses années, les cycles d'essai et méthodes de mesure des émissions varient notablement suivant les continents. Pour permettre d'évaluer correctement l'impact des véhicules légers sur l'environnement du point de vue de leurs émissions de polluants à l'échappement, ainsi que leur efficacité énergétique, il est souhaitable que le plus grand nombre de pays possèdent les mêmes règlements techniques.

Profitant de l'arrivée prochaine de la norme Euro 6 préliminaire les pouvoirs publics souhaitent donc imposer une norme commune, la norme Euro 6 dite "*finale*" avec un nouveau cycle d'homologation baptisé WLTP (Worldwide Harmonized Light duty Tests Procedures). Ces recherches, menées depuis deux ans au sein des Nations Unies s'inscrivent dans le cadre d'une harmonisation mondiale du cycle d'essai pour l'homologation des véhicules légers. Les travaux ont consisté dans un premier temps en l'élaboration d'un cycle d'essai commun (pour l'instant adopté par l'Union Européenne, les États-Unis, l'Inde, le Japon et la Corée) pour la mesure des émissions et de la consommation de carburant, représentant trois modes de circulation : urbaine (divisée en deux parties), rurale et autoroutière et reproduisant des conditions de roulage plus représentatives des comportements de conduite des automobilistes. En parallèle cette harmonisation inciterait à revoir les procédures d'essais pour les véhicules conventionnels et électrifiés (électriques, hybrides) et à acquérir un ensemble de mesures permettant d'évaluer les capacités d'auto-diagnostic des éléments du GMP ainsi que les émissions hors cycle. La Figure 1.4 illustre le profil de ce nouveau cycle.

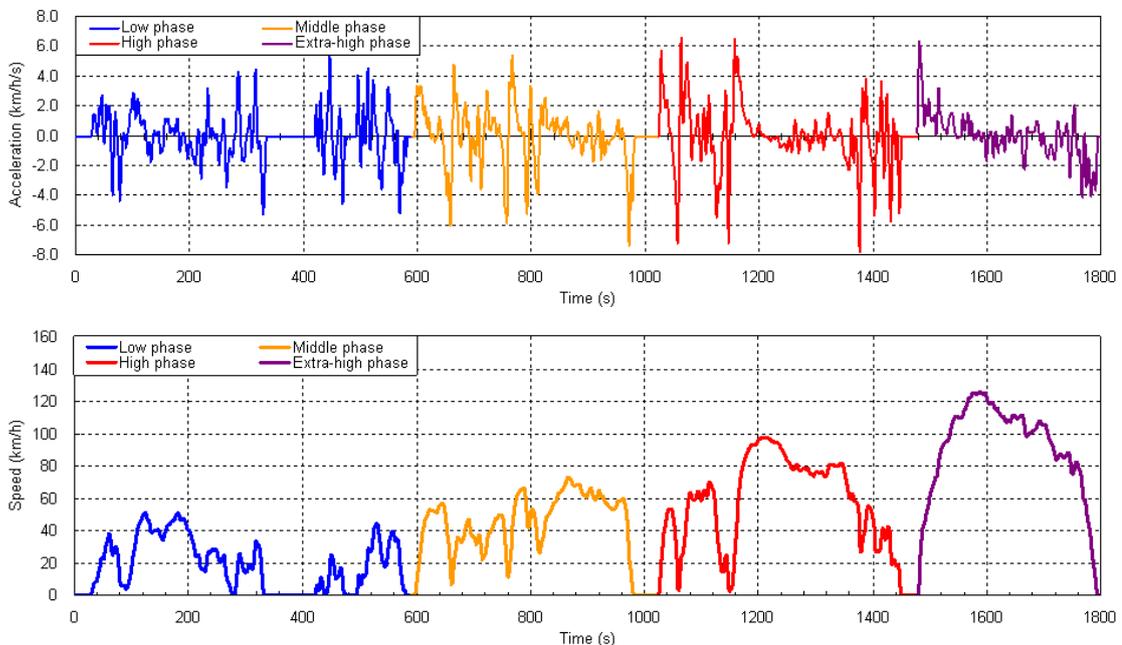


FIGURE 1.4 – Profil des accélérations et vitesses pour le cycle WLTP

Ce nouveau cycle est basé sur le tri des données de circulation réelle dans chaque pays/région (pratiques de conduite, point de changement de vitesse, ...) et la collecte de donnée

complémentaires comme l'analyse des distributions de fréquence relatives à la conduite dans les données précédemment collectées. Il balaye un champs de vitesses beaucoup plus large sur des durées plus longues et prend en compte des facteurs supplémentaires dans le calcul de la consommation comme par exemple l'utilisation de la climatisation. Sa mise en place progressive en Europe se profilerait à l'horizon 2017. La norme Euro 7 ne viendrait que plus tard (peut-être 2020) avec l'introduction supposée de cycles d'homologation avec des profils de conduite aléatoires.

1.1.1.2 Normes de diagnostic

La norme OBD

La deuxième composante importante des normes anti-pollution est le diagnostic embarqué, ou On-Board Diagnostics (OBD) des organes de dépollution. Il s'agit de l'ensemble des moyens mis en œuvre pour contrôler et détecter les détériorations éventuelles de l'ensemble des composants du Groupe Moto-Propulseur (GMP) affectant les émissions polluantes du véhicule. Ce type de normes existe aux États-Unis depuis les années 90 (normes OBD et OBD II), il est obligatoire en Europe (norme EOBD) depuis 2000 pour les véhicules essence et depuis 2003 pour les véhicules Diesel. En ce qui concerne cette norme, il est obligatoire d'allumer un voyant appelé MIL (pour Malfunction Indicator Led) si la défaillance d'un des composants surveillés provoque le dépassement d'un certain seuil d'émissions par le véhicule. Le défaut doit alors être enregistré dans la mémoire du calculateur. Le niveau des émissions est mesuré sur le cycle normalisé, le tableau 1.2 donne les valeurs correspondantes pour les normes EOBD en comparaison pour Euro 2000 et Euro 6.

	Diesel				
	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)	PM (g/km)	PN (×10 ¹² /km)
Euro 2000	3.2	0.4	1.2	0.18	-
Euro 6	0.75	0.14	0.14	0.009	1.2

TABLE 1.2 – Niveaux d'émissions de la norme de diagnostic EOBD (Euro 2000 et Euro 6) pour les véhicules particuliers Diesel

Le rapport d'efficacité en service ou In-Use Performance Ratio (IUPR)

À son application, la norme Euro 6 imposera le respect d'un critère d'efficacité sur la surveillance des éléments du GMP, il s'agit de l'IUPR, le but étant de mesurer et qualifier la fréquence de fonctionnement d'une surveillance spécifique de l'OBD par rapport à l'utilisation qui est faite du véhicule (par exemple le nombre de fois où le Filtre à Particules a été régénéré). Ce rapport doit être inférieur ou égal à une valeur seuil imposée par la législation. Pour un système de surveillance/diagnostic, l'IUPR est défini comme le rapport :

$$IUPR = \frac{C_{num}}{C_{den}} \quad (1.1)$$

où :

- C_{num} est le nombre de fois où le système de surveillance a effectué un diagnostic,
- C_{den} est le nombre de fois où les critères minima obligatoires de validation des normes sont effectivement respectés.

Les relevés de ces valeurs sont effectués sous un certain nombre de conditions qui ne seront pas détaillées ici. Les numérateurs et dénominateurs de ce rapport sont ensuite incrémentés, ou pas, à chaque cycle de conduite (pas plus d'une fois par cycle) en fonction du respect des critères de surveillance prédéfinis. Pour la norme Euro 6 le seuil de l'IUPR est fixé à 0.1.

1.1.1.3 Normes de consommation

La diminution de la consommation en carburant, est un enjeu majeur pour les constructeurs automobiles étant donnée la conjoncture mondiale actuelle. Les premiers à se lancer dans la réduction de la consommation des véhicules particuliers sont les États-Unis. En effet, depuis l'Acte de Politique Énergétique et de Conservation (EPCA) de 1975 la consommation des véhicules fait l'objet de normes spécifiques appelées normes CAFE (Corporate Average Fuel Economy). Mises en application dès 1978, ces normes imposent aux constructeurs automobiles d'atteindre un seuil pondéré par le nombre de ventes sur l'économie de carburant réalisée par l'ensemble de ses véhicules neufs. Constamment réévalué, le niveau d'économie initial de 18 mpg¹ est passé en 2011 à 30.2 mpg pour les véhicules particuliers. La Figure 1.5 illustre l'évolution de ces normes CAFE.

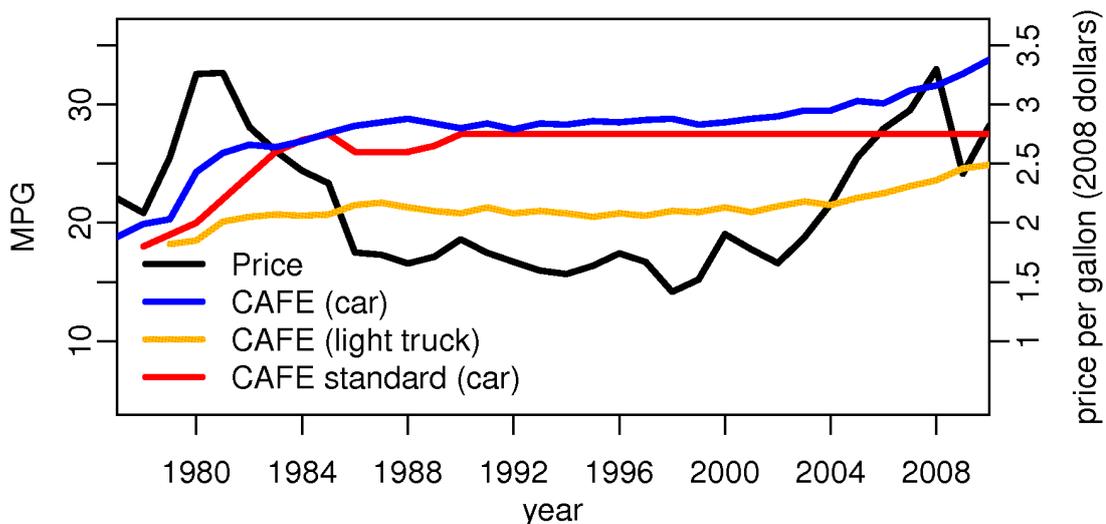


FIGURE 1.5 – Évolution des normes CAFE et des économies de carburant aux États-Unis

En Europe, la démarche est un peu plus tardive mais très ambitieuse. Le règlement européen prévoit que les émissions de CO₂ des automobiles soient, en moyenne par constructeur, ramenées à 130 g/km en 2012, grâce à l'amélioration des rendements moteurs, et des mesures supplémentaires sont envisagées sur d'autres segments (climatisation, pneus) pour atteindre les 120 g/km à cette date. Il s'agit du programme "air pur pour l'Europe" encore appelé programme CAFE (en référence à la norme américaine). Cette mesure

1. mile per gallon. 1 mile=1.6 km et 1 US gallon=3.78 l, d'où la relation $l_{100km} \equiv 3.78/((mpg*1.6)/100)$ où l_{100km} et mpg sont les mesures respectives en $l/100km$ et mile par gallon

contraignante se justifie d'autant plus qu'en 1998, l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) avait signé un accord volontaire avec la Commission européenne pour atteindre la norme de 140 g/km en 2008 (consommation moyenne d'environ 5 l/100 km) et 120 g/km en 2010. La Figure 1.6 illustre l'évolution de cette mesure pour différents constructeurs à l'échelle mondiale.

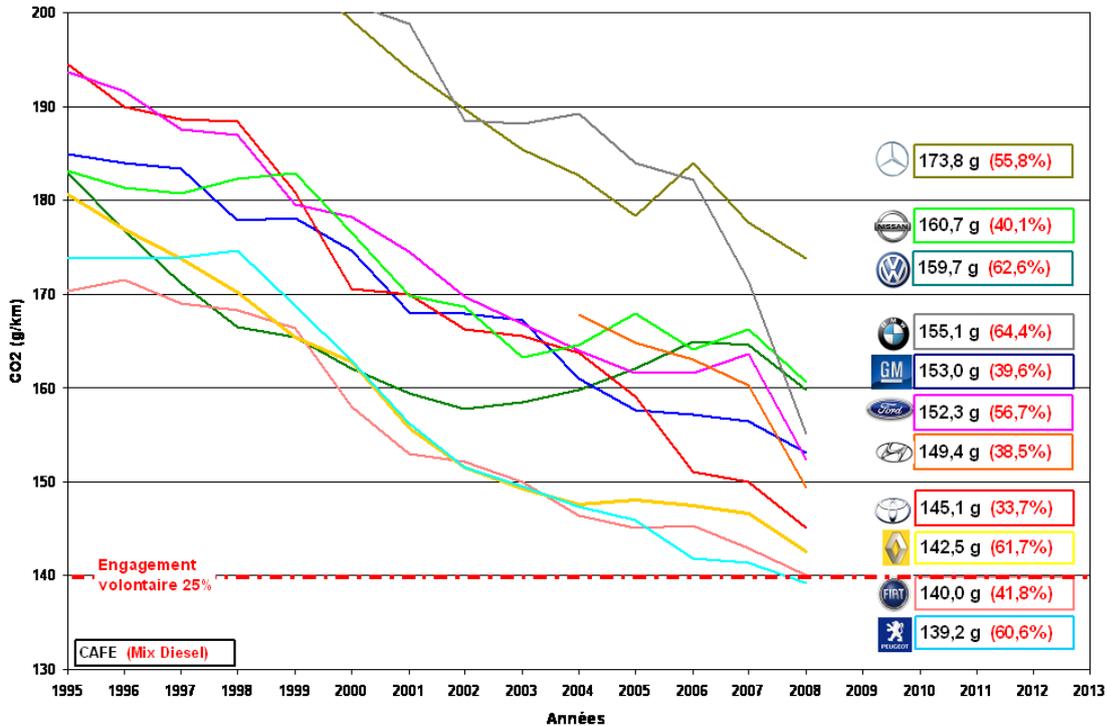


FIGURE 1.6 – Évolution de la mesure CAFE pour différents constructeurs automobiles

1.1.2 Méthodes et moyens de mesure des émissions de polluants

Afin d'évaluer la pollution émise par les véhicules, différents moyens de test ont été définis. La réglementation sur les émissions est applicable en sortie de pot d'échappement. La plupart du temps ces essais sont effectués à température ambiante et des procédures standardisées ont été mises en place de sorte à avoir les conditions de mesures de polluants les plus reproductibles possible. Pour les véhicules particuliers ces tests sont effectués sur un banc dynamométrique à rouleaux avec des cycles de conduite normalisés (comme par exemple le cycle NEDC en Europe). Le véhicule est installé sur un banc à rouleaux dont l'absorption de puissance est réglée pour reproduire les conditions de roulement du véhicule sur une route plate et simuler également son inertie. Pendant la durée d'un cycle, un prélèvement des gaz d'échappement est nécessaire afin d'en assurer l'analyse.

La méthode d'analyse de la pollution d'un véhicule est la méthode CVS (Constant Volume Sampling) ou prélèvement à débit variable ou encore méthode dite "méthode du sac". Ce principe de mesure, identique pour chaque pays se base sur le prélèvement d'un échantillon dans un débit total de gaz constant. Un ensemble de pompe permet de collecter en continu dans des sacs des fractions constantes de gaz d'échappement dilués

d'une part, et de l'air de dilution d'autre part et de cumuler ainsi les émissions sur la durée de l'essai. À la fin de l'essai, les polluants règlementés (HC, CO, NO_x et dans un futur proche NO₂ voire NH₃) y sont analysés à la fois dans les sacs dont les compositions sont représentatives de l'ensemble du gaz prélevé et dans l'air de dilution selon des méthodes d'analyse bien précises. On peut citer en exemple les méthodes spectroscopiques, ou les méthodes d'absorption dans l'infrarouge. Ces méthodes d'analyse sont décrites dans [6]. Dans le cas particulier des véhicules à motorisation Diesel, les risques de condensation des hydrocarbures plus lourds dans les sacs obligent à effectuer une analyse en continu des HC. Les gaz dilués sont donc transférés jusqu'à l'analyseur par une ligne chauffée à environ 190 °C et un intégrateur permet le calcul des émissions cumulées sur la durée du cycle. La Figure 1.7 permet de d'illustrer le principe de fonctionnement d'une installation fonctionnant par cette méthode.

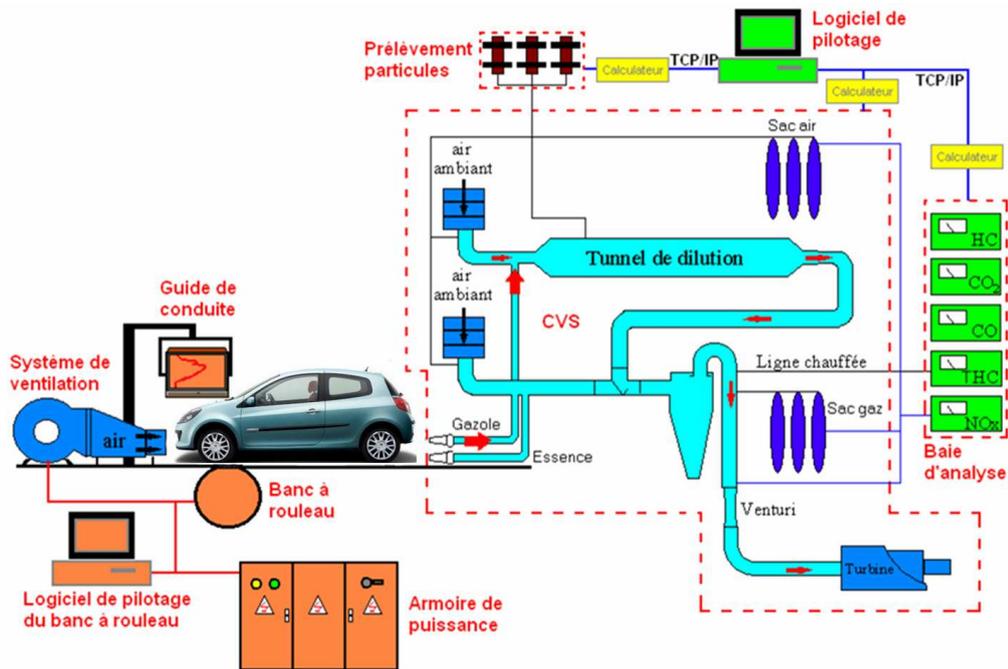


FIGURE 1.7 – Exemple d'installation pour l'homologation des véhicules légers sur banc à rouleaux

On note que pour les véhicules Diesel la mesure des particules (en masse et en nombre) est également effectuée grâce à la mise en place d'un tunnel de dilution. Cette méthode qui ne fait pas partie de cette étude est également explicitée dans [6].

1.2 Solutions technologiques pour la réduction des émissions de polluants

Les moteurs Diesel présentent un très bon rendement mais posent des problèmes spécifiques de pollution en produisant de grandes quantités d'oxydes d'azote ou NO_x. Ce problème provient du fonctionnement de ces moteurs avec un excès d'air, par conséquent d'oxygène, qui en présence d'azote et des hautes températures induites par la combustion moteur, mène à la formation de NO_x.

Les normes anti-pollution concernant les moteurs Diesel mettent l'accent sur la réduction des émissions de NO_x et des particules de suie, par conséquent nous allons présenter dans les Sections qui suivent une liste non exhaustive des procédés développés essentiellement pour la réduction de ces deux types de polluants.

1.2.1 La dépollution chez les constructeurs automobiles

1.2.1.1 Dépollution directe du moteur

La majeure partie des oxydes d'azote provient de l'augmentation de la température dans la chambre de combustion, par conséquent les constructeurs européens ont mis l'accent sur des procédés permettant, par exemple, d'abaisser la température de flamme lors de la combustion.

Réduction des émissions de NO_x par combustion retardée :

La combustion retardée consiste à retarder l'injection du carburant de telle sorte que la combustion ait lieu avec des températures de flamme plus faibles. Mais cette méthode présente un certain nombre de limites puisqu'elle conduit à une augmentation des émissions d'hydrocarbures imbrûlés et provoque également une baisse du rendement de combustion.

Réduction des émissions de NO_x par la Recirculation des gaz d'échappement :

Ce procédé, communément appelé EGR (Exhaust Gas Recirculation), a pour objectif principal de réduire la formation des NO_x par réduction simultanée de la température de combustion et de la concentration en oxygène. En effet, dans ce procédé un conduit permet la recirculation d'une partie des gaz d'échappement et leur mélange à l'air lors de la phase d'admission, cette quantité de gaz recirculé remplaçant alors une quantité égale d'air frais. Des taux d'EGR élevés permettent effectivement d'obtenir de faibles émissions de NO_x , mais en cas d'absence de modification du système de suralimentation, la réduction de la quantité d'oxygène augmentera alors les fumées du moteur.

1.2.1.2 Les systèmes de post-traitement

Avec la sévèrisation importante des normes sur les émissions de polluants, l'utilisation de systèmes de post-traitement catalytiques à l'échappement est en augmentation. Ces systèmes sont généralement composés d'un ou de plusieurs pots catalytiques associés à un ensemble de capteurs et unités de calcul nécessaires aux applications de contrôle et diagnostic. Plusieurs solutions sont proposées.

Réduction des émissions de particules par les Filtres à Particules :

Les particules de suie qui n'ont pas été brûlées dans la chambre de combustion peuvent être traitées par un Filtre à Particules (FAP). Celui-ci agit en filtrant les particules à travers une couche poreuse, à température égale à celle des gaz d'échappement. Il faut prévenir la rétention et l'accumulation des particules de suie dans le filtre lorsque la température des gaz d'échappement est trop faible et prévoir la régénération du filtre avant que les pertes de charge dues à l'accumulation des suies devienne préjudiciable. Le Filtre à Particules est récemment devenu obligatoire pour les véhicules Diesel neufs. Si d'un point de vue technique, il s'agit d'une révolution technologique permettant une élimination drastique des particules, son coût reste élevé et les problèmes liés à la surconsommation qu'il génère et à son entretien persistent.

Réduction des émissions par le catalyseur d'oxydation :

Le catalyseur d'oxydation ou encore DOC (Diesel Oxidation Catalyst) permet de traiter les hydrocarbures imbrûlés (HC) et le monoxyde de carbone (CO) émis à l'échappement et de les transformer en produits moins toxiques comme le CO₂ et l'eau. A l'inverse du Filtre à Particules, ce catalyseur ne pose pas de problème de colmatage par accumulation de particules solides.

Réduction des émissions de NO_x par le système de Réduction Catalytique Sélective :

Le système de Réduction Catalytique Sélective ou encore SCR (Selective Catalytic Reduction) permet la réduction sélective des NO_x par l'utilisation d'un réducteur spécifique, en l'occurrence l'ammoniac (NH₃). Ces systèmes présentant généralement une bonne efficacité (de l'ordre de 80%) nécessitent la mise en place d'une infrastructure de génération d'ammoniac à partir d'un volume d'urée embarqué (sous forme liquide ou solide). L'implantation de ces systèmes sur les véhicules posent donc des contraintes d'encombrement, de coût et d'entretien particuliers. Initialement envisagés pour les véhicules poids-lourds, l'avènement de la norme Euro 6 et la sévèrisation des normes OBD obligeront certainement tous les constructeurs européens à opter pour cette solution. Elle est déjà appliquée à beaucoup de véhicules commercialisés aux États-Unis où les normes sur les émissions de polluants sont beaucoup plus strictes qu'en Europe (Par exemple, la Mercedes E320 CDI "Bluetec"). Le système SCR, plus précisément décrit en Section 1.2.3.2 fait l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre 4.

Réduction des émissions de NO_x par le système Piège à NO_x :

Le système piège à NO_x ou encore Lean NO_x Trap (LNT) fonctionne selon un principe différent des catalyseurs précédents. Il permet de stocker les NO_x en présence d'un excès d'oxygène (mélange pauvre) et à intervalle régulier, le moteur passe en mélange riche afin de réduire les NO_x stockés par les réducteurs en présence dans le gaz d'échappement à ces instants. Les systèmes à base de piège à NO_x ont un grand potentiel d'efficacité (supérieur à 70%), mais ils nécessitent la mise en place de stratégies de contrôle des purges très lourdes. Par ailleurs, les pièges à NO_x présentent certaines limites qui constituent un frein à leur généralisation. Leur performance à basse température (<200°C) est souvent jugée trop faible, leur coût élevé du fait de l'utilisation en quantité de métaux précieux et leur durabilité s'avère discutable car ils s'empoisonnent rapidement au soufre présent dans le carburant. Toutefois, c'est une technologie que Renault a choisi d'étudier pour son potentiel élevé de réduction dès 2008 avec le Scénic. Le piège à NO_x, plus précisément décrit en Section 1.2.3.1 fait l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre 3.

1.2.1.3 Les technologies alternatives

Les véhicules hybrides :

Un véhicule hybride est un véhicule utilisant deux sources d'énergie pour sa traction. Il existe plusieurs concepts de véhicules hybrides utilisant les piles à combustible, les turbines à gaz, des moteurs Diesel ou essence en combinaison avec des batteries, des supercapacités et des roues d'inertie. Ce type de motorisation permet une diminution de 10% à 50% de la consommation globale des véhicules et limite de façon significative les émissions de polluants. C'est le choix ambitieux qu'a fait Toyota depuis 1997 avec son modèle Prius et plus récemment avec ses modèles Yaris et Auris.

Les véhicules électriques :

Un véhicule électrique est un véhicule pouvant se déplacer grâce à la force électromotrice de moteurs électriques. La voiture est généralement équipée d'un ou plusieurs moteurs électriques dont la puissance totale peut aller de 15 kW à plus de 200 kW selon la taille du véhicule, l'usage et les performances recherchées. Une batterie fournit l'énergie provenant de la recharge par câble depuis une source extérieure et, selon les modèles, de la récupération d'énergie lors de la décélération du véhicule, le moteur fonctionnant alors en générateur. Avec une autonomie moyenne annoncée selon les constructeurs entre 100 km et 300 km les véhicules électriques ne produisent pas directement de polluants ni de CO₂, ils s'imposent ainsi comme solutions très stratégiques vis-à-vis des enjeux environnementaux actuels. Il s'agit d'une technologie d'avenir à laquelle la majorité des constructeurs porte un intérêt certain.

1.2.2 La dépollution au sein de Renault

Si ces dernières années, Renault s'est beaucoup investi dans le projet ambitieux de développement et commercialisation des véhicules électriques et autres hybridations, les estimations montrent que, d'ici à 2020, le parc automobile français sera composé de 80% à 90% de véhicules thermiques (Essence et Diesel). D'où la nécessité de renforcer et d'approfondir les recherches en matière de dépollution pour les architectures de post-traitement Essence et Diesel. Les nouveaux cycles d'homologation pressentis (notamment avec le projet d'harmonisation sur cycle WLTP) vont augmenter de façon drastique les émissions de NO_x à l'échappement moteur. Par conséquent, la mise en place de la Norme Euro 6 imposant des niveaux d'émission de polluants très bas (avec une baisse de plus de 50% sur le niveau des émissions de NO_x par rapport à Euro 5) imposent aux constructeurs de revoir nécessairement les méthodes et architectures de dépollution afin de permettre le passage de ces normes. Les systèmes piège à NO_x et SCR se trouvent être actuellement les solutions à plus fort potentiel d'efficacité de réduction des oxydes d'azote sur le marché. C'est donc naturellement que Renault s'est orienté vers ces deux solutions à travers un ensemble de projets de Recherche et Développement pour atteindre les objectifs fixés par la réglementation. De nombreuses solutions, en cours d'étude ou en cours d'industrialisation ont été mises en place pour atteindre ces normes. Nous prendrons pour exemple les deux projets rattachés à ces travaux et principalement à l'origine de cette thèse.

1.2.2.1 Le projet HENT (High Efficiency NO_x Trap)

L'objectif du projet HENT (Accord d'application obtenu le 28 décembre 2008) a été de renforcer et d'améliorer les performances de dépollution, notamment en termes de traitement de NO_x à travers l'utilisation du piège à NO_x pour être capable de faire face à la norme Euro 6. Pour ce faire, les ingénieurs de Renault sont partis du constat suivant : les performances du piège à NO_x pourraient être nettement plus élevées en fonctionnement normal si son efficacité n'était pas fortement dépendante de la température (voir Section 1.2.3.1). En effet pour certaines applications (par exemple pour les véhicules poids-lourds), les architectures classiques avec piège à NO_x se révèlent insuffisantes pour traiter les émissions de NO_x. Afin d'accroître ses performances, trois solutions potentielles ont donc été identifiées :

- une meilleure imprégnation du catalyseur (à négocier avec les fournisseurs)

- l'augmentation du volume des pièges à NO_x
- la mise en place d'architectures innovantes combinant différents catalyseurs de dépollution (piège à NO_x et SCR ou combinaison de deux pièges à NO_x)

C'est cette dernière solution qui a été retenue pour ce projet, permettant entre autres, d'élargir la fenêtre d'efficacité du piège à NO_x à travers les architectures suivantes :

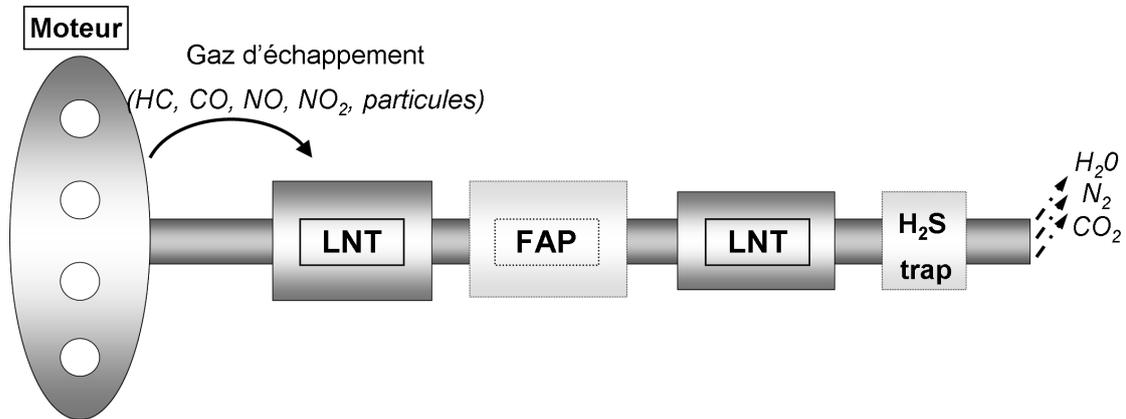


FIGURE 1.8 – Exemple d'architecture de dépollution comprenant un piège à NO_x sous turbo, un filtre à particule (FAP), un piège à NO_x sous plancher et un filtre à odeur (H_2S trap)

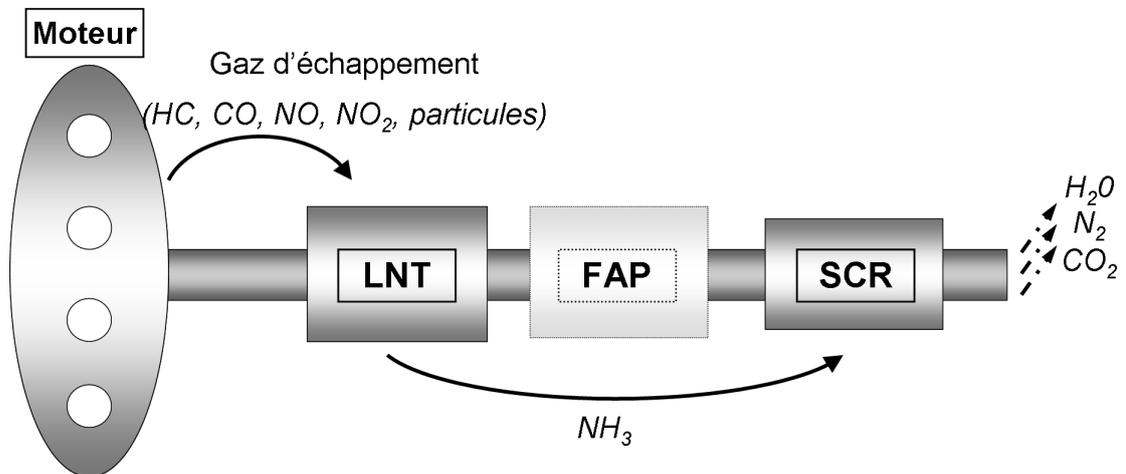


FIGURE 1.9 – Exemple d'architecture de dépollution comprenant un piège à NO_x sous turbo, un filtre à particule (FAP) et un catalyseur SCR passif

La figure 1.8 illustre une architecture à double piège à NO_x comprenant un bloc de post-traitement sous turbo constitué d'un piège à NO_x et d'un Filtre à Particules, et un second piège à NO_x sous plancher après le Filtre à Particules. La présence de soufre dans le carburant (présent dans les gaz d'échappement sous forme de SO_2) génère un empoisonnement des sites de stockage du piège à NO_x . En effet le SO_2 entre en compétition avec les NO_x pendant la phase de stockage et nécessite donc la mise en place de stratégies

de désulfatation du piège. Ces processus de désulfatation à haute température provoquent l'émission de particules de SO_2 mais également de grandes quantités de H_2S , gaz nocif et très inconfortable. D'où la nécessité de recourir à un "filtre à odeur ou H_2S trap". Cette architecture a fait l'objet d'une étude présentée au Chapitre 5.

La figure 1.9 illustre une architecture combinant piège à NO_x et un système SCR passif (sans système d'injection d'ammoniac) comprenant un bloc de post-traitement sous turbo constitué d'un piège à NO_x et d'un Filtre à Particules, et un système SCR sous plancher après le Filtre à Particules. La synergie entre les deux systèmes est rendue possible par le fait que le SCR profite de la capacité du piège à NO_x à produire de l'ammoniac pendant les phases de purge. Cela permet de s'affranchir notamment de l'encombrement généré par le volume d'urée embarqué. De plus le système SCR a la capacité de traiter le H_2S , ce qui évite l'ajout d'un H_2S trap dans la ligne d'échappement.

1.2.2.2 Le projet NATURE (NO_x After-Treatment with UREa)

Ce projet (débuté en 2008, et dont la fin est prévue en 2014) s'inscrit également dans la volonté de Renault de mettre au point des technologies de dépollution automobile répondant aux objectifs élevés de la réglementation Euro 6 (préliminaire et finale) mais également aux problématiques supposées "hors cycle" de la future norme Euro 7, dans un souci de durabilité et de performance à coût réduit. Le système SCR est une solution de choix pour répondre à ces critères. Cependant, la technologie SCR ne permet pas à elle seule de respecter tous les objectifs fixés notamment en termes d'émissions de CO_2 , c'est la raison pour laquelle différents types d'architectures ont été proposés comme le montrent les deux exemples suivants.

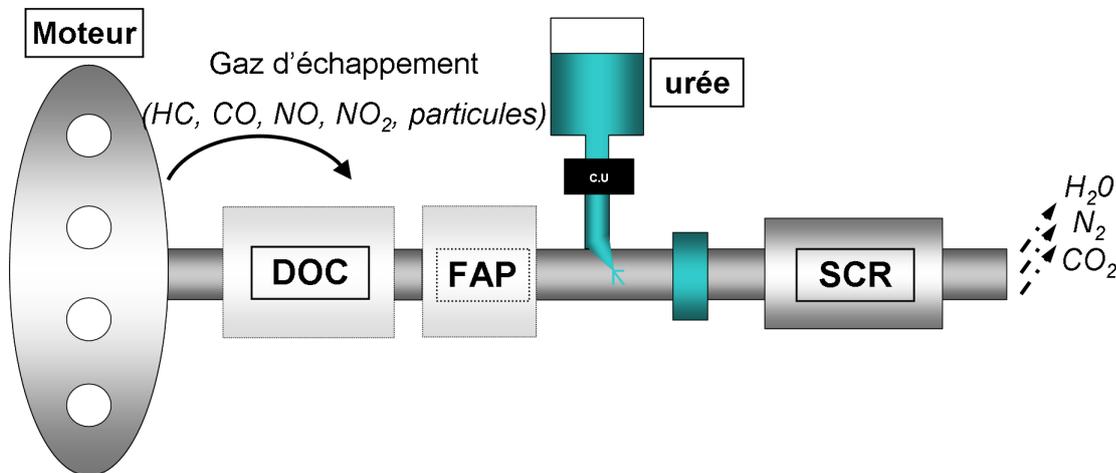


FIGURE 1.10 – Exemple d'architecture SCR comprenant un catalyseur d'oxydation (DOC), un filtre à particule (FAP) et un catalyseur SCR

La figure 1.10 illustre une architecture SCR classique combinant un catalyseur d'oxydation (DOC) pour le traitement des HC et CO, un filtre à particule (FAP) pour les suies et un catalyseur SCR passif. Une utilisation efficace et optimisée du système permettrait d'atteindre les objectifs imposés par la réglementation.

Le contrôle de cette architecture a fait l'objet d'un dépôt de brevet et est étudié au Chapitre 4.

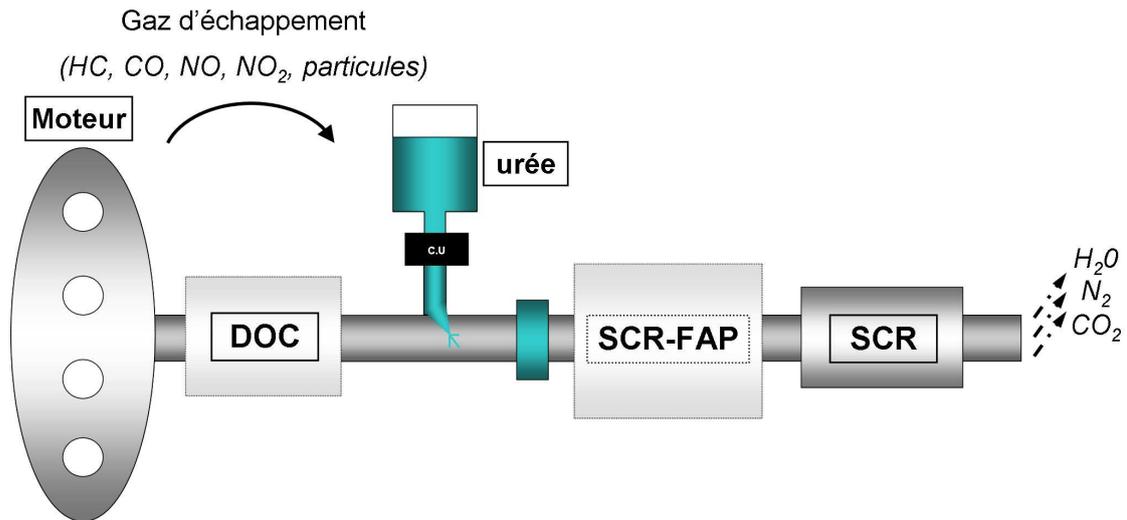


FIGURE 1.11 – Exemple d'architecture SCR comprenant un catalyseur d'oxydation (DOC), un filtre à particule Catalysé (SCR-FAP) et un catalyseur SCR

La figure 1.11 illustre une architecture combinant un Filtre à particule catalysé et un système SCR passif. Dans le domaine de la dépollution Diesel, le système SCR-FAP est une solution alternative pour le traitement des émissions polluantes pour le post-traitement des gaz d'échappement. Contrairement aux architectures conventionnelles consistant à la mise en série d'un catalyseur SCR et d'un FAP (Figure 1.10), ce filtre intégrant une technologie SCR permet de contrôler à la fois les émissions d'oxydes d'azote (nitrates et nitrites) et les suies, permettant à la fois une réduction en coût et volume par rapport à une architecture classique. Cependant, si les températures à ce niveau de la ligne d'échappement augmentent l'efficacité du catalyseur et en conséquence le gain CO₂ (température d'activation du catalyseur atteinte plus rapidement), l'exotherme engendré par la régénération du catalyseur génère des fuites importantes d'ammoniac, composé fortement odorant et toxique. Ainsi un catalyseur SCR de faible volume est rajouté en aval du système afin de capter l'excédent de NH₃ issu du premier catalyseur et éviter ainsi leur relargage dans l'environnement. Une conséquence non négligeable est que l'on pourra de cette façon, réduire également l'excédent de NO_x non traité par le catalyseur en amont et améliorer l'efficacité globale de l'architecture.

Le contrôle optimisé de cette architecture a également fait l'objet d'un dépôt de brevet et est présenté au Chapitre 5.

1.2.3 Présentation des systèmes étudiés

Dans ce paragraphe, nous fournissons des modèles pour les différentes architectures de dépollution en tenant compte des nouvelles contraintes induites par la nouvelle norme Euro 6 et l'apparition de nouvelles espèces de polluants règlementés. Sont uniquement concernés les systèmes piège à NO_x et SCR. Les effets de la régénération passive du filtre à particules (voir [7], [8]) dans les architectures précédentes sont négligés il n'est donc pas nécessaire de modéliser son influence vis à vis des polluants règlementés autres que les suies (phénomène étudié à part). Nous allons ainsi présenter de façon succincte les deux systèmes en question.

1.2.3.1 Introduction à l'étude du système piège à NO_x

Un piège à NO_x est un système catalytique dont la fonction première est de collecter les NO_x (sous la forme NO et NO_2) des gaz d'échappement afin de ne pas rejeter ces polluants dans l'environnement. Un piège à NO_x ressemble, dans sa structure générale, à un pot catalytique classique de type trois voies. Cette structure est illustrée dans la figure 1.12. On distingue plusieurs constituants :

- **Le monolithe** : c'est un support composé d'un très grand nombre de canaux parallèles, il peut être métallique ou en céramique.
- **Le washcoat** : c'est un matériau poreux destiné à offrir une très grande surface spécifique (surface de contact gaz/solide), ce qui permet de favoriser les réactions catalytiques.
- **Les additifs du washcoat** : le washcoat comporte différents oxydes métalliques (Cerium, Nickel, Baryum ...). Ils permettent de le stabiliser thermiquement et favorisent les réactions de stockage d'Oxygène et de NO_x .
- **L'imprégnation en métaux précieux** : des métaux précieux actifs sont dispersés à la surface du washcoat. Les sites formés par ces métaux permettent de favoriser les différentes réactions qui sont à la base du fonctionnement du piège. Les métaux les plus couramment utilisés sont le Platine (Pt), le Palladium (Pd) et le Rhodium (Rh).

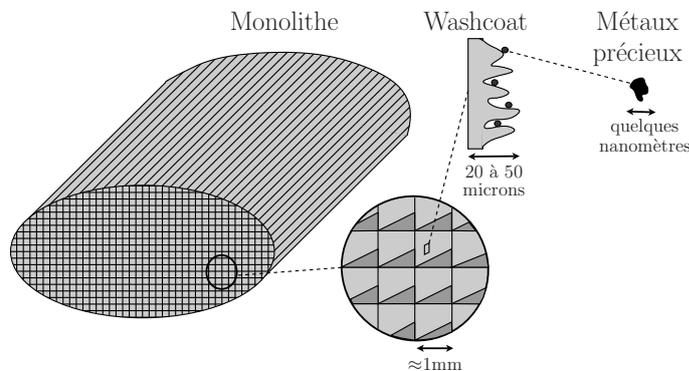


FIGURE 1.12 – Piège à NO_x

La spécificité d'un piège à NO_x réside dans le fait qu'il comporte, parmi les additifs du washcoat, des oxydes métalliques qui favorisent le stockage des NO_x , dont le plus couramment utilisé est l'oxyde de Baryum.

Une sonde d'Oxygène fournit un signal en fonction de la concentration relative des réducteurs et des oxydants. Ce rapport normalisé par sa valeur en mélange stœchiométrique est communément appelé la *richesse*. En mélange riche la richesse est supérieure à 1 et inférieure à 1 en mélange pauvre. En mélange stœchiométrique elle prend la valeur 1 (cas des véhicules essence).

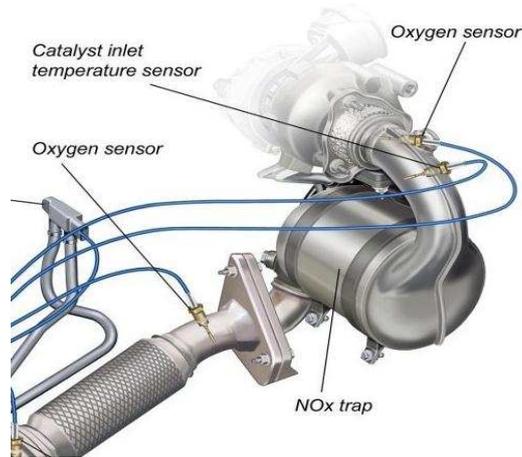


FIGURE 1.13 – Exemple de système Piège à NO_x

Le stockage des NO_x se fait généralement en deux étapes. D'abord le NO est oxydé pour former du NO_2 , celui-ci est ensuite adsorbé sur des sites d'oxydes métalliques (MO), selon le mécanisme illustré par la figure 1.14. La purge des NO_x est réalisée par un passage en mélange riche² des gaz d'échappement. Pendant cette phase, l'absence d'oxygène favorise la décomposition des nitrates métalliques $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ et l'apport d'espèces réductrices (HC , CO , H_2) permet de traiter les NO_x désorbés.

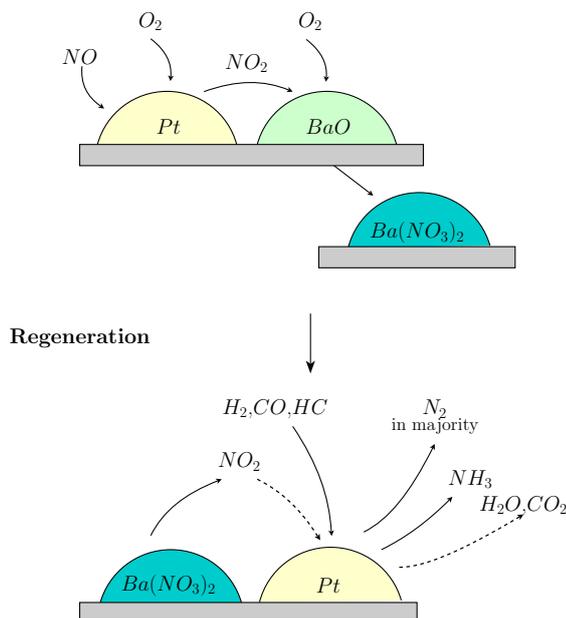


FIGURE 1.14 – Mécanisme de stockage des NO_x

Le passage en mélange riche peut se faire par injection tardive de carburant dans les cylindres ou par injection de reformât directement à l'entrée du piège.

Outre le mécanisme de stockage/purge des NO_x , les catalyseurs de type piège à NO_x disposent d'une fonction "trois voies" comme les catalyseurs classiques. En effet, autour

2. excès de réducteurs

de la stœchiométrie, et grâce aux métaux précieux (Pt, Pd, Rh), un catalyseur de type piège à NO_x traite simultanément les trois polluants réglementés (HC, CO, NO_x).

Stockage / Réduction des NO_x :

Le stockage des NO_x est le phénomène qui différencie le piège à NO_x des catalyseurs classiques de type “trois voies”. Ce phénomène est possible grâce à l’addition d’oxydes métalliques spécifiques au washcoat, dont le plus couramment utilisé est l’oxyde de baryum BaO.

La capacité maximale de stockage des NO_x (appelée NSC pour NO_x *Storage Capacity*) dépend du nombre de sites d’oxydes métalliques disponibles (oxyde de baryum par exemple). Néanmoins, certaines études montrent qu’il n’y a pas de relation de proportionnalité entre la NSC et le nombre de sites de baryum. Ce fait peut être expliqué à travers le mécanisme de stockage proposé précédemment. En effet, avant d’être stocké, le NO est d’abord oxydé sur les sites de platine, ce qui laisse supposer que la NSC serait plutôt proportionnelle au nombre de sites de baryum proches de sites de platine.

Par ailleurs, la NSC n’est pas atteinte dans toutes les conditions, et ceci, même si on laisse le catalyseur stocker des NO_x pendant un temps suffisamment long. En fait, la quantité de NO_x effectivement stockable dépend de la température, de la concentration des NO_x à l’entrée du catalyseur, ainsi que de celle de l’oxygène. L’allure de la dépendance en température est donnée dans la figure 1.15.

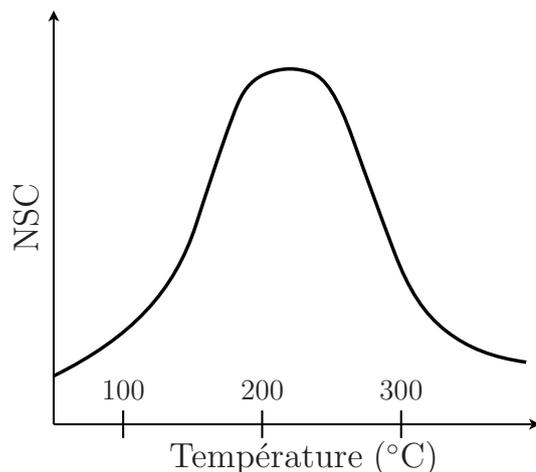


FIGURE 1.15 – Allure de la NSC (Capacité de stockage des NO_x)

Les phénomènes chimiques et les mécanismes en jeu durant les périodes de stockage ou de purge des NO_x font l’objet de nombreuses hypothèses, souvent différentes selon les auteurs. La phase de stockage des NO_x a fait depuis très longtemps l’objet d’études approfondies alors que ce n’est que depuis peu que certains auteurs s’intéressent à la phase de réduction. La plupart s’accorde sur la réduction des NO_x lors de la phase de purge en N_2 mais aussi en ammoniac NH_3 (voir [1]-[2], [9]). L’intérêt de cette réaction repose sur l’apport potentiel et en quantité suffisante d’ammoniac permettant ainsi une réduction sélective des NO_x par cette substance. Ceci constitue un outil supplémentaire dans la réduction des oxydes d’azote. La Figure 1.16 illustre ce principe.

Stockage / Destockage de l’Oxygène :

L’addition d’oxydes de cérium au washcoat donne au piège à NO_x (comme aux catalyseurs

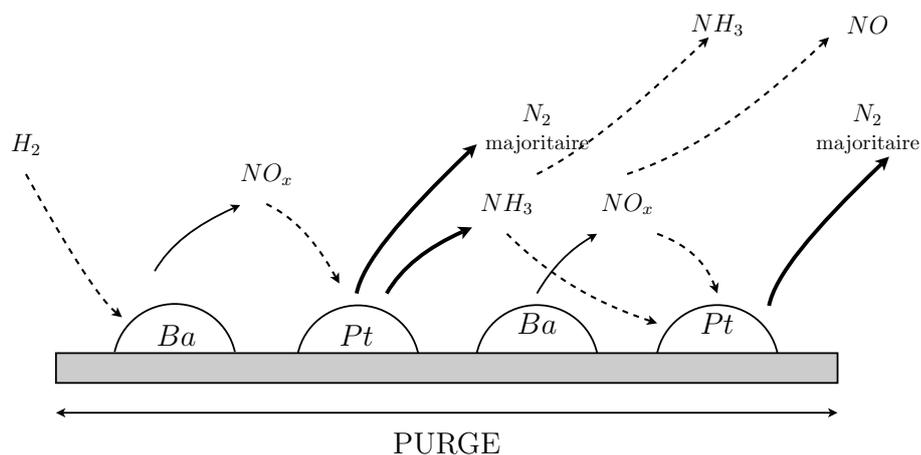


FIGURE 1.16 – Mécanisme de production du NH_3 pendant la purge

classiques) la capacité de stocker l'oxygène. La capacité de stockage d'oxygène a deux intérêts : elle permet d'une part, d'améliorer l'efficacité sur les HC et le CO en milieu légèrement riche par l'effet du déstockage, d'autre part, elle augmente l'efficacité sur les NO_x en milieu légèrement pauvre. En effet, l'oxygène stocké laisse les métaux précieux actifs pour une réduction des NO_x par le CO. L'inconvénient du stockage d'oxygène pour un piège à NO_x réside dans la diminution de l'efficacité de la purge des NO_x . En effet, lors d'un passage en milieu riche, l'oxygène stocké rentre en concurrence avec les NO_x sur les réducteurs disponibles, ce qui rallonge la durée des purges pour la même quantité de NO_x purgée.

Remarque 1.1. *L'efficacité du piège à NO_x est très dépendante du niveau de soufre présent dans les gaz d'échappement (sous la forme SO_2). En pratique, il est possible de perdre 60% d'efficacité après un fonctionnement prolongé (environ 70 heures) à 110 ppm de soufre. S'il y a quelques années cela constituait un frein majeur à l'adoption de la technologie piège à NO_x dans des applications de grande série, les niveaux futurs de soufre dans les carburants envisagés par la législation diminueront la nécessité de recourir à des stratégies de désulfatation du catalyseur. Ce phénomène n'a pas été pris en compte dans le cadre de cette thèse mais mérite que l'on s'y intéresse dans des applications futures.*

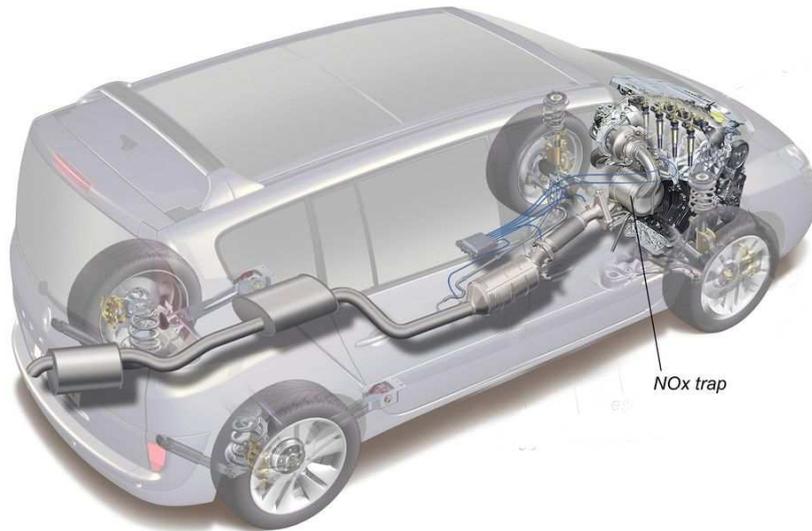


FIGURE 1.17 – Piège à NO_x sur Renault Espace

1.2.3.2 Introduction à l'étude du système catalytique de type SCR (Selective Catalytic Reduction)

La SCR est une solution technologique alternative au piège à NO_x pour le post-traitement. Elle permet le traitement des NO_x issus des gaz d'échappement par adjonction d'urée dans ceux-ci, afin qu'ils ne soient pas rejetés dans l'environnement. La structure globale d'un système catalytique SCR est exposé en figure 1.18. Cette architecture diffère de celle comprenant le piège à NO_x dans le fait qu'elle se compose de la façon suivante :

- **Un réservoir d'urée** : c'est un volume d'urée embarqué qui après passage dans un système d'hydrolyse donnera du NH_3 .
- **Une unité de contrôle** : l'unité de contrôle ou "dosing unit" permet de gérer de façon dynamique la quantité d'urée injectée pour le traitement des NO_x .
- **Un monolithe** : de structure identique au NO_x trap, il est le plus souvent composé d'oxydes métalliques sur support TiO_2 ou Al_2O_3 .
- **Un mélangeur (gas mixer)** : Cet élément permet d'homogénéiser le mélange gazeux en entrée de catalyseur. En diluant l'ammoniac obtenu après hydrolyse de façon homogène, on obtient, indépendamment des rapports volumétriques, des concentrations et des températures, une distribution optimale du réducteur dans le flux des gaz d'échappement en amont du réacteur catalytique.

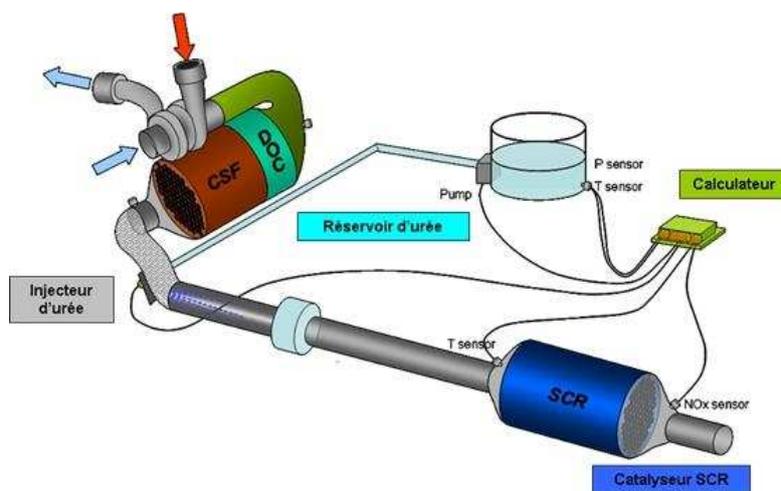


FIGURE 1.18 – Un exemple d’architecture de post-traitement avec système SCR

Le fonctionnement de la SCR repose sur le principe de réduction sélective des NO_x par l’ammoniac. L’ammoniac ou l’urée mélangé à de l’air est ajouté aux gaz d’échappement, en quantité fonction de la quantité de NO_x à réduire. Les fumées chargées en NH_3 traversent alors le catalyseur afin de donner lieu au processus de réduction. Idéalement on réduit ainsi les oxydes d’azote en eau et azote moléculaire.

Les réactions chimiques en quantités stœchiométriques exprimant le processus de réduction sélective illustrés par la Figure 1.19 :

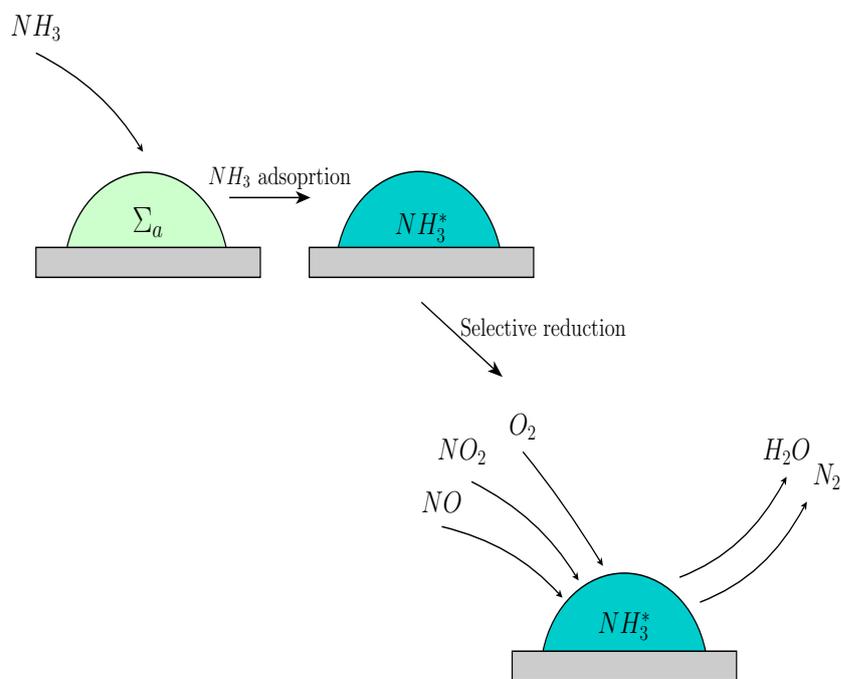


FIGURE 1.19 – Mécanisme de stockage / réduction de l’ammoniac

Stockage / Destockage de l'ammoniac et principe de la réduction catalytique sélective :

De façon analogue au NO_x trap, l'addition d'oxydes métallique (oxydes de vanadium V_2O_5 , oxydes de titane TiO_2 ou encore oxydes de tungstène WO_3) au washcoat du réacteur donne au système SCR la capacité de stocker le NH_3 .

La capacité maximale de stockage du NH_3 (appelée *ASC* pour *Ammonia Storage Capacity*) dépend du nombre de sites d'oxydes métalliques disponibles (oxyde de vanadium par exemple). Tout comme la *NSC*, elle n'est pas atteinte dans toutes les conditions, et ceci, même si on laisse le catalyseur stocker de l'ammoniac pendant un temps long. Cependant, la fenêtre d'efficacité (ou plage de température opératoire) est beaucoup plus large que celle du piège à NO_x soit entre 140 et plus de 540 °C, et elle est généralement optimale entre 300 et 400 °C. Les pertes en ammoniac sont le plus souvent négligeables lorsque l'installation est neuve et optimisée.

Le principe de réduction sélective des NO_x par le NH_3 repose sur trois réactions principales qui font respectivement interagir, et de façon indépendante, le NO et le NH_3 , le NO_2 et le NH_3 et les deux espèces simultanément. Ces phénomènes seront plus précisément décrits au Chapitre 4.

Oxydation de l'ammoniac :

À très haute température (au dessus de 400 °C) une réaction indésirable et souvent négligée a lieu : l'ammoniac tend à s'oxyder spontanément avec l'oxygène présent dans les gaz d'échappement en formant de l'azote. Ce phénomène, pris en compte dans cette étude, sera décrit plus tard en Chapitre 4.

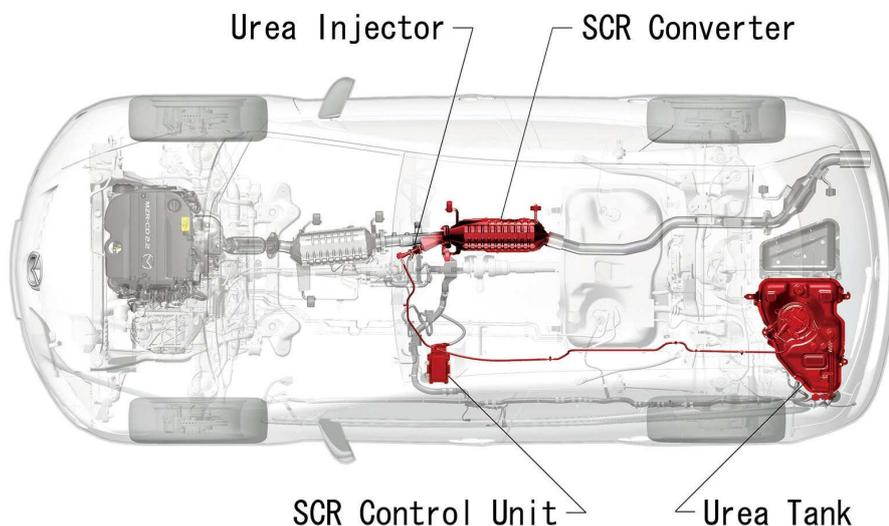


FIGURE 1.20 – Exemple d'installation de système SCR sur Mazda CX-7

1.3 Contributions de la thèse

Ce travail de thèse porte sur la modélisation réduite et le contrôle des organes intervenant dans la réduction des émissions de polluants des véhicules Diesel, à savoir les, piège

à NO_x et catalyseur SCR. Avec l'évolution des normes et la diminution drastique des seuils maxima d'homologation (voir Section 1.1), la nécessité d'avoir des modèles fiables, précis et de pouvoir les contrôler de façon efficace est devenu indiscutable. Les contraintes de calcul en temps réel émanant de l'industrie automobile ont ajouté de la difficulté à la tâche en imposant l'utilisation de modèles de faible complexité.

Ainsi, après avoir, dans le Chapitre 2, proposé une structure générique de modèles réduits des réacteurs chimiques catalytiques basée sur des analyses thermo-chimiques, nous nous sommes intéressé à la modélisation précise des phénomènes physico-chimiques intervenant dans chacun de ces organes (Chapitres 3 et 4 respectivement pour les piège à NO_x et système SCR). Nous avons notamment tenu-compte de la différentiation NO/NO_2 induite par la nouvelle norme Euro 6 et l'apparition de nouvelles espèces de polluants réglementés comme l'ammoniac NH_3 . Ces modèles réduits ont été identifiés puis validés à l'aide de données issues de tests en laboratoire et d'essais véhicules effectués sur des cycles normalisés.

Des stratégies de contrôle ont alors pu être établies. Le but étant d'une part de pouvoir estimer les différents états des systèmes étudiés et d'autre part, d'en optimiser le fonctionnement en tenant compte des contraintes imposées par la législation, sur les cycles d'homologation existants et surtout sur les cycles plus réalistes (de plus en plus probables pour les futures normes), intégrant la notion de profils de roulage "hors cycle" (cf. Section 1.1.1.1). Pour le piège à NO_x , on a déterminé une commande périodique optimale en régime stabilisé, que l'on a appliquée en régime variable en utilisant un choix approprié des seuils de déclenchement et d'arrêt des purges, obtenus en observant les conditions de fonctionnement dans une fenêtre glissante. Pour le système SCR, nous avons élaboré une stratégie de commande en boucle fermée linéarisante incorporant un observateur adaptatif et un générateur de consigne. L'utilisation de l'observateur adaptatif se justifie par la suppression du capteur NO_x en amont de catalyseur, permettant ainsi la reconstruction conjointe des état et concentration de NO_x en amont du réacteur. Et tout l'intérêt du travail réside dans l'élaboration du générateur de consigne, permettant de fournir au contrôleur une consigne rendant le système observable et d'avoir ainsi le meilleur compromis entre la régulation efficace du stock d'ammoniac et l'observabilité du système.

Ces stratégies ont été, validée en simulation pour le NO_x trap et implémentée sur prototype véhicule puis validée sur banc d'essais et sur piste pour le système SCR.

Les travaux précédemment décrits ont été valorisés par la mise en place de deux applications présentées au Chapitre 5 qui ont permis de valider la précision des modèles réduits développés dans le cadre de l'évaluation et de la commande des architectures de dépollution illustrées respectivement par les Figures 1.9 et 1.11.

Enfin cette thèse a donné lieu à la publication de deux articles dans les actes de conférences internationales avec comité de lecture, un rapport de recherche et deux brevets.

Chapitre 2

Modélisation réduite des réacteurs chimiques continus

Les réacteurs catalytiques ont ouvert un large champ aux travaux de modélisation, du fait du nombre important d'applications industrielles liées à leur utilisation. On peut citer par exemple les procédés de la pétrochimie, la chimie minérale et globalement les procédés de traitement des rejets de polluants.

Comme dans tous les problèmes de modélisation le niveau de détail dans la modélisation du réacteur, dépendant nécessairement de l'utilisation qui en est faite, est un facteur très influent (comme le montre par exemple [10]). Une modélisation de grande précision mène à des modèles complexes qui seront très précis mais lourds en termes de ressources calculatoires. A l'inverse, des modèles de complexité moindre représenteront les dynamiques prédominantes du réacteur ou la dynamique la plus pertinente par rapport à un problème donné avec le risque de perdre la précision en dépit du gain en rapidité d'exécution.

L'objectif de ce chapitre est de démontrer que les différents modèles développés dans ce manuscrit, à savoir les modèles de systèmes piège à NO_x et SCR (voir Chapitres 3 et 4), possèdent une structure mathématique identique. L'exploitation de cette caractéristique permet alors la mise en œuvre de techniques communes de réduction de même que la possibilité de démontrer un certain nombre de propriétés inhérentes à cette classe de systèmes.

Dans la Section 2.1 on montre que les différents modèles cinétiques de réacteurs catalytiques peuvent s'écrire sous une forme générique dont nous détaillerons les hypothèses de mise en œuvre. Afin qu'elle soit applicable à la plus grande classe de réacteurs, nous adoptons une description simplifiée, de dimension finie avec un nombre fini de variables d'état. Nous nous limiterons à la description de l'évolution des variables de stock du réacteur chimique et des quantités molaires des différentes espèces en fonction des paramètres cinétiques et autres entrées exogènes du système.

Cette classe de modèles sera utilisée pour la modélisation des réacteurs piège à NO_x et SCR, respectivement dans les chapitres 3 et 4. Ils sont à la base de la mise en œuvre d'une méthodologie commune d'estimation des paramètres et du développement d'outils d'estimation et de contrôle des états de stock.

2.1 Rappels sur la modélisation des réacteurs chimiques continus

Dans cette Section, à travers une brève étude sur les réseaux chimiques et des rappels sur quelques éléments de chimie et de cinétique chimique, nous appliquons les lois permettant d'aboutir au modèle réduit d'un réacteur chimique ouvert. Dans leur article, A.S. Perelson *et al* [11] définissent un réseau chimique comme un ensemble d'espèces chimiques interconnectées par des réactions ou encore un système réactionnel. Cette notion recouvre une classe de systèmes dynamiques utilisés dans des domaines variés des sciences de l'ingénieur comme le génie chimique, les biotechnologies ou encore l'écologie. Sous des hypothèses générales d'homogénéité spatiale, la dynamique des systèmes réactionnels est décrite par un ensemble d'équations différentielles de bilan, obtenues par la combinaison d'un réseau réactionnel comportant les réactions se déroulant dans le système avec deux phénomènes de base : les dynamiques d'échange d'une part et les cinétiques de réaction d'autre part. C'est l'approche, que nous allons présenter d'abord en section 2.1.1 avec un modèle cinétique générique. Nous proposons ensuite une adaptation de ce modèle aux réacteurs chimiques continus avec réactions catalytiques en section 2.2.

Ces modèles, permettent la représentation des comportements des systèmes nous concernant. Dans les applications de la dépollution automobile, certaines hypothèses induisent des différences de dynamique conséquentes entre les variables d'états des systèmes concernés, et, de ce fait, le mauvais conditionnement de leurs matrices d'état. Pour les besoins de l'automaticien (vérification des propriétés de commandabilité et d'observabilité), il convient de contourner cette complexité en simplifiant par exemple la représentation d'état tout en préservant la performance et les propriétés structurelles de ces modèles. C'est l'approche que nous proposons ensuite en section 2.4, en utilisant une méthode basée sur l'analyse des échelles de temps du système.

2.1.1 Mélanges et systèmes de réactions

Un système réactionnel est caractérisé par un ensemble de réactions entre un nombre fini d'espèces de nature chimique ou biologique. A la suite de [11], nous désignerons par X_k , $k \in 1 \dots N$ un système de N espèces chimiques. Un mélange s'écrit donc sous la forme :

$$X = \sum_{k=1}^N \alpha_k X_k, \quad \alpha_k \geq 0 \quad (2.1)$$

On notera $n_k = \alpha_k$ le nombre de moles de X_k dans X si X est un mélange.

Les réactions sont elles aussi en nombre fini M et se déroulent à l'intérieur d'un domaine géométrique bien délimité (dans notre cas, un réacteur chimique). En considérant les décompositions (non uniques) de réactions en réactants et produits de la forme $X_s = X^P - X^R$ avec :

$$X^R = \sum_{k=1}^N \nu_k^R X_k, \quad X^P = \sum_{k=1}^N \nu_k^P X_k, \quad (2.2)$$

un réseau réactionnel s'écrit donc comme un ensemble de M réactions faisant intervenir N espèces chimiques de la forme suivante :

$$\sum_{k=1}^N \nu_{kj}^R X_k \rightleftharpoons \sum_{k=1}^N \nu_{kj}^P X_k, \quad j = 1, \dots, M. \quad (2.3)$$

les coefficients $\nu_{kj}^R, \nu_{kj}^P, k = 1, \dots, N, j = 1, \dots, M$, sont des réels positifs [11] appelés coefficients stœchiométriques. Ils expriment la quantité nominale de l'espèce X_k qui est respectivement consommée ou produite par la j -ième réaction. Nous introduisons par ailleurs les notations suivantes :

$$\nu = (\nu_{kj}) \in \mathbb{R}^{N \times M}, \quad \nu^R = (\nu_{kj}^R) \in \mathbb{R}^{N \times M}, \quad \nu^P = (\nu_{kj}^P) \in \mathbb{R}^{N \times M} \quad (2.4)$$

La matrice *stœchiométrique* du système est définie par l'égalité : $\nu = \nu^P - \nu^R$.

2.1.2 Échanges et conservation de la matière dans un réacteur ouvert

Soit $\xi_j \in \mathbb{R}$ le degré d'avancement de la j -ième réaction, donnée par (2.3). La variation du nombre total de moles de l'espèce X_k pendant un temps dt , s'écrit :

$$dn_k = d_i n_k + d_e n_k, \quad k = 1, \dots, N \quad (2.5)$$

où $d_i n_k$ est la variation du nombre de moles de l'espèce X_k due à l'ensemble des réactions chimiques et $d_e n_k$ est la quantité d'espèce $X_k, k = 1, \dots, N$ échangée par le réacteur avec l'extérieur pendant dt . Ces termes sont définis par :

$$d_e n_k = \phi_k dt, \quad (2.6)$$

$$d_i n_k = \sum_{j=1}^M \nu_{kj} d\xi_j \quad k = 1, \dots, N \quad (2.7)$$

où $\phi_k dt$ est le flux de l'espèce $X_k, k = 1, \dots, N$ échangé avec l'extérieur.

En définissant les vecteurs,

$$n = \begin{pmatrix} n_1 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^N, \quad \phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^N, \quad \xi = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_M \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^M \quad (2.8)$$

(2.5) devient ainsi :

$$\dot{n} = \nu \dot{\xi} + \phi \quad (2.9)$$

2.1.3 Cinétique chimique et représentation d'état

Dans la suite du document on considère les applications vectorielles $\text{Ln} : \mathbb{R}_+^N \rightarrow \mathbb{R}^N$ et $\text{Exp} : \mathbb{R}_+^N \rightarrow \mathbb{R}^N, X \mapsto \text{Ln}(X), X \mapsto \text{Exp}(X)$ de telle sorte que la i -ème composante est donnée par $(\text{Ln}(X))_i = \ln(X_i)$ et $(\text{Exp}(X))_i = \exp(X_i)$. On définit le vecteur des concentrations $C = \frac{n}{V}$ où V est le volume du réacteur catalytique. On introduit également la notation “.” comme le produit composante par composante de deux vecteurs.

Nous considérons dans cette Section les systèmes idéalement dilués, avec des réactions en phase gazeuse et dans les conditions d'application de la théorie cinétique des gaz parfaits.

2.1.3.1 Loi d'action de masse

Il est commun d'évoquer la loi d'action de masse dans la description de la cinétique des réactions. Cohérente avec le deuxième principe de la thermodynamique, c'est l'approche que nous allons alors adopter dans la modélisation du réacteur catalytique.

Par définition, l'enthalpie libre de réaction notée $\Delta G = (\Delta G_i)_{i=1,\dots,M}$ est telle que :

$$\Delta G = \nu^\top \mu(n) \quad (2.10)$$

où $\mu(n_i)$, $i = 1, \dots, N$ est le potentiel chimique de la i -ème espèce et défini dans les conditions standards des systèmes idéalement dilués comme la quantité vectorielle,

$$\mu(n) = \mu^0 + RT \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \quad (2.11)$$

avec $\mu_0 \in \mathbb{R}^N$ vecteur des potentiels de référence des espèces X_k , $k = 1, \dots, N$. R et T désignent respectivement la constante des gaz parfaits et la température du réacteur modélisé.

Cette enthalpie correspond à la différence d'énergie entre les produits et les réactifs de la réaction à l'équilibre, de telle sorte que, par définition de la matrice stœchiométrique ν et à l'aide de (2.11), on a,

$$\Delta G = \Delta G^R - \Delta G^P \quad (2.12)$$

avec

$$\Delta G^R = (\nu^R)^\top \mu(n) = (\nu^R)^\top \left(\mu^0 + RT \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \quad (2.13a)$$

$$\Delta G^P = (\nu^P)^\top \mu(n) = (\nu^P)^\top \left(\mu^0 + RT \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \quad (2.13b)$$

Selon [11], on peut exprimer loi d'action de masse à l'aide des enthalpies libres de réaction à travers l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \dot{\xi} &= k_0 \cdot \left[\text{Exp} \left(\frac{\Delta G^R(n)}{RT} \right) - \text{Exp} \left(\frac{\Delta G^P(n)}{RT} \right) \right] \\ &= k_0 \cdot \left[\text{Exp} \left((\nu^R)^\top \left(\frac{\mu_0}{RT} + \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \right) - \text{Exp} \left((\nu^P)^\top \left(\frac{\mu_0}{RT} + \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

où $k_0 = (k_0^1, \dots, k_0^M)^\top \in \mathbb{R}_+^M$. À l'aide de (2.13) il est équivalent d'écrire,

$$\dot{\xi} = k_0 \cdot \left[\text{Exp} \left(\frac{(\nu^R)^\top \mu_0}{RT} \right) \cdot \text{Exp} \left((\nu^R)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) - \text{Exp} \left(\frac{(\nu^P)^\top \mu_0}{RT} \right) \cdot \text{Exp} \left((\nu^P)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \right] \quad (2.15)$$

En notant

$$k^R = k_0 \cdot \text{Exp} \left(\frac{(\nu^R)^\top \mu_0}{RT} \right), \quad k^P = k_0 \cdot \text{Exp} \left(\frac{(\nu^P)^\top \mu_0}{RT} \right) \quad (2.16)$$

on a par conséquent

$$\dot{\xi} = k^R \cdot \text{Exp} \left((\nu^R)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) - k^P \cdot \text{Exp} \left((\nu^P)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \quad (2.17)$$

Remarque 2.1. La cohérence de la loi d'action de masse avec le second principe de la thermodynamique s'exprime par

$$\dot{\xi}^\top (\Delta G^R(n) - \Delta G^P(n)) \geq 0 \quad (2.18)$$

en tout point n . Cette formule est obtenue comme une conséquence de (2.14).

Remarque 2.2. Dans (2.17) les $(\nu^k)^\top$, $k \in \{R, P\}$ sont les ordres réactionnels des réactions en jeu. Si pour les réactions élémentaires, il s'agit effectivement des coefficients stœchiométriques issus du schéma réactionnel représentant le système, dans des cas de descriptions chimiques plus macroscopiques (dans le cadre de simplifications de schémas réactionnels par exemple) ils sont déterminés par identification ou fixés à l'aide de la littérature.

Remarque 2.3. En posant respectivement,

$$E^R = -(\nu^R)^\top \mu_0, \quad E^P = -(\nu^P)^\top \mu_0 \quad (2.19)$$

on retrouve la relation empirique d'Arrhénius, qui permet, en cinétique chimique, tout comme (2.16), de relier la vitesse de réaction à la température de la façon suivante,

$$k^R = k_0 \cdot \text{Exp} \left(\frac{-E^R}{RT} \right), \quad k^P = k_0 \cdot \text{Exp} \left(\frac{-E^P}{RT} \right) \quad (2.20)$$

avec E^R et E^P les énergies d'activation respectives des réactants et produits.

Cette équation découle de la théorie de l'état de transition [12],[13], et correspond à un modèle basé sur des travaux de thermodynamique statistique, l'interprétation phénoménologique étant effectuée à travers les énergies d'activation et le pré-facteur (ou facteur pré-exponentiel). Cette équation est souvent utilisés dans la littérature pour décrire la définir la barrière d'activation d'une réaction, mais à proprement parler l'équation d'Arrhénius ne s'applique que dans la théorie de la cinétique en phase gazeuse, cas dans lequel nous nous trouvons.

2.1.3.2 Termes d'échange

Soient v et L les, vitesse des gaz d'échappement et longueur caractéristique du réacteur. Les différentes espèces sont fournies au réacteur dans le flux d'alimentation avec des concentrations rassemblées dans le vecteur n^{in} . Le débit molaire d'alimentation est noté $\frac{v}{L} n^{in}$. Ainsi avec ces notations, le terme de flux échangé avec l'extérieur s'écrit :

$$\phi = \frac{v}{L} (n^{in} - n) \quad (2.21)$$

Dans la pratique, le terme $\frac{v}{L}$ (en s^{-1}) correspond (à un coefficient près) à la *Vitesse Volumique Horaire* (VVH) ; c'est aussi l'inverse du temps de séjour du gaz du catalyseur. Il est obtenu à partir du débit des gaz d'échappement noté Q par la formule :

$$\frac{v}{L} = RT \frac{Q}{P_0 VM} \quad (2.22)$$

où, pour rappel R est la constante des gaz parfaits, T , V sont respectivement la température et le volume du réacteur, P_0 est la pression standard (1 bar) et M la masse molaire totale des gaz d'échappement.

2.1.3.3 Synthèse

En utilisant (2.9) à l'aide des équations (2.21) et (2.22) la représentation d'état de notre système s'écrit de la manière suivante,

$$\dot{n} = \nu \left[k^R \cdot \text{Exp} \left((\nu^R)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) - k^P \cdot \text{Exp} \left((\nu^P)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \right] + \frac{v}{L} (n^{in} - n)$$

(2.23)

Remarque 2.4. *L'étude de la dynamique des systèmes chimiques est un domaine de recherche complexe et encore largement ouvert, avec peu de résultats génériques. Un résultat important est le Théorème de la déficience zéro, énoncé et démontré par Feinberg en 1970 [14], [15]. Ce résultat assure l'existence, l'unicité et la stabilité de l'équilibre dans tout réseau de réactions chimiques dont la cinétique est régie par la loi d'action de masse, de déficience zéro et faiblement réversible. La déficience et la réversibilité sont des propriétés structurelles des réseaux chimiques considérés. Pour plus de détails, voir [14], [15].*

2.2 Modélisation cinétique de réacteurs chimiques continus avec réactions catalytiques

À partir des éléments de structure décrits dans la Section précédente, nous présentons une caractérisation du modèle générique (2.23) permettant de décrire le comportement dynamique des réacteurs chimiques utilisés dans les architectures de post-traitement des gaz d'échappement des véhicules basse consommation, en différenciant les réactions catalytiques des réactions non-catalytiques.

2.2.1 Hypothèses de modélisation

Nous considérons, dans la suite du document les hypothèses de modélisation suivantes :

1. Parmi les espèces chimiques, on trouve des espèces libres (dont les quantités sont notées dans le vecteur n), des sites catalytiques libres (n^{i*} , $i = 1, \dots, p$) et des espèces adsorbées sur les sites catalytiques (p vecteurs (n^1, \dots, n^p)).
2. Chaque espèce participe au moins à une réaction.
3. L'adsorption de chaque espèce adsorbée se fait sur une seule espèce de site catalytique.
4. Une réaction ne peut faire intervenir plus d'une espèce de sites catalytiques.
5. Une molécule adsorbée occupe un unique site catalytique.
6. Parmi les réactions, certaines ne font intervenir aucune espèce adsorbée, on rassemble les taux d'avancement correspondants dans le vecteur ξ . On rassemble dans le vecteur ξ_i , $i = 1, \dots, p$, les taux d'avancement des réactions mettant en jeu la i -ème espèce de catalyseur.

2.2.2 Synthèse

L'ensemble des hypothèses précédentes et la conservation du nombre total de sites catalytiques (sites occupés et sites libres), induisent une particularisation de (2.23) que l'on propose de modéliser par le système d'équations suivant,

$$\dot{n} = \nu \dot{\xi} + \sum_{i=1}^p \nu^i \dot{\xi}^i + \frac{v}{L} (n^{in} - n), \quad (2.24a)$$

$$\dot{n}^i = \nu^{i*} \dot{\xi}^i, \quad i = 1, \dots, p \quad (2.24b)$$

$$\dot{n}^{i*} = -\mathbf{1}^\top \nu^{i*} \dot{\xi}^i, \quad i = 1, \dots, p \quad (2.24c)$$

Dans l'équation (2.24),

- $n \in \mathbb{R}^N$ est le vecteur des quantités (nombres de moles) des N espèces non adsorbées ;
- $\xi \in \mathbb{R}^M$ est le vecteur des taux d'avancement des M réactions non catalytiques ;
- $n^{in} \in \mathbb{R}^N$ est le vecteur des concentrations des N espèces chimiques à l'entrée du réacteur ;
- $p \in \mathbb{N}$ est le nombre d'espèces de sites catalytiques ;
- $n^i \in \mathbb{R}^{N_i}$ est le vecteur des quantités (nombres de moles) des N_i espèces adsorbées sur la i -ème espèce de sites catalytiques, $i = 1, \dots, p$;
- n^{i*} est le vecteur des quantités (nombres de moles) de la i -ème espèce de sites catalytiques, $i = 1, \dots, p$;
- $\xi^i \in \mathbb{R}^{M_i}$ est le vecteur des taux d'avancement des M_i réactions faisant intervenir la i -ème espèce de sites catalytiques, $i = 1, \dots, p$;
- $\mathbf{1}$ représente le vecteur de composantes égales à 1 (de dimension adéquate) ;
- les tailles des matrices sont données par

$$\nu \in \mathbb{R}^{N \times M}, \quad \nu^i \in \mathbb{R}^{N \times M_i}, \quad \nu^{i*} \in \mathbb{R}^{N_i \times M_i}, \quad i = 1, \dots, p$$

- le nombre total d'espèces est $N + \sum_{i=1}^p (N_i + 1)$ (en incluant les espèces des sites libres),
le nombre total de réactions est $M + \sum_{i=1}^p M_i$.

La conservation du nombre des sites catalytiques s'exprime par la formule

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{1}^\top n^i + n^{i*}) = 0, \quad i = 1, \dots, p \quad (2.25)$$

En notant $n_{max} \in \mathbb{R}^p$ le vecteur des quantités maximales des p espèces de sites catalytiques du réacteur chimique, (2.25) se réécrit encore,

$$\mathbf{1}^\top n^i + n^{i*} = n_{max}^i, \quad i = 1, \dots, p \quad (2.26)$$

En utilisant la décomposition en termes de produits et réactants,

$$\begin{aligned} \nu &= \nu^P - \nu^R, & \nu^P, \nu^R &\geq 0, \\ \nu^i &= \nu^{iP} - \nu^{iR}, & \nu^{iP}, \nu^{iR} &\geq 0, \\ \nu^{i*} &= \nu^{i*P} - \nu^{i*R}, & \nu^{i*P}, \nu^{i*R} &\geq 0, \end{aligned} \quad (2.27)$$

où toutes les matrices de décomposition ont des coefficients positifs ou nuls, on montre que, en appliquant la loi d'action de masse comme en (2.17), on obtient,

$$\dot{\xi} = k^R \cdot \text{Exp} \left((\nu^R)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) - k^P \cdot \text{Exp} \left((\nu^P)^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) \right) \quad (2.28a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\xi}^i &= k^{iR} \cdot \text{Exp} \left[(\nu^{iR})^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) + (\nu^{i*R})^\top \text{Ln} \left(\frac{n^i}{V} \right) + (\nu^{i*P})^\top \mathbf{1} \text{Ln} \left(\frac{n^{i*}}{V} \right) \right] \\ &- k^{iP} \cdot \text{Exp} \left[(\nu^{iP})^\top \text{Ln} \left(\frac{n}{V} \right) + (\nu^{i*P})^\top \text{Ln} \left(\frac{n^i}{V} \right) + (\nu^{i*R})^\top \mathbf{1} \text{Ln} \left(\frac{n^{i*}}{V} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.28b)$$

Pour des raisons de lisibilité et afin de simplifier l'écriture, on définit à partir de (2.28) les fonctions F et F^i telles que,

$$\dot{\xi} = F(n), \quad \dot{\xi}^i = F^i(n, n^i, n^{i*}), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.29)$$

On peut alors réécrire (2.24) de la façon suivante :

$$\dot{n} = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}) + \frac{\nu}{L} (n^{in} - n) \quad (2.30a)$$

$$\dot{n}^i = \nu^{i*} F^i(n, n^i, n^{i*}), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.30b)$$

$$\dot{n}^{i*} = -\mathbf{1}^\top \nu^{i*} F^i(n, n^i, n^{i*}), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.30c)$$

Remarque 2.5. *Le modèle d'état peut être augmenté si nécessaire par le modèle thermique associé au système étudié, décrit par exemple par le système d'équations différentielles suivant :*

$$\rho_g C_{pg} \dot{T}_g = h S_e (T_s - T_g) + h' S_{in} (T_{in} - T_g) + \Delta H^\top F(n) \quad (2.31)$$

$$\rho_s C_{ps} \dot{T}_s = h S_e (T_s - T_g) + \Delta H^{iT} F^i(n, n^i, n^{i*}) \quad (2.32)$$

avec :

- ρ_g : masse volumique de la phase gazeuse,
- ρ_s : masse volumique du monolithe,
- C_{pg} : capacité calorifique de la phase gazeuse,
- C_{ps} : capacité calorifique du monolithe,
- T_g : température de la phase gazeuse,
- T_s : température du monolithe,
- h, h' : coefficients de convection de chaleur,
- S_e : surface d'échange solide/gaz,
- S_{in} : section par laquelle arrivent les gaz,
- ΔH : vecteur de l'enthalpie des réactants moins le vecteur de l'enthalpie des produits pour les réactions non catalytiques,
- ΔH^i : vecteur de l'enthalpie des réactants moins le vecteur de l'enthalpie des produits pour les réactions faisant intervenir la i -ème espèce de sites catalytiques.

Pour les travaux présentés ici, il a été suffisant de considérer la température comme un paramètre d'entrée du modèle. En effet, on suppose que les températures T_s et T_g sont uniformes le long du catalyseur. Par ailleurs, seule la température T_s intervient dans la partie chimique du modèle et dans notre cas elle est mesurée.

Remarque 2.6. Par suite de (2.25) et (2.26), il est équivalent de considérer

$$\dot{n} = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n_{max}^i - \mathbf{1}^\top n^i) + \frac{v}{L} (n^{in} - n) \quad (2.33a)$$

$$\dot{n}^i = \nu^{i*} F^i(n, n^i, n_{max}^i - \mathbf{1}^\top n^i), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.33b)$$

2.3 Séparation des échelles de temps

2.3.1 Hypothèse de non-accumulation des espèces et conséquences

On fait ici l'hypothèse d'un fonctionnement semblable à celui d'un réacteur chimique continu parfaitement agité (ou CSTR, en anglais Continuous Stirred-Tank Reactor). Ceci implique que dans l'ensemble du volume (également supposé constant) du réacteur les propriétés suivantes sont vérifiées :

- le mélange est uniforme,
- la température du milieu est uniforme,
- les concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur,
- la densité est constante.

Ces suppositions impliquent des transferts de matière très rapides et par conséquent des temps de séjour très faibles et des temps de mélange également très faibles (du fait de la parfaite et immédiate uniformité) des espèces en phase gazeuse par rapport aux espèces stockées. Ainsi le terme de variation de la concentration, qui représente l'accumulation ou l'épuisement de la matière dans le système est (quasiment) nul. En génie chimique on regroupe cet ensemble d'hypothèses sous la dénomination "non-accumulation des espèces gazeuses".

Soit $0 < \varepsilon \ll 1$, à partir de (2.30a), ceci implique la singularité suivante,

$$\varepsilon \dot{n} = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}) + \frac{v}{L} (n^{in} - n) \quad (2.34a)$$

$$\dot{n}^i = \nu^{i*} F^i(n, n^i, n^{i*}), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.34b)$$

$$\dot{n}^{i*} = -\mathbf{1}^\top \nu^{i*} F^i(n, n^i, n^{i*}), \quad i = 1, \dots, p \quad (2.34c)$$

2.3.2 Dynamique des sites catalytiques

D'autre part, étant donnée la diversité des matériaux utilisés dans un réacteur chimique pour la synthèse des réactions catalytiques, la dynamique des sites de stockage peut être variable suivant l'espèce et le site catalytique de stockage concerné. Il y a donc des espèces qui réagissent instantanément avec certains sites de stockage et d'autres sont plus lentes. Ce qui confère également aux espèces stockées des dynamiques différentes.

Par conséquent, on suppose que parmi les espèces catalytiques, un nombre p' d'entre elles sont rapides ($0 \leq p' \leq p$). On suppose également que ce sont les p' premières composantes de $n^i, i = 1, \dots, p$.

Soient

$$N_f = N_1 + \dots + N_{p'}, \quad N_s = N_{p'+1} + \dots + N_p. \quad (2.35)$$

En posant

$$n_f = \begin{pmatrix} n^1 \\ \vdots \\ n^{p'} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_f}, \quad n_f^* = \begin{pmatrix} n^{1*} \\ \vdots \\ n^{p'^*} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{p'} \quad (2.36a)$$

$$n_s = \begin{pmatrix} n^{p'+1} \\ \vdots \\ n^p \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_s}, \quad n_s^* = \begin{pmatrix} n^{(p'+1)*} \\ \vdots \\ n^{p^*} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{p-p'} \quad (2.36b)$$

on tire de (2.34),

$$\varepsilon \dot{n} = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}) + \frac{\nu}{L} (n^{in} - n) \quad (2.37a)$$

$$\varepsilon \dot{n}_f = \begin{pmatrix} \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ \nu^{p'^*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'^*}) \end{pmatrix} \quad (2.37b)$$

$$\varepsilon \dot{n}_f^* = \begin{pmatrix} -\mathbf{1}^\top \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ -\mathbf{1}^\top \nu^{p'^*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'^*}) \end{pmatrix} \quad (2.37c)$$

$$\dot{n}_s = \begin{pmatrix} \nu^{(p'+1)*} F^{p'+1}(n, n^{p'+1}, n^{(p'+1)*}) \\ \vdots \\ \nu^{p^*} F^p(n, n^p, n^{p^*}) \end{pmatrix} \quad (2.37d)$$

$$\dot{n}_s^* = \begin{pmatrix} -\mathbf{1}^\top \nu^{(p'+1)*} F^{p'+1}(n, n^{p'+1}, n^{(p'+1)*}) \\ \vdots \\ -\mathbf{1}^\top \nu^{p^*} F^p(n, n^p, n^{p^*}) \end{pmatrix} \quad (2.37e)$$

2.4 Modèles réduits de réacteurs chimiques continus avec réactions catalytiques

La structure du système (2.30a) est propice à la mise en œuvre de techniques classiques de réduction de modèles. En l'occurrence, dans notre cas il s'agit du principe de séparation des échelles de temps. Il s'agit de classer les différentes variables d'états selon leur dynamique. Dans une mise en œuvre simple, il peut s'agir de déterminer les variables dont la dynamique est la plus rapide comparée au reste des variables et de les considérer comme étant à l'état d'équilibre. On peut alors obtenir par perturbation singulière, un système réduit algébro-différentiel, composé uniquement des variables lentes. Nous rappelons d'abord cette théorie en Section 2.4.1 afin de l'appliquer au modèle défini par (2.37).

2.4.1 Notes sur la théorie de la perturbation singulière

La théorie de la perturbation singulière a pour origine l'étude des phénomènes de couches limites près des parois d'un fluide à faible viscosité. La théorie des perturbations permet de relier les trajectoires de deux systèmes ayant des espaces d'état de dimensions différentes. Dans ce cas le système perturbé possède un nombre d'états plus grand que le système réduit. Plus précisément cette théorie vise à éliminer les effets à court terme pour ne conserver que les effets long terme, un outil précieux dans la construction de modèles réduits.

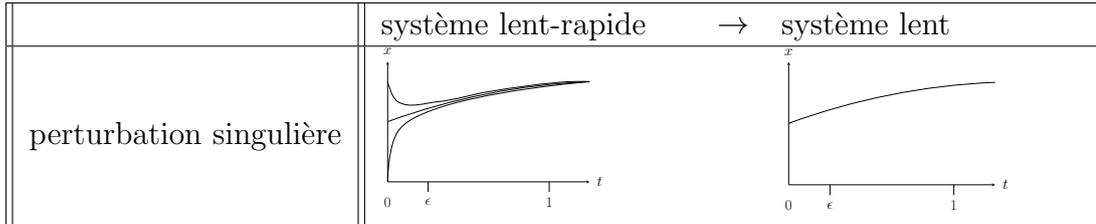


FIGURE 2.1 – La théorie des perturbations consiste à éliminer les effets à court terme, $t \sim \varepsilon$, afin de ne conserver que les effets long-terme, $t \sim 1$ ($0 < \varepsilon \leq 1$)

De tels systèmes ont donné lieu à de nombreuses études (voir [16] et [17]). Leur résolution s'effectue en introduisant artificiellement un petit paramètre $\varepsilon > 0$ que l'on fait tendre vers zéro. Le modèle de perturbation singulière pour les systèmes dynamiques de dimension finie se décrit ainsi sous la forme continue suivante (l'analogie pouvant être effectuée pour les systèmes discrets) :

$$(\Sigma^\varepsilon) \begin{cases} \frac{dx}{dt} &= f(x, z, \varepsilon) \\ \varepsilon \frac{dz}{dt} &= g(x, z, \varepsilon) \end{cases} \quad (2.38)$$

avec $x \in \mathbb{R}^n$, $z \in \mathbb{R}^p$, où $0 < \varepsilon \ll 1$ est un paramètre de valeur faible, f et g sont des fonctions régulières.

En remplaçant ε par 0 la première équation du système (2.38) dégénère en un système d'équations algébro-différentiel,

$$(\Sigma^0) \begin{cases} \frac{dx}{dt} &= f(x, z, 0) \\ 0 &= g(x, z, 0) \end{cases} \quad (2.39)$$

Comme expliqué précédemment on peut espérer qu'une solution éventuelle du problème (2.38) converge uniformément vers celle supposée connue du problème obtenu pour $\varepsilon = 0$. Il s'agit bien ici d'un problème de perturbation singulière. L'approche classique pour la description des solutions de (2.38) quand $\varepsilon \rightarrow 0$ pour $0 < t < \tau$, où τ peut être infini, est celle des échelles de temps multiples. Ainsi quand l'échelle est double, on parle de systèmes lents-rapides. Dans notre cas, l'état partiel x correspond aux variables dont l'évolution est lente (variation significative sur une durée en t de l'ordre de 1) et z correspond aux variables dont l'évolution est rapide (variation en t de l'ordre de ε). On

dit alors que $t \approx \epsilon$ correspond à l'échelle de temps rapide et $t \approx 1$ à l'échelle de temps lente. On définit ainsi l'équation rapide par

$$0 = g(x, z, 0) \quad (2.40)$$

où la composante x est considérée comme un paramètre. Dans les faits, une solution de (2.40) peut se comporter de différentes façons : elle peut diverger lorsque $t \rightarrow +\infty$, elle peut tendre vers un point d'équilibre ou approcher un domaine d'attraction plus complexe. Naturellement, si l'équation rapide a plusieurs équilibres stables, le comportement asymptotique de la solution est déterminé par les états initiaux. Supposons alors que (2.40) admet pour tout $x \in \mathbb{R}^n$, un équilibre $z = \zeta(x)$ asymptotiquement stable uniformément par rapport à x , on définit alors l'équation lente par,

$$\frac{dx}{dt} = f(x, \zeta(x), 0) \quad (2.41)$$

Le théorème de Tikhonov dit alors principalement que si, pour toute condition initiale fixée, la propriété d'unicité des solutions est satisfaite pour le système (Σ^0) , alors les solutions de Σ^ϵ tendent uniformément vers ces points d'équilibre. Comme présenté dans [18], son énoncé est le suivant :

Théorème 2.1 (Théorème de Tikhonov).

On considère le système singulièrement perturbé (Σ^ϵ) défini par (2.38) (sous forme dite standard). Supposons que

1. *l'équation $g(x, z, 0) = 0$ admet une solution $z = \zeta(x)$, avec ζ fonction régulière de x et où $\frac{\partial g}{\partial t}(x, \zeta(x), 0) = 0$ est une matrice dont toutes les valeurs propres sont à parties réelles strictement négatives.*
2. *le système réduit $\frac{dx}{dt} = f(x, z, 0)$ admet une solution unique $x^*(t)$ pour $t \in [0, \tau]$, $0 < \tau < +\infty$ avec la condition initiale $x^*(0) = x_0$.*

Alors, pour $\epsilon > 0$ suffisamment proche de zéro, le système singulièrement perturbé admet une unique solution $(x^\epsilon(t), z^\epsilon(t))$ sur $[0, \tau]$ avec $(x^\epsilon(0), z^\epsilon(0)) = (x_0, z_0)$ dès que z_0 appartient au bassin d'attraction du point d'équilibre $\zeta(x_0)$ du sous-système rapide $0 = g(x_0, z, 0)$. De plus on a

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} x^\epsilon(t) = x^0(t), \quad (2.42a)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} z^\epsilon(t) = z^0(t). \quad (2.42b)$$

uniformément sur tout compact de $]0, \tau]$

Démonstration. Voir [18] Section 3.2. □

Remarque 2.7. *Le théorème ci-dessus présuppose des horizons de temps finis. Afin de déterminer le comportement asymptotique de la solution sur un temps très long, il convient donc de généraliser ce résultat quand $\tau \rightarrow +\infty$. Nous renvoyons le lecteur à [18] pour le cas d'horizon infini.*

2.4.2 Élimination de la composante rapide

Le système est étudié pour les échelles de temps lentes, c'est à dire pour $\varepsilon = 0$, soit :

$$0_N = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}) + \frac{\nu}{L} (n^{in} - n) \quad (2.43a)$$

$$0_{N_f} = \begin{pmatrix} \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ \nu^{p'*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'*}) \end{pmatrix} \quad (2.43b)$$

$$0_{N_f} = \begin{pmatrix} -\mathbf{1}^\top \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ -\mathbf{1}^\top \nu^{p'*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'*}) \end{pmatrix} \quad (2.43c)$$

$$\dot{n}_s = \begin{pmatrix} \nu^{(p'+1)*} F^{p'+1}(n, n^{p'+1}, n^{(p'+1)*}) \\ \vdots \\ \nu^{p*} F^p(n, n^p, n^{p*}) \end{pmatrix} \quad (2.43d)$$

$$\dot{n}_s^* = \begin{pmatrix} -\mathbf{1}^\top \nu^{(p'+1)*} F^{p'+1}(n, n^{p'+1}, n^{(p'+1)*}) \\ \vdots \\ -\mathbf{1}^\top \nu^{p*} F^p(n, n^p, n^{p*}) \end{pmatrix} \quad (2.43e)$$

En se référant à la théorie de Tikhonov (cf. Section 2.4.1), le système d'équation de dynamique rapide correspondant à la partie algébrique de (2.43), c'est à dire :

$$0_N = \nu F(n) + \sum_{i=1}^p \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}) + \frac{\nu}{L} (n^{in} - n) \quad (2.44a)$$

$$0_{N_f} = \begin{pmatrix} \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ \nu^{p'*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'*}) \end{pmatrix} \quad (2.44b)$$

$$0_{N_f} = \begin{pmatrix} -\mathbf{1}^\top \nu^{1*} F^1(n, n^1, n^{1*}) \\ \vdots \\ -\mathbf{1}^\top \nu^{p'*} F^{p'}(n, n^{p'}, n^{p'*}) \end{pmatrix} \quad (2.44c)$$

doit vérifier des propriétés de stabilité forte (on parle de robustesse par rapport aux dynamiques négligées). En considérant le système d'équation (2.44), la résolution de ce problème nécessite donc la vérification des hypothèses suivantes :

Hypothèse 2.A. *Pour toute valeur des variables lentes $n_s \in (\mathbb{R}^+)^{N_s}$, il existe des valeurs uniques des variables rapides $n \in (\mathbb{R}^+)^N$, $n_f \in (\mathbb{R}^+)^{N_f}$, notées respectivement, $G(n^{in}, n_s, n_s^*)$, $G_f(n^{in}, n_s, n_s^*)$, $G_f^*(n^{in}, n_s, n_s^*)$ et où,*

$$G : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N_s} \times \mathbb{R}^{p-p'} \rightarrow \mathbb{R}^N \quad (2.45a)$$

$$G_f : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N_s} \times \mathbb{R}^{p-p'} \rightarrow \mathbb{R}^{N_f} \quad (2.45b)$$

$$G_f^* : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N_s} \times \mathbb{R}^{p-p'} \rightarrow \mathbb{R}^{p'} \quad (2.45c)$$

Hypothèse 2.B. *Pour toute valeur des variables lentes $n_s \in (\mathbb{R}^+)^{N_s}$, pour tout ε suffisamment petit, l'équilibre $G(n^{in}, n_s, n_s^*), G_f(n^{in}, n_s, n_s^*), G_f^*(n^{in}, n_s, n_s^*)$ est une solution asymptotiquement stable du système (2.37a)-(2.37b)-(2.37c).*

La forme de cette solution dépend bien sûr beaucoup de la forme particulière que peut prendre les termes $\nu F(n), \nu^i F^i(n, n^i, n^{i*}), \nu^{i*} F^i(n, n^i, n^{i*}), i = 1, \dots, p'$. Le Théorème suivant nous permet de résoudre le problème de perturbation singulière associé à notre modèle,

Théorème 2.2. *Considérons le système défini par (2.37). Alors, si les Hypothèses 2.A et 2.B sont vérifiées, on peut approximer le système initial (2.37) par le système singulier (2.43).*

Démonstration. C'est une application directe du Théorème 2.1. □

2.4.3 Modèle réduit

Sous les hypothèses du Théorème 2.2, (2.43) peut se réécrire sous la forme générale d'un modèle dynamique d'ordre réduit correspondant au système :

$$\dot{n}_s = F_s(n^{in}, n_s, n_s^*) \quad (2.46a)$$

$$\dot{n}_s^* = F_s^*(n^{in}, n_s, n_s^*) \quad (2.46b)$$

$$n = G(n^{in}, n_s, n_s^*) \quad (2.46c)$$

$$n_f = G_f(n^{in}, n_s, n_s^*) \quad (2.46d)$$

$$n_f^* = G_f^*(n^{in}, n_s, n_s^*) \quad (2.46e)$$

avec

$$F_s : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N_s} \times \mathbb{R}^{p-p'} \rightarrow \mathbb{R}^{N_s} \quad (2.47a)$$

$$F_s^* : \mathbb{R}^N \times \mathbb{R}^{N_s} \times \mathbb{R}^{p-p'} \rightarrow \mathbb{R}^{p-p'} \quad (2.47b)$$

$$(2.47c)$$

En posant $n_{max} = \begin{pmatrix} n_{max,f} \\ n_{max,s} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^p$, on vérifie de même les équations de conservation données par,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1}_{N_1}^\top & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \mathbf{1}_{N_{p'}}^\top \end{pmatrix} G_f + G_f^* \equiv n_{max,f} \quad (2.48a)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{1}_{N_{p'+1}}^\top & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \mathbf{1}_{N_p}^\top \end{pmatrix} F_s + F_s^* \equiv 0_{N_s} \quad (2.48b)$$

que l'on écrit encore,

$$\mathbf{1}_{N_f}^\top n_f + n_f^* = n_{max,f} \quad (2.49a)$$

$$\mathbf{1}_{N_s}^\top n_s + n_s^* = n_{max,s} \quad (2.49b)$$

(2.49) nous permet ainsi de réécrire (2.46) comme le modèle réduit équivalent suivant,

$$\dot{n}_s = F_s(n^{in}, n_s, n_{max,s} - \mathbf{1}_{N_s}^\top n_s) \quad (2.50a)$$

$$n = G(n^{in}, n_s, n_{max,s} - \mathbf{1}_{N_s}^\top n_s) \quad (2.50b)$$

$$n_f = G_f(n^{in}, n_s, n_{max,s} - \mathbf{1}_{N_s}^\top n_s) \quad (2.50c)$$

n_s est l'état du système et n , n_f apparaissent comme des sorties. Nous rappelons que l'ensemble des méthodologies de modélisation et réduction de modèles décrites dans ce chapitre est mis en application dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre 3

Étude d'un système catalytique de type piège à NO_x

3.1 Motivations et présentation des contributions

Avant de présenter les travaux sur la modélisation chimique des pièges à NO_x avec différentiation NO/NO_2 et avec production de NH_3 , ayant amené à l'aboutissement des modèles présentés dans cette thèse, nous faisons une revue de l'état de l'art dans ce domaine.

Il existe dans la littérature un nombre important d'articles et d'expérimentations discutant des mécanismes chimiques régissant le fonctionnement du piège à NO_x (voir [1], [2], [19], [20], [3]). Cependant, peu sont destinés à la simulation, et de manière générale, ils décrivent des phénomènes microscopiques très complexes (destinés à des applications en laboratoire) et sont trop coûteux en ressources (temps de calcul et/ou mémoire) pour être simulé en temps réel. De plus, avec l'arrivée des futures normes Euro qui introduisent de nouvelles espèces de polluants réglementés, les quelques modèles potentiellement valides deviennent obsolètes.

En effet, jusqu'à maintenant la modélisation des technologies NO_x trap, en particulier concernant les modèles destinés à des applications de contrôle, s'effectuait d'une part en ne considérant qu'une unique espèce NO_x (interprétée comme la quantité indifférenciée de NO et NO_2 dans les gaz d'échappement) et d'autre part, en négligeant la formation d'ammoniac lors de la phase de purge (l'étape de régénération étant limitée à la transformation des NO_x en N_2), alors considéré comme produit de réaction indésirable. On peut citer les travaux de Wang *et al* ([21]) et Kim *et al* ([22]) qui ont développé un premier modèle dynamique du piège à NO_x en vue du contrôle d'un moteur à mélange pauvre. Ce modèle empirique était tout de même bien adapté à des applications industrielles. C'est à partir de ces travaux qu'Ahmed Kefti-Cherif *et al* [23] et Damiano Di-Penta [24], qui se sont également intéressés à la modélisation du piège à NO_x , ont pu développer les modèles que nous ne détaillerons dans ce qui suit mais qui jusque là étaient utilisés au sein de Renault.

L'intérêt porté à la réduction sélective des NO_x stockés par l'ammoniac, et l'éventualité qu'elle puisse avoir lieu dans le NO_x trap a amené les chercheurs à se pencher d'avantage sur le sujet. Le processus de réduction sélective est nécessaire à la compréhension du processus de formation du NH_3 en phase riche et son effet sur les NO_x stockés. Il est largement détaillé dans la littérature [1],[25],[26] et fera l'objet du chapitre 4. Dans la liste des travaux concernant les processus de stockage et de réduction de NO_x , peu

présentent une modélisation chimique détaillée décrivant le stockage et la réduction de NO_x et incluant la formation de NH_3 . On peut citer les travaux de M. Milh *et al* [9] qui donnent un modèle chimique détaillé avec différenciation NO/NO_2 et production d'ammoniac pendant la phase de réduction mais sans en approfondir l'intérêt et en insistant surtout sur l'influence de la thermique du réacteur sur les différentes phases de son fonctionnement. Ensuite il y a le modèle développé par A. Lindholm *et al* [1], qui dans leurs travaux donnent un modèle cinétique détaillé du piège à NO_x avec production de NH_3 (cf. 1.2.3.1). Ces résultats ont été fournis à partir des études effectuées par L. Olsson *et al* [27] qui donnent une description détaillée des phénomènes chimiques intervenant pendant le stockage et la réduction des NO_x et permet d'avoir une première appréciation sur les réactions induisant l'ammoniac, et les travaux de I. Nova *et al* ([2],[3]) qui ont proposé une description précise des phénomènes de réduction des NO_x portant l'accent sur l'existence d'une réaction de réduction sélective de l'ammoniac avec les NO_x stockés.

En dernier lieu on peut également citer les travaux de A. Manigrasso *et al* [28] qui a développé un modèle 1-D du NO_x trap avec différenciation NO/NO_2 . C'est un modèle qui a été développé en remplacement des anciens modèles utilisés au sein de Renault pour l'arrivée de la norme Euro 6. Il est essentiellement prévu pour la simulation et particulièrement le dimensionnement des architectures de post-traitement en vue d'Euro 6. Ce modèle n'est cependant pas prévu pour des applications de contrôle mais le schéma réactionnel proposé, bien que ne tenant pas compte de la production de NH_3 en phase de purge, est moins complexe et adapté au cadre de l'étude.

Enfin, nous rappelons que l'étude a pour but de développer des modèles destinés à des applications de contrôle, c'est la raison pour laquelle dans cette étape de modélisation une attention particulière est portée à la réduction de la complexité des modèles présentés.

3.2 Modélisation réduite du système piège à NO_x

3.2.1 Modèles chimiques du piège à NO_x

Nous allons présenter dans un premier temps les modèles qui nous ont semblé les plus pertinents, puis, dans un deuxième temps, à partir de ces travaux, nous allons proposer un modèle chimique simplifié afin de pouvoir mettre en œuvre les différentes applications dédiées à la simulation et au contrôle.

3.2.1.1 Revue des modèles existants

3.2.1.1.a Modèle de A. Lindholm *et al* [1]

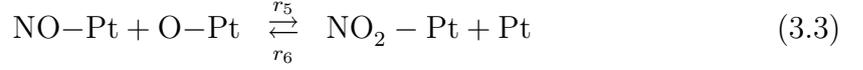
Dans ses travaux A. Lindholm a proposé et validé un modèle cinétique détaillé du stockage/réduction des NO_x en présence d'hydrogène avec une description de la formation de NH_3 . Nous détaillerons les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Le modèle chimique est partagé en quatre sous-modèles décrivant les différentes étapes des phases de stockage et de réduction des NO_x .

- **Oxydation des NO sur les sites de Pt :**

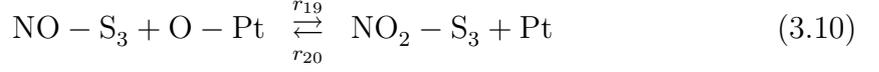
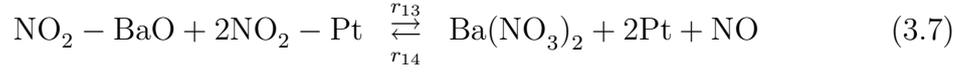
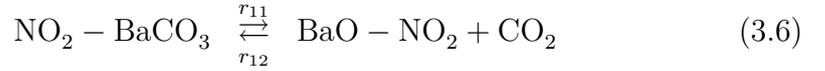
Il s'agit de la première phase de fonctionnement du piège à NO_x , ces mécanismes

résultent des recherches de L. Olsson *et al* [27]



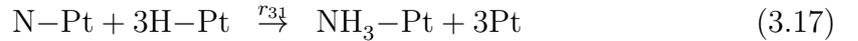
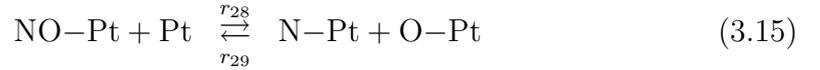
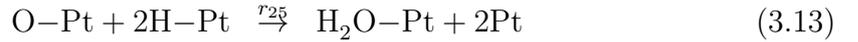
• **Stockage des NO_x :**

De nombreux travaux ont suggéré la présence de plusieurs sites d'adsorption des NO_x. Mais les avis sur l'explication physique du phénomène divergent. Ce sous-modèle en donne le détail.



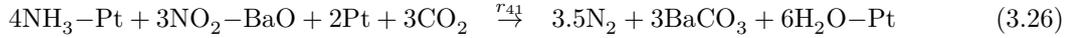
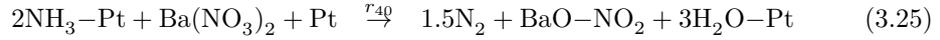
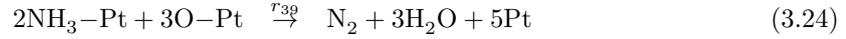
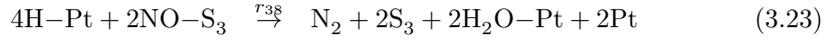
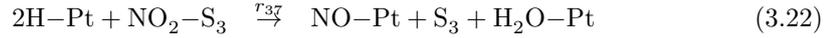
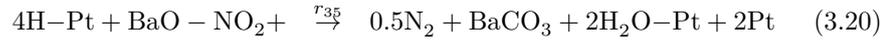
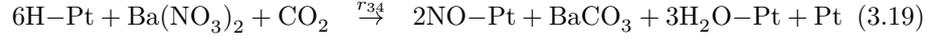
• **Réduction des NO_x :**

La réduction des NO_x en N₂ se produit par l'intermédiaire des métaux précieux présents dans le catalyseur. De nombreuses expérimentations ont montré que le N₂O et l'ammoniac NH₃ sont des produits de la réduction des NO_x sur les sites de Pt (voir [29]). Ces travaux ont permis d'élaborer ce sous-modèle, expliquant notamment la production de NH₃.



On remarque que l'hydrogène est un réducteur efficace. Il permet de libérer les sites ayant adsorbé de l'Oxygène en produisant du H₂O (3.13). Ainsi, les sites vacants vont adsorber les azotes produits lors des réactions r_{28} et r_{30} et permettre la formation de N₂ et NH₃ (respectivement (3.16) et (3.17)). L'adsorption et la desorption de l'ammoniac sont décrits dans les réactions (3.17) et (3.18).

- **Purge des NO_x :**



Commentaire : Il s'agit d'un modèle très complet et décrivant précisément les phénomènes de réduction des NO_x, avec formation de NH₃. Ceci correspond donc au cadre de notre étude. Cependant, il contient trop de réactions pour être utilisé dans des applications de surveillance ou de contrôle, finalité de tout ce travail de modélisation. De plus cette modélisation met en évidence un empoisonnement à l'Oxygène, qui se trouve en compétition avec les NO_x en phase de stockage. Ce phénomène est en réalité négligeable car l'imprégnation du réacteur en oxydes de Cérium lui donne la capacité de réagir avec l'Oxygène des gaz d'échappement suivant les schémas suivant (voir [30], [31]).

- **Stockage et réduction de l'Oxygène :**



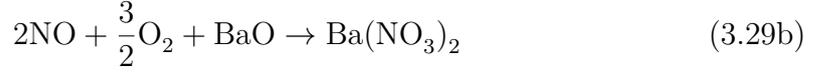
3.2.1.1.b Modèle de I. Nova *et al* [2],[3]

Dans ses travaux I. Nova propose un schéma réactionnel que l'on peut séparer en deux phases classiques, comme on le montre dans ce qui suit :

- **Stockage du NO et du NO₂ :**

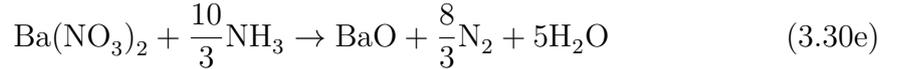
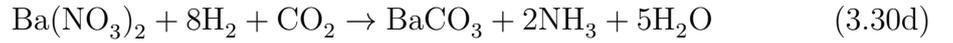
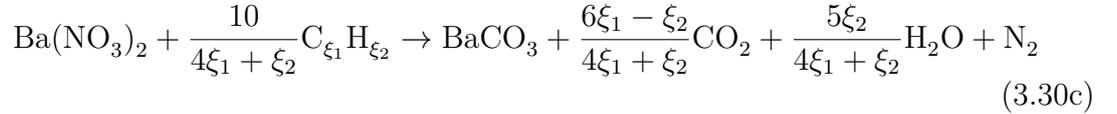
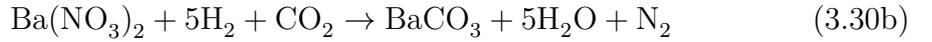
Dans un premier temps, la phase de stockage des NO_x sous forme de nitrates après oxydation du NO en NO₂. L'adsorption s'effectue sur des sites d'oxydes de barium.

Le mécanisme suivant en est l'illustration.



• **Réduction des NO_x stockés :**

La phase de réduction se caractérise par le traitement des espèces stockées par les réducteurs sous la forme de HC, CO et H_2 et issus de la dégradation de la combustion induite par l'injection tardive de carburant commandée par la purge. Cette phase est décrite à travers le mécanisme suivant :



Commentaire : Ce modèle décrit des phénomènes plus macroscopiques. Cependant il ne prend pas en compte les réactions de stockage et réduction de l'Oxygène pendant les différentes phases de fonctionnement. Cela reste néanmoins une bonne piste pour la suite de l'étude.

3.2.1.2 Proposition d'un modèle chimique réduit par agrégation des espèces

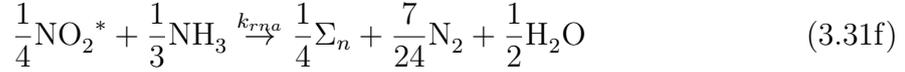
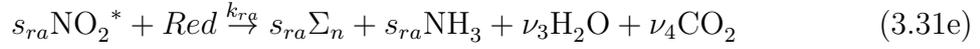
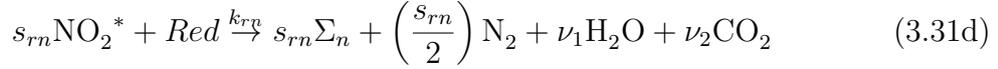
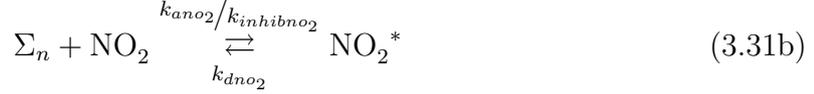
3.2.1.2.a Hypothèses de modélisation

À partir de l'étude bibliographique effectuée précédemment nous proposons un schéma réactionnel décrivant les processus de stockage/ réduction dans le piège à NO_x du NO, NO_2 et de l'Oxygène avec production de NH_3 . Une spécificité importante du schéma de réduction proposé réside dans l'introduction d'un réducteur équivalent noté *Red* représentant le comportement moyen des espèces réductrices HC, CO et H_2 . Actuellement, les véhicules ne disposent pas de capteurs permettant de déterminer les quantités de HC, CO et H_2 au sein des réacteurs catalytiques présents dans la ligne d'échappement : seule la mesure de richesse est disponible, fournie par une sonde lambda. Par ailleurs la valeur de la richesse peut être déduite par la formule dite des "5 gaz" (cf. [5], [32]). Il est donc sensé de chercher à développer un modèle réduit une espèce *Red* résultant de l'agrégation des espèces HC, CO et H_2 . Dans une approche ultérieure, il serait intéressant d'évaluer l'intérêt de développer des modèles d'évolution de la concentration de ces différentes espèces permettant de pallier cette difficulté.

À l'aide de cette représentation, on obtient une réduction supplémentaire de la complexité du modèle permettant ainsi de diminuer le nombre de variables d'état du système.

Basé sur les mécanismes du modèle de I. Nova *et al*, ce nouveau mécanisme résulte de l'agrégation de (3.29a), (3.29b), (3.29c) pour le processus de stockage (3.31a)-(3.31c), l'agrégation de (3.30a)-(3.30f) dans le processus de réduction avec génération d'ammoniac (3.31d)-(3.31f) et le remplacement de (3.27) et (3.28) par (3.31g) and (3.31h).

3.2.1.2.b Mécanisme réactionnel



avec :

- Σ_n, Σ_o sites catalytiques libres accueillant respectivement les espèces NO/NO₂ et O₂,
- NO₂^{*}, O^{*} sites Σ_n et Σ_o occupés par les espèces NO/NO₂ et O₂,
- Les constantes s, ν sont des entiers positifs représentant les coefficients stoechiométriques.

Les symboles k situés au-dessus et en-dessous des flèches sont les coefficients cinétiques des réactions en jeu définis par la loi d'Arrhénius (2.20). Nous renvoyons le lecteur à la Section 2.2.1 et à la nomenclature.

3.2.2 Modèle réduit du Piège à NO_x

Parmi les espèces chimiques intervenant dans le système réactionnel (3.31) (composé de huit réactions), on trouve des espèces libres (NO₂, NO, O₂, Red, NH₃), des sites catalytiques libres (respectivement Σ_n pour les NO_x et Σ_o pour le O₂) et des espèces adsorbées sur ces sites catalytiques libres (respectivement NO₂^{*} et O^{*}). On compte une réaction non catalytique (3.31a), cinq réactions catalytiques faisant intervenir la première espèce de sites catalytiques libres Σ_n (3.31b) à (3.31f) et deux réactions catalytiques faisant intervenir la deuxième espèce de sites catalytiques libres Σ_o (3.31g)-(3.31h).

Avec les notations de la Section 2.2.2 on a alors

$$N = 5, \quad M = 1, \quad p = 2, \quad N_1 = 2, \quad N_2 = 1, \quad M_1 = 5, \quad M_2 = 2$$

On note C_i , $i \in \{no_2, no, o, red, a\}$ les concentrations des espèces libres i auxquelles on associe les exposants *in* et *out* pour les flux respectivement entrant et sortant. Soient θ_n et θ_o les fractions molaires des sites catalytiques respectivement NO_x et O_2 et ρ_n, ρ_o les densités respectives associées. On notera par la suite $\rho_j(1 - \theta_j)$ et $\rho_j\theta_j$, $j \in \{n, o\}$, les concentrations respectives des espèces de sites catalytiques libres et adsorbées. De même, afin d'écrire les équations de conservations nous adopterons la notation suivante :

- v_{lnt} vitesse des gaz d'échappement dans le piège à NO_x ,
- L_{lnt} Longueur caractéristique du piège à NO_x ,
- T_{pn}^{in} Température en entrée du piège à NO_x .

3.2.2.1 Hypothèses

- Dans les réactions (3.31a) et (3.31c), l'oxygène est supposée en quantité excédentaire, de telle sorte que l'on en tient pas compte dans le bilan cinétique global.
- Conformément à la Section 2.2.2, le vecteur des taux d'avancement des réactions non catalytiques $\dot{\xi}$ et le vecteur des taux d'avancement des réactions faisant intervenir la k -ième espèce de site catalytique $\dot{\xi}^k$, $k = \{1, \dots, p\}$ sont définis par la loi d'action de masse (2.28). Dans le cas du NO_x trap on a :

$$\dot{\xi} = k_{oxno}C_{no}^{out} - k_{rno_2}C_{no_2}^{out} \quad (3.32a)$$

$$\dot{\xi}^1 = \begin{pmatrix} \frac{k_{ano_2}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano_2}}}{1 + k_{inhibno_2}\theta_n}C_{no_2}^{out} - k_{dno_2}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{dno_2}} \\ k_{ano}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano}}C_{no}^{out} \\ k_{rn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}}C_{red}^{out} \\ k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}}C_{red}^{out} \\ k_{rna}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rna}}C_a^{out} \end{pmatrix} \quad (3.32b)$$

$$\dot{\xi}^2 = \begin{pmatrix} k_{ao}(\rho_o(1 - \theta_o))^{\beta_{ao}}C_o^{out} \\ k_{rao}(\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}}C_{red}^{out} \end{pmatrix} \quad (3.32c)$$

- En se référant à la littérature [1], [33], on impose :

$$\beta_{ao} = \beta_{rao} = 1 \quad (3.33)$$

- Comme il a été vu en Section 3.2.1, l'ajout d'oxydes de Cérium sur le washcoat confère au piège à NO_x la capacité de réagir avec l'Oxygène. Aussi, les sites d'oxydes Cérium réagissent beaucoup plus rapidement que les Oxydes de Baryum accueillant initialement les NO_x (voir [31]), ce qui rend la dynamique de stockage de θ_o beaucoup plus rapide que celle de θ_n (les données expérimentales révèlent un facteur 100).

3.2.2.2 Modèle cinétique

En appliquant les équations de conservation décrites par (2.23) nous pouvons écrire,

$$\frac{d\mathbf{C}^{\text{out}}}{dt} = \nu\dot{\xi} + \nu^1\dot{\xi}^1 + \nu^2\dot{\xi}^2 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (3.34a)$$

$$\frac{d\theta_o}{dt} = \nu^{1*}\dot{\xi}^1 \quad (3.34b)$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{2*}\dot{\xi}^2 \quad (3.34c)$$

où

$$\mathbf{C}^{\text{in}} = \begin{pmatrix} C_{no_2}^{\text{in}} \\ C_{no}^{\text{in}} \\ C_o^{\text{in}} \\ C_{red}^{\text{in}} \\ C_a^{\text{in}} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^{\text{out}} = \begin{pmatrix} C_{no_2}^{\text{out}} \\ C_{no}^{\text{out}} \\ C_o^{\text{out}} \\ C_{red}^{\text{out}} \\ C_a^{\text{out}} \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \nu^1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{ra} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}, \quad \nu^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.36)$$

$$\nu^{1*} = \left(\frac{1}{\rho_n} \quad \frac{1}{\rho_n} \quad -\frac{s_{rn}}{\rho_n} \quad -\frac{s_{ra}}{\rho_n} \quad -\frac{1}{4\rho_n} \right), \quad \nu^{2*} = \left(\frac{1}{\rho_o} \quad -\frac{1}{\rho_o} \right). \quad (3.37)$$

(3.32) et (3.34) constituent ainsi le système d'équations du modèle dynamique du piège à NO_x .

Compte-tenu des hypothèses formulées en Section 2.3.1 et de celles formulées précédemment, on obtient alors le modèle de piège à NO_x à dynamique lente-rapide suivant :

$$\varepsilon \frac{d\mathbf{C}^{\text{out}}}{dt} = \nu\dot{\xi} + \nu^1\dot{\xi}^1 + \nu^2\dot{\xi}^2 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (3.38a)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta_o}{dt} = \nu^{1*}\dot{\xi}^1 \quad (3.38b)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{2*}\dot{\xi}^2 \quad (3.38c)$$

Conformément à la Section 2.4.2, le système est étudié pour les échelle de temps lentes ($\varepsilon = 0$). Le système (3.38) devient alors :

$$0_5 = \nu \dot{\xi} + \nu^1 \dot{\xi}^1 + \nu^2 \dot{\xi}^2 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (3.39a)$$

$$0 = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (3.39b)$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{2*} \dot{\xi}^2 \quad (3.39c)$$

où $\dot{\xi}$, $\dot{\xi}^1$ et $\dot{\xi}^2$ sont donnés par (3.32). En isolant le sous-système algébrique de (3.39) on obtient,

$$0_5 = \nu \dot{\xi} + \nu^1 \dot{\xi}^1 + \nu^2 \dot{\xi}^2 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (3.40a)$$

$$0 = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (3.40b)$$

Nous avons vu en Section 2.4.2 que l'on peut résoudre (3.40) sous certaines conditions, définies par la théorie de Tikhonov [16, 17]. Les propriétés d'existence, d'unicité et de stabilité, faisant respectivement référence aux hypothèses 2.A et 2.B du Chapitre 2 (page 63), de la solution du système (3.40) quelles que soient les valeurs des variables lentes sont démontrés dans les Théorèmes 3.1 et 3.2 ci-dessous.

Théorème 3.1. *Supposons que v_{lnt} et C_i^{in} sont bornées, strictement positives et que les constantes ρ_o , k_i^0 , L_{lnt} , β_i sont strictement positives. Alors pour toute valeur de $\theta_n \in [0, 1]$, l'équation (3.40) a une unique solution $(\mathbf{C}^{\text{out}}, \theta_o^+)$ dans $\mathbb{R}_+^5 \times (0, 1)$.*

Démonstration. • On montre qu'après factorisation de (3.40a) par \mathbf{C}^{out} on a ,

$$\Upsilon(\theta_n, \theta_o) \mathbf{C}^{\text{out}} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} \mathbf{C}^{\text{in}} + \Omega(\theta_n) \quad (3.41)$$

avec $\Upsilon(\theta_n, \theta_o)$ et $\Omega(\theta_n)$ définies par,

$$\Upsilon(\theta_n, \theta_o) = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & 0 & 0 & 0 \\ v_{21} & v_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_{54} & v_{55} \end{pmatrix}, \quad \Omega(\theta_n) = \begin{pmatrix} k_{dno_2} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{dno_2}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

et où l'on a

$$v_{11} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{rno_2} + \frac{k_{ano_2}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{ano_2}}}{1 + k_{inhibno_2}\theta_n} \quad (3.43a)$$

$$v_{12} = -k_{oxno} \quad (3.43b)$$

$$v_{21} = -k_{rno_2} \quad (3.43c)$$

$$v_{22} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{oxno} + k_{ano}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{ano}} \quad (3.43d)$$

$$v_{33} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{ao}(\rho_o(1-\theta_o))^{\beta_{ao}} \quad (3.43e)$$

$$v_{44} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{rn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}} + k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} + k_{rao}(\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}} \quad (3.43f)$$

$$v_{54} = -s_{ra}k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} \quad (3.43g)$$

$$v_{55} = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + \frac{k_{rna}}{3}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rna}} \quad (3.43h)$$

$\Upsilon(\theta_n, \theta_o)$ est une matrice diagonale par bloc telle que son déterminant s'écrit :

$$\det(\Upsilon(\theta_n, \theta_o)) = (v_{11}v_{22} - v_{12}v_{21})v_{33}v_{44}v_{55} \quad (3.44)$$

On note que sous les hypothèses du théorème, la quantité $v_{33}v_{44}v_{55}$ est strictement positive. Par conséquent le signe du déterminant défini par l'équation (3.44) dépend uniquement du signe de $v_{11}v_{22} - v_{12}v_{21}$.

À l'aide de (3.43a)-(3.43d) on obtient que :

$$\begin{aligned} r_{k11}r_{k22} - r_{k12}r_{k21} &= \left(\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{ano}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{ano}} \right) \left(\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k_{rno_2} + \frac{k_{ano_2}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{ano_2}}}{1 + k_{inhibno_2}\theta_n} \right) \\ &\quad + k_{oxno} \left(\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + \frac{k_{ano_2}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{ano_2}}}{1 + k_{inhibno_2}\theta_n} \right) \end{aligned}$$

et sous les hypothèses du théorème $\det(\Upsilon(\theta_n, \theta_o))$ est strictement positif. Par conséquent, la matrice $\Upsilon(\theta_n, \theta_o)$ est inversible et à partir de (3.40a) on peut écrire \mathbf{C}^{out} comme une fonction de θ_n et θ_o :

$$\mathbf{C}^{\text{out}} = \Upsilon(\theta_n, \theta_o)^{-1} \left(\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} \mathbf{C}^{\text{in}} + \Omega(\theta_n) \right) \quad (3.45)$$

• On montre maintenant que θ_o peut s'exprimer comme une fonction de θ_n et des variables d'entrée \mathbf{C}^{in} . Afin de simplifier les calculs, on note :

$$\mathcal{X}(\theta_n) = k_{rn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}} + k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}}. \quad (3.46)$$

En développant (3.40b) à l'aide de (3.32), (3.37) et des hypothèse de la Section 3.2.2.1 on obtient :

$$\frac{k_{ao}((1-\theta_o)C_o^{\text{in}})}{v_{lnt} + k_{ao}L_{lnt}(\rho_o(1-\theta_o))^{\beta_{ao}}} - \frac{k_{rao}v_{lnt}C_{red}^{\text{in}}\theta_o}{v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n) + k_{rao}L_{lnt}\rho_o\theta_o} = 0 \quad (3.47)$$

ou encore,

$$\frac{k_{ao}((1-\theta_o)C_o^{\text{in}})}{v_{lnt} + k_{ao}L_{lnt}(\rho_o(1-\theta_o))^{\beta_{ao}}} = \frac{k_{rao}v_{lnt}C_{red}^{\text{in}}\theta_o}{v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n) + k_{rao}L_{lnt}\rho_o\theta_o} \quad (3.48)$$

Soient $f : (0, 1) \rightarrow \mathbb{R}$ et $g : (0, 1) \rightarrow \mathbb{R}$ les deux fonctions continues

$$f(\theta_o) = \frac{k_{ao}((1 - \theta_o)C_o^{in})}{v_{lnt} + k_{ao}L_{lnt}(\rho_o(1 - \theta_o))^{\beta_{ao}}}, \quad g(\theta_o) = \frac{k_{rao}v_{lnt}C_{red}^{in}\theta_o}{v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n) + k_{rao}L_{lnt}\rho_o\theta_o}$$

La résolution de (3.48) se résume donc à l'équation :

$$f(\theta_o) = g(\theta_o)$$

On vérifie aisément que si les hypothèses sont vérifiées, $f(0) > 0$, $f(1) = 0$ and $g(1) > 0$, $g(0) = 0$. D'autre part, f and g sont des fonctions respectivement décroissante et croissante en la variable θ_o . Il existe donc un unique $\theta_o = \theta_o^+(C_o^{in}, C_{red}^{in}, \theta_n)$ dans l'intervalle $(0,1)$ solution de (3.40b). De plus, $\theta_o^+(C_o^{in}, C_{red}^{in}, \theta_n)$ est l'unique solution positive de l'équation du second degré déduite de (3.47), qui permet d'obtenir son expression :

$$\theta_o^+(C_o^{in}, C_{red}^{in}, \theta_n) = \frac{v_{lnt}(k_{rao}(v_{lnt} + k_{ao}L_{lnt}\rho_o)C_{red}^{in} + k_{ao}(v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n) - L_{lnt}k_{rao}\rho_o)C_o^{in}) - \sqrt{\Delta}}{2k_{ao}k_{rao}\rho_oL_{lnt}v_{lnt}(C_{red}^{in} - C_o^{in})} \quad (3.49a)$$

$$\text{où } \Delta = (v_{lnt})^2(k_{rao}(v_{lnt} + k_{ao}L_{lnt}\rho_o)C_{red}^{in} + k_{ao}(v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n) - L_{lnt}k_{rao}\rho_o)C_o^{in})^2 - 4(k_{ao}k_{rao}\rho_oL_{lnt}v_{lnt}(C_{red}^{in} - C_o^{in}))(k_{ao}v_{lnt}C_o^{in}(v_{lnt} + \mathcal{X}(\theta_n))) \quad (3.49b)$$

Ceci achève la démonstration du Théorème 3.1. □

Les résultats de stabilité sont donnés par le théorème suivant.

Théorème 3.2. *Supposons que v_{lnt} , C_i^{in} et C_i^{out} sont bornées, strictement positives et que les constantes ρ_o , k_i^0 , L_{lnt} , β_i sont strictement positives. Alors pour toute valeur de $\theta_n \in (0, 1)$, le point d'équilibre du Théorème 3.1 est asymptotiquement stable.*

Démonstration. La démonstration de ce Théorème est donnée en Annexe A. □

On obtient alors le **Modèle réduit de piège à NO_x** suivant, qui est une réécriture de (3.39) :

$$\rho_n \dot{\theta}_n = k_{ano_2} \frac{C_{no_2}^{out} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano_2}}}{1 + k_{inhibno_2} \theta_n} - k_{dno_2} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{dno_2}} + k_{ano} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano}} C_{no}^{out} \quad (3.50a)$$

$$- s_{rn} k_{rn} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rn}} C_{red}^{out} - s_{ra} k_{ra} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{ra}} C_{red}^{out} - \frac{k_{rna}}{4} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rna}} C_a^{out} \quad (3.50b)$$

$$\theta_o = \theta_o^+ (C_o^{in}, C_{red}^{in}, \theta_n), \quad \text{voir (3.49)} \quad (3.50b)$$

$$C_{no}^{out} = \frac{v_{lnt} C_{no}^{in} + k_{rno_2} L_{lnt} C_{no_2}^{out}}{v_{lnt} + k_{oxno} L_{lnt} + k_{ano} L_{lnt} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano}}} \quad (3.50c)$$

$$C_{no_2}^{out} = \frac{(1 + k_{inhibno_2} \theta_n) (v_{lnt} C_{no_2}^{in} + k_{dno_2} L_{lnt} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{dno_2}} + k_{oxno} L_{lnt} C_{no}^{out})}{(1 + k_{inhibno_2} \theta_n) (v_{lnt} + k_{rno_2} L_{lnt}) + k_{ano_2} L_{lnt} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano_2}}} \quad (3.50d)$$

$$C_o^{out} = \frac{v_{lnt} C_o^{in}}{v_{lnt} + k_{ao} L_{lnt} \rho_o (1 - \theta_o)} \quad (3.50e)$$

$$C_{red}^{out} = \frac{v_{lnt} C_{red}^{in}}{v_{lnt} + k_{rn} L_{lnt} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rn}} + k_{ra} L_{lnt} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{ra}} + k_{rao} L_{lnt} (\rho_o \theta_o)^{\beta_{rao}}} \quad (3.50f)$$

$$C_a^{out} = \frac{s_{ra} k_{ra} L_{lnt} C_{red}^{out} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{ra}}}{v_{lnt} + k_{rna} L_{lnt} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rna}}} \quad (3.50g)$$

Les hypothèses 2.A et 2.B sont vérifiées, d'après le Théorème 2.2 les solutions du système algèbro-différentiel (3.50) sont définis de façon unique et sont des approximations de (3.32)+(3.34). On a donc un système réduit à une variable d'état θ_n qui est la fraction de recouvrement des sites catalytique de NO_x dans le piège à NO_x .

3.2.2.3 Propriétés

En tant que fraction de recouvrement θ_n se doit d'être bornée dans l'intervalle $[0, 1]$ à tout instant. Il est donc important de vérifier que le modèle que nous avons proposé précédemment vérifie cette propriété. C'est ce que nous entreprenons maintenant.

Théorème 3.3. *Considérons l'équation (3.50). A Supposons que v_{lnt} , C_i^{in} et C_i^{out} sont bornées, strictement positives et que les constantes ρ_o , k_i^0 , L_{lnt} , β_i sont strictement positives. Si à l'instant initial $t = 0$,*

$$0 \leq \theta_n(0) \leq 1,$$

alors l'inégalité est vérifiée quelque soit t . De plus la propriété reste valable dans le cas d'inégalités strictes.

Démonstration. Les hypothèses impliquent directement,

$$\begin{cases} \dot{\theta}_i > 0, & \text{if } \theta_i = 0 \\ \dot{\theta}_i < 0, & \text{if } \theta_i = 1, \text{ for } i = a, n \end{cases}$$

La preuve du Théorème 3.3 vient alors de l'application directe du Lemme suivant.

Lemme 3.1. *Soit $f : \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ une fonction continue et $\Omega = [0, 1]^n$. Supposons qu'il existe $c > 0$ tel que pour chaque $t \in \mathbb{R}^+$, pour chaque $x \in \Omega$, pour chaque $i \in \{1, \dots, n\}$,*

$$\begin{cases} x_i = 0, & \text{if } f_i(t, x) > c, \\ x_i = 1, & \text{if } f_i(t, x) < -c. \end{cases}$$

Alors, en notant $\bar{\Omega}$ la fermeture de Ω , s'il existe t_0 tel que $x(t_0) \in \Omega$ (resp. $\bar{\Omega}$), alors $x(t) \in \Omega$ (resp. $\bar{\Omega}$) pour tout $t > t_0$, où $x(t)$ est la solution de l'équation différentielle $\dot{x}(t) = f(t, x)$, $x(t_0) = x_0$

Ceci achève la démonstration du Théorème 3.3. □

La structure algébro-différentielle de (3.50) permet de déduire du Théorème 3.3 un résultat de positivité des concentrations.

Corollaire 3.1. *Sous les hypothèses du Théorème 3.3, pour tout $t > 0$ les composantes du vecteurs des concentrations \mathbf{C}^{out} définies dans (3.35) sont à valeurs strictement positives. Les valeurs de θ_o restent bornées dans $(0, 1)$.*

Démonstration. La démonstration de ce Corollaire 3.1 est triviale avec le Théorème 3.1. □

3.3 Estimation des paramètres et de l'état de stock du piège à NO_x

3.3.1 Identification du modèle proposé à partir de données d'essais dynamiques (cycles NEDC)

L'objectif de cette section est d'identifier puis de valider avec des essais expérimentaux le modèle de piège à NO_x retenu dans la Section précédente, l'enjeu étant d'obtenir un modèle réduit suffisamment précis pour des applications de contrôle et diagnostic.

Le catalyseur utilisé a un volume de 1.9l et pour ces essais nous disposons des mesures de NO et NO_x . En conséquence, la mesure de NO_2 est obtenu par l'égalité $\text{NO}_2 = \text{NO}_x - \text{NO}$. On dispose également d'une sonde lambda donnant une information supplémentaire sur la richesse du mélange gazeux [34].

Compte-tenu des non-linéarités du modèle (cf. équation (3.50)), nous ne pouvons pas réaliser l'identification des paramètres indépendamment les uns des autres (environ 30 paramètres cinétiques à ajuster). Nous avons, par conséquent, fixé les ordres réactionnels β_i en fonction des résultats de la littérature [33], [1]. Pour les autres paramètres, conformément à la méthode décrite en Annexe B, nous avons défini un vecteur de calibration contenant les 24 autres paramètres du modèle à identifier (voir Tableau 3.1), que nous avons ajustés au mieux en prenant comme référence les résultats de [1]. Pour rappel, les cibles de l'algorithme d'optimisation sont les émissions de NO_x , NO et la richesse du mélange gazeux.

p	ρ_n	ρ_o	k_{oxno0}	k_{rno20}
Unités	mol/m ³	mol/m ³	(mol/m ³) ⁻² × s ⁻¹	—
p	k_{ano20}	$k_{inhibno20}$	k_{dno20}	k_{ano0}
Unités	(mol/m ³) ⁻² × s ⁻¹			
p	k_{rn0}	k_{ra0}	k_{rna0}	k_{ao0}
Unités	(mol/m ³) ⁻² × s ⁻¹			
p	k_{rao0}	E_{oxno}	E_{rno2}	E_{ano2}
Unités	(mol/m ³) ⁻² × s ⁻¹	J × mol ⁻¹	J × mol ⁻¹	J × mol ⁻¹
p	$E_{inhibno2}$	E_{dno2}	E_{ano}	E_{rn}
Unités	J × mol ⁻¹			
p	E_{ra}	E_{rna}	E_{ao}	E_{rao}
Unités	J × mol ⁻¹			

TABLE 3.1 – Paramètres du modèle à identifier

Les données expérimentales consistent en la concaténation de deux cycles NEDC : le premier ayant deux purges et le second se déroule dans des conditions de mélange exclusivement pauvre, comme l'illustre la Figure 3.1.

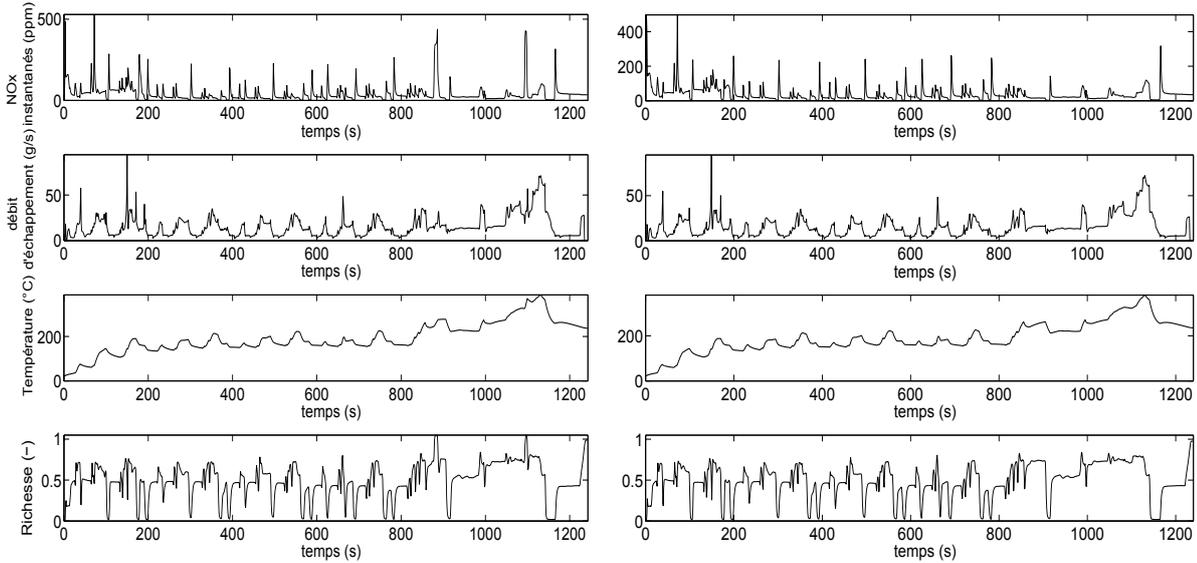


FIGURE 3.1 – Conditions d'entrée des deux cycles NEDC concaténés. La différence entre les deux cycles est subtile sur les trois premières figures mais les phases de purge sont lisibles sur la mesure de richesse, dont les valeurs supérieures à un représentent l'excès de réducteurs à l'échappement moteur.

Le Tableau 3.2 résume les paramètres issus de la procédure de calibration.

p	ρ_n	ρ_o	k_{oxno0}	k_{rno20}
Valeurs	200	20	$898.3 \times 10^{+3}$	45.37
Unités	mol/m^3	mol/m^3	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	—
p	k_{ano20}	$k_{inhibno20}$	k_{dno20}	k_{ano0}
Valeurs	$5.0440 \times 10^{+3}$	399.1710	$2.6358 \times 10^{+3}$	49.2787×10^{-3}
Unités	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
p	k_{rn0}	k_{ra0}	k_{rna0}	k_{ao0}
Valeurs	$10.0822 \times 10^{+3}$	68.5125	$16.0221 \times 10^{+2}$	902.1862
Unités	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
p	k_{rao0}	E_{oxno}	E_{rno2}	E_{ano2}
Valeurs	$1.2630 \times 10^{+3}$	$53.4640 \times 10^{+3}$	96688	15.3814
Unités	$(\text{mol/m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$
p	$E_{inhibno2}$	E_{dno2}	E_{ano}	E_{rn}
Valeurs	$-23.3761 \times 10^{+3}$	$50.7640 \times 10^{+3}$	3.6146	$1.1369 \times 10^{+6}$
Unités	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$
p	E_{ra}	E_{rna}	E_{ao}	E_{rao}
Valeurs	491.9121	79.0348	$31.2293 \times 10^{+3}$	$23.7226 \times 10^{+3}$
Unités	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$

TABLE 3.2 – Paramètres identifiés du modèle calibré sur cycles NEDC

Les Figures 3.2 et 3.3 comparent les valeurs des concentrations de NO_x et de NO respectivement mesurées et calculées par le modèle. On constate une bonne corrélation entre le modèle et les mesures.

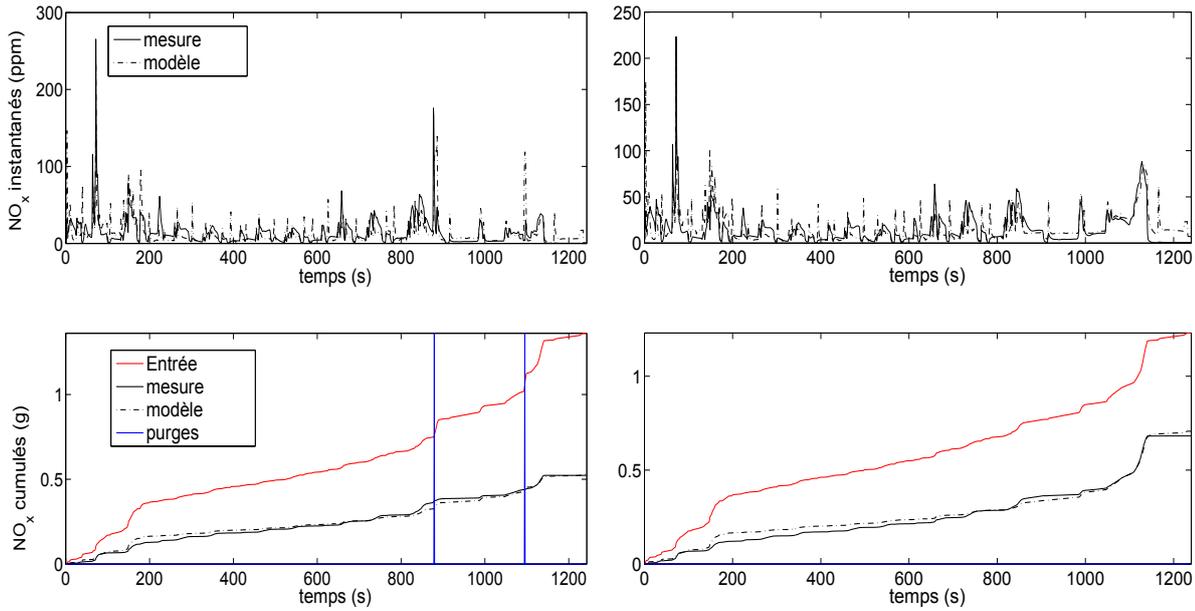


FIGURE 3.2 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO_x mesurées et simulées pour les essais NEDC. Les lignes verticales correspondant au début des phases de purge.

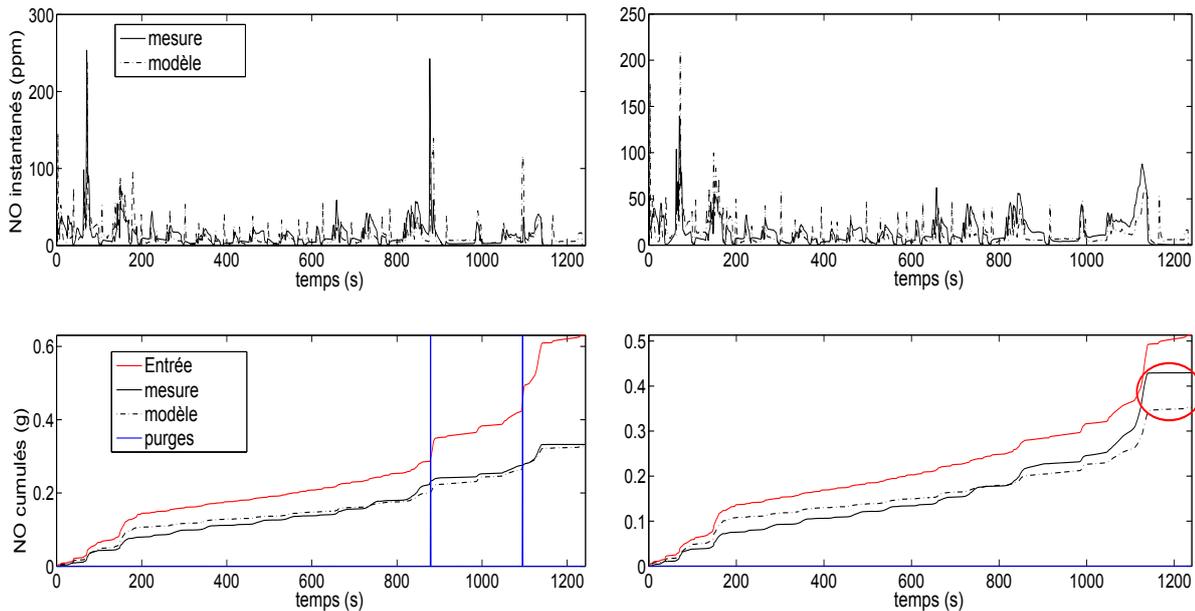


FIGURE 3.3 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO mesurées et simulées pour les essais NEDC. Les lignes verticales correspondant au début des phases de purge.

On observe une légère déviation sur les valeurs de NO_x cumulées simulées par rapport à la mesure (dans le coin en bas à droite de la Figure 3.3). Cette déviation provient très probablement d'erreurs de modélisation ou de la mauvaise calibration de certains paramètres cinétiques. Il serait intéressant d'approfondir la compréhension des phénomènes modélisés par le système (3.31) afin d'ajuster les valeurs issues de la calibration ou de

proposer une meilleure initialisation de l'algorithme d'optimisation utilisé.

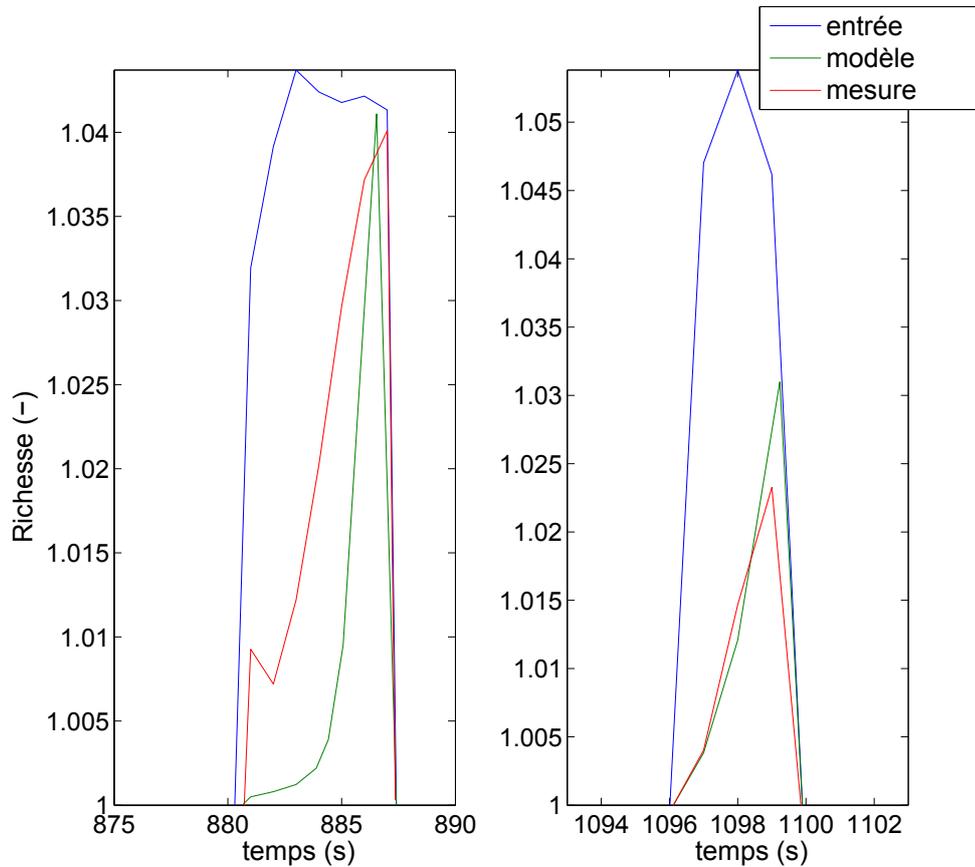


FIGURE 3.4 – Comparaison entre les valeurs de richesse mesurées et simulées. Ici, seule la partie du rapport supérieure à 1 est représentée.

La Figure 3.4 est un zoom sur les valeurs mesurées et calculées par le modèle de la richesse des gaz d'échappement moteur pendant la phase de purge. Pour rappel, l'ensemble des valeurs supérieures à 1 représentent l'excédent de réducteurs dans les gaz d'échappement. Cette mesure permet d'identifier correctement les termes du modèle liés au phénomène de purge. Les résultats sont moins concluants mais nous sommes conscients que des hypothèses simplificatrices fortes ont été faites sur la phase de purge (voir Section 3.2.1.2). Il serait intéressant de prendre en compte chaque espèce réductrice dans le schéma réactionnel proposé (au lieu d'une espèce équivalente) et de comparer les résultats afin de voir s'il y a une réelle amélioration.

A l'heure actuelle, nous n'avons pas pu obtenir de données suffisamment riches pour valider le modèle présenté. Nous considérons par la suite que cette calibration est suffisamment précise et représentative du fonctionnement dynamique du piège à NO_x . De plus n'ayant pas pu obtenir d'opportunités d'essai sur prototype véhicule, nous l'admettons suffisamment prédictif pour des applications en simulation.

3.3.2 Observateur du stock de NO_x

Dans cette Section nous allons mettre en œuvre un observateur d'état du stock de NO_x dans le catalyseur.

Il est souvent difficile, pour des raisons économiques ou technologiques, de mesurer les grandeurs nécessaires à la commande d'un système. Cette problématique a été abordée conjointement par Luenberger, Kalman et Bucy qui ont proposé respectivement l'observateur de Luenberger et le filtre de Kalman-Bucy [35], [36], [37], [38]. L'utilisation d'un observateur améliore la robustesse des estimations vis-à-vis des variations paramétriques et des bruits de mesures. La qualité d'une bonne estimation s'appréciant au regard de sa sensibilité par rapport aux bruits affectant l'état et la sortie aux variations paramétriques.

Afin de répondre aux objectifs de surveillance et de commande, nous nous sommes donc intéressés au problème de reconstruction de l'état de stock non mesuré du système piège à NO_x, à travers la synthèse d'un observateur de Kalman étendu (ou EKF pour Extended Kalman Filter). Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de G. Besançon [39] qui décrit le processus de construction de l'observateur étendu que nous avons appliqué au modèle décrit par (3.50), afin de reconstruire l'état de stock de NO_x du piège à NO_x, θ_n . Pour ce faire, nous disposons des différentes mesures des entrées (capteur de température, capteur NO_x, débitmètre) et d'une sonde lambda en sortie de catalyseur permettant de fournir l'information sur la richesse des gaz dans le catalyseur et par conséquent de la concentration de réducteurs en sortie de catalyseur. Nous noterons cette mesure disponible C_{red}^{mes} .

3.3.2.1 Méthode

Par la suite, on note \hat{x} la dérivée temporelle de x . On définit le vecteur des entrées exogènes U_{exo} de l'observateur :

$$U_{exo} = \begin{pmatrix} C_{no}^{in} & C_{no_2}^{in} & C_o^{in} & C_{red}^{in} & v_{lnt} & T_{pn}^{in} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

L'observateur s'écrit alors :

$$\dot{\hat{\theta}}_n = g_n(\hat{\theta}_n, U_{exo}) + K_n (C_{red}^{mes} - \hat{C}_{red}^{out}) \quad (3.52a)$$

$$\hat{C}_{red}^{out} = h_n(\hat{\theta}_n, U_{exo}) \quad (3.52b)$$

avec g_n défini par (3.50a), h_n défini par (3.50f), et où le gain de l'observateur K est calculé à l'aide de l'égalité

$$K_n = \Sigma H_n^T R_m^{-1} \quad (3.53a)$$

où Σ est issu de l'équation de Riccati

$$\dot{\Sigma} = G_n \Sigma + \Sigma G_n^T + Q_s - \Sigma H_n^T R_m^{-1} H_n \Sigma \quad (3.53b)$$

et avec G_n et H_n définies respectivement par

$$G_n = \left. \frac{\partial g_n}{\partial \theta_n} \right|_{\hat{\theta}_n, U_{exo}}, \quad H_n = \left. \frac{\partial h_n}{\partial \theta_n} \right|_{\hat{\theta}_n, U_{exo}} \quad (3.53c)$$

R_m et Q_s sont respectivement les variances du bruit de mesure et du bruit d'état. On notera par la suite $\alpha = \frac{Q_s}{R_m}$. C'est l'ajustement de la valeur de α qui permet d'obtenir le

meilleur compromis entre la robustesse et la rapidité de convergence de notre observateur.

Par la suite, cet observateur a été utilisé dans le cadre de l'élaboration de la stratégie de contrôle du système piège à NO_x . Les résultats sont présentés dans la Section suivante.

3.3.2.2 Résultats en simulation

La Figure 3.5 résume les résultats dynamiques de l'observateur d'état appliqué à (3.50) sur un cycle de conduite de type Artemis. Nous y avons tracé la comparaison entre le modèle et l'estimation ainsi que l'erreur d'estimation le long du cycle. Afin de se placer dans les conditions les plus réalistes possible nous avons introduit des erreurs de modélisation et une erreur sur les conditions initiales des états estimés.

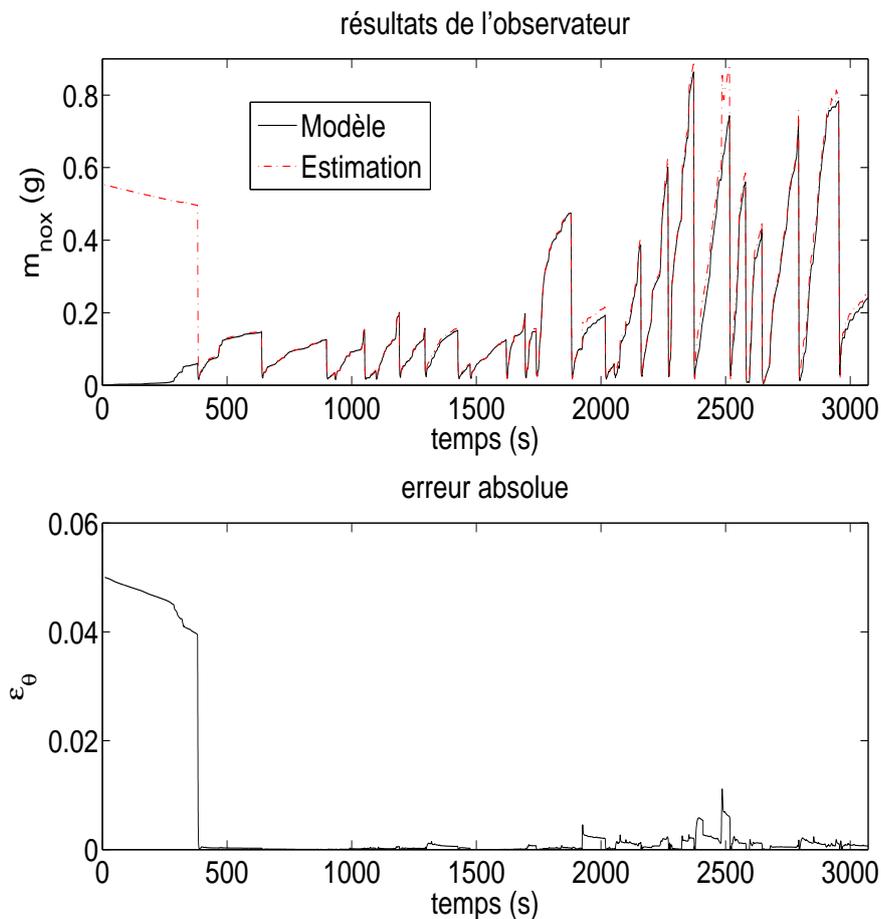


FIGURE 3.5 – Résultats de l'observateur adaptatif pour le piège à NO_x sur un cycle Artemis

On remarque que globalement, malgré les erreurs introduites, avec un bon réglage des paramètres de l'observateur, nous obtenons une estimation correcte de la masse de NO_x stockée (ici m_{nox}) avec une convergence de l'erreur d'estimation vers zéro assez rapide. L'observateur présente tout de même quelques limites et devient moins prédictifs dans les zones de forts régimes, avec une tendance à surestimer le stock de polluant. Cependant

cette estimation reste acceptable et peut être améliorée moyennant un réglage un peu plus fin de la dynamique d’observation.

3.4 Commande optimale du piège à NO_x en régime stationnaire

Dans ce qui suit nous proposons la résolution du problème de contrôle optimal du piège à NO_x dans le cas de régimes stationnaires.

3.4.1 Stratégie de contrôle

3.4.1.1 Motivations

Nous avons vu à la Section 1.2.3.1 que le piège à NO_x fonctionne suivant deux modes, une première phase dite de stockage permettant de piéger les espèces polluantes (dans notre cas les NO_x) sur les sites catalytiques, et une phase de purge permettant la réduction de ces espèces stockées. Si le piège à NO_x a une efficacité de traitement pouvant avoisiner les 90 %, toute la difficulté d’utilisation de cette technologie réside dans cette phase de purge, qui est amorcée par l’injection tardive de carburant permettant au moteur le passage en mélange riche et aboutissant à l’émission des réducteurs nécessaires. Cette surconsommation de carburant inhérente au fonctionnement du système peut ainsi augmenter de façon notable la consommation globale du véhicule qui, elle, est soumise à des pénalités selon la législation en vigueur. Il est donc nécessaire de contrôler au mieux le stock de polluants stockés afin d’optimiser la consommation de carburant induite tout en veillant à respecter les normes sur les émissions de polluants.

Afin de remédier à ce problème, différentes stratégies de contrôle de systèmes de type piège à NO_x ont été étudiées dans les secteurs industriel et académique [40], [41], [42], [23]. Nous pouvons citer en exemple Nakagawa *et al* qui ont proposé une approche adaptative sur un modèle de piège à NO_x afin d’ajuster au mieux les instants et durées de purges et M.F. Hsieh *et al* qui ont utilisé une commande prédictive non-linéaire. Au sein de Renault, un des axes de recherche retenu est le contrôle optimal par la résolution de l’équation de Hamilton-Jacobi-Bellman (en abréviation HJB) associée au problème d’optimisation. C’est une équation résultant de la méthode de *programmation dynamique* initiée par R. Bellman [43] pour résoudre des problèmes d’optimisation avec ou sans contraintes (déterministes et stochastiques). Historiquement appliquée en ingénierie puis dans d’autres domaines des mathématiques appliquées, l’équation HJB est devenue un outil important dans les problèmes décisionnels. Cette méthode a été utilisée sur un modèle de piège à NO_x Renault [44] et a abouti à des résultats très concluants en terme de minimisation de la consommation de véhicules sous contrainte de pollution. Cependant, l’avènement des futures normes incorporant des dynamiques dites “hors-cycle” ne permettant aucune connaissance a priori des conditions de déroulement du dit cycle, compromet fortement l’utilisation de ces outils pour l’optimisation.

Nous proposons alors une méthode permettant la minimisation de la consommation de carburant induite par le fonctionnement du système catalytique sous contrainte de dépollution et d’émission de produits réactionnels indésirables, indépendamment du cycle de normalisation utilisé. Dans un premier temps nous proposons un modèle réduit des mécanismes réactionnels de l’architecture étudiée, base d’un modèle dynamique que nous réduisons ensuite suivant la méthode décrite en Section 2.4.1. Dans un deuxième temps

nous décrivons une méthode de résolution générale du problème de contrôle optimal en étudiant la classe des problèmes stationnaires périodiques. Nous extrapolons ensuite la démarche à un problème de commande du catalyseur NO_x trap dans le cas de régimes variables.

3.4.1.2 Description de la méthode

Le piège à NO_x a pour fonction de collecter des espèces polluantes des gaz d'échappement afin de ne pas les rejeter dans l'environnement. Une fois arrivé à saturation, il est nécessaire de déclencher la purge du catalyseur pour réduire ces quantités stockées. Ainsi, le principe du dispositif repose sur deux modes de fonctionnement, dans un premier temps une phase de stockage correspondant au remplissage des sites catalytiques, suivie d'une phase de destockage ou "purge" du catalyseur.

Dans cette section nous montrerons que le modèle décrit par (3.31) peut encore être réduit. En effet la future norme Euro 6 (phase préliminaire notamment) impose des restrictions uniquement sur les émissions de NO_x . Actuellement les capteurs présents sur les véhicules sont des capteurs NO_x , ne permettant pas la différenciation du mélange gazeux NO , NO_2 . Nous avons vu que même pour les calibrations, les mesures de NO et NO_2 ne sont pas toujours disponibles, cela a donc du sens de développer un modèle avec une espèce NO_x résultant de l'agrégation des espèces NO et NO_2 . Afin de décrire son fonctionnement nous allons, dans un premier temps, modéliser le procédé en proposant les mécanismes et schémas réactionnels les plus simples, le but du modèle élaboré étant son utilisation dans le cadre de la synthèse d'algorithmes de contrôle, pour ensuite évaluer l'impact de divers choix de commande.

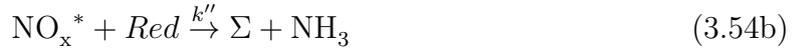
Notre approche est la suivante. Nous commençons par considérer le cas d'un débit d'entrée de polluant stationnaire. Nous faisons l'hypothèse que la trajectoire optimale peut être supposée périodique. Nous résolvons ensuite le problème d'optimisation dans le cas d'une oscillation périodique avec deux commutations entre stockage et purge pendant chaque période (oscillation périodique). La commande optimale peut s'interpréter comme un feedback hystérétique, commutant du stockage à la purge lorsque le taux de remplissage des sites catalytiques dépasse la valeur d'un certain seuil, et passant de la purge au stockage lorsque ce taux devient inférieur à celle d'un second seuil, inférieure au premier. On étend par la suite cette approche à des régimes variables et non plus stationnaires, où la variabilité rend compte des changements du régime moteur, à travers la modification de la vitesse des gaz d'échappement et des constantes cinétiques. Le principe de la commande est le même à un détail près : les seuils, dépendant alors du régime, sont déterminés sur une fenêtre glissante de taille fixée sur laquelle on prend les valeurs correspondant aux seuils de commutations les plus restrictifs (stratégie dite du "pire cas" explicitée en Section 3.5). De plus, le déclenchement des commutations utilise la sortie d'un estimateur du taux de remplissage que nous avons précédemment obtenu.

Le modèle chimique simplifié est proposé et réduit dans la Section 3.4.2. Le problème de commande optimale sous contraintes est présenté dans la Section 3.4.3. Le cycle périodique optimal est déterminé et analysé dans la Section 3.4.4. La Section 3.5 présente des résultats de simulation en régime variable.

3.4.2 Un modèle de commande du piège à NO_x

3.4.2.1 Mécanisme réactionnel simplifié

Nous considérons un schéma réactionnel simplifié, illustrant le principe de fonctionnement décrit précédemment en négligeant tout d'abord l'effet du stockage de l'oxygène ((3.31g)-(3.31h)). Cette hypothèse peut être justifiée pour des catalyseurs à faible capacité de stockage d'Oxygène. On néglige également la post-réduction des NO_x stockés par l'ammoniac (3.31f), synthétisé de façon parasite lors du traitement des NO_x. En ne considérant que les réactions catalytiques on obtient le modèle suivant, où (3.54a) résulte de l'agrégation de (3.31b) et (3.31c) et (3.54b), de l'agrégation (3.31d) et (3.31e). Ce schéma correspond respectivement aux modes de stockage et de purge du catalyseur :



avec :

- k : coefficient cinétique d'adsorption des NO_x,
- \bar{k} : coefficient cinétique d'inhibition de l'adsorption des NO_x,
- k' : coefficient cinétique de désorption des NO_x,
- k'' : coefficient cinétique de réduction des NO_x.

3.4.2.2 Modélisation dynamique

Parmi les espèces chimiques intervenant dans le système réduit (3.54), on trouve des espèces libres (NO_x, Red, NH₃), une espèce de sites catalytiques libres (Σ_n) et une espèce adsorbée sur cette espèce de sites catalytiques (NO_x^{*}). On compte uniquement deux réactions catalytiques (3.54a), (3.54b).

Avec les notations de la Section 2.2.2 on a alors

$$N = 3, \quad M = 0, \quad p = 1, \quad N_1 = 1, \quad M_1 = 2$$

Principes

On considérera que les taux de réaction sont donnés par les formules suivantes :

$$r(\theta_n, C_{nox}^{out}) = \frac{k}{1 + \bar{k}\theta_n} \rho_n (1 - \theta_n) C_{nox}^{out} \quad (3.55a)$$

$$r'(\theta_n) = k' \rho_n \theta_n \quad (3.55b)$$

$$r''(\theta_n, C_{red}^{out}) = k'' \rho_n \theta_n C_{red}^{out} \quad (3.55c)$$

On pourrait éventuellement considérer un cas plus général, défini par

$$r(\theta_n, C_{nox}^{out}) = \frac{k}{1 + \bar{k}\theta_n} \rho_n^\beta (1 - \theta_n)^\beta C_{nox}^{out \gamma} \quad (3.56a)$$

$$r'(\theta_n) = k' \rho_n^{\beta'} \theta_n^{\beta'} \quad (3.56b)$$

$$r''(\theta_n, C_{red}^{out}) = k'' \rho_n^{\beta''} \theta_n^{\beta''} C_{red}^{out \gamma'} \quad (3.56c)$$

avec des ordres réactionnels $\beta, \beta', \beta'', \gamma, \gamma''$, donnés.

On définit de même le vecteur des taux d'avancement des réactions faisant intervenir l'unique espèce de sites catalytiques ξ^1 par la loi d'action de masse (2.28). Dans notre cas,

$$\xi^1 = \begin{pmatrix} r(\theta_n, C_{nox}^{out}) - r'(\theta_n) \\ r''(\theta_n, C_{red}^{out}) \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Cinétique chimique

À partir des lois de conservation (2.23), on a alors :

$$\frac{d\mathbf{C}^{out}}{dt} = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{in} - \mathbf{C}^{out}) \quad (3.58a)$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (3.58b)$$

où

$$\mathbf{C}^{in} = \begin{pmatrix} C_{nox}^{in} \\ C_{red}^{in} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^{out} = \begin{pmatrix} C_{nox}^{out} \\ C_{red}^{out} \\ C_a^{out} \end{pmatrix}, \quad (3.59)$$

$$\nu^1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \nu^{1*} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ \rho_n & \rho_n \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

(3.57) et (3.58) constituent ainsi le système d'équations de notre modèle dynamique. Par simplicité, on omettra en général l'indication explicite du temps dans les équations différentielles.

Remarque 3.1. *Notons que, dans les expressions précédentes la vitesse des gaz v_{lnt} et les coefficients cinétiques k (à travers la température T , cf. (2.20)) sont des fonctions du temps. Cependant, par souci d'alléger l'écriture des équations, nous n'explicitons pas, en général, cette dépendance.*

3.4.2.3 Réduction de modèle

Cette fois il n'y a qu'une variable lente représentée par θ_n . Compte-tenu des hypothèses de la Section 2.3.1, on obtient alors le modèle à dynamique lente-rapide suivant :

$$\varepsilon \frac{d\mathbf{C}^{out}}{dt} = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{in} - \mathbf{C}^{out}) \quad (3.61a)$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (3.61b)$$

$$(3.61c)$$

et pour $\varepsilon = 0$ le système algébro-différentiel suivant,

$$0_3 = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (3.62a)$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (3.62b)$$

où $\dot{\xi}^1$ est donné par (3.57).

En développant (3.62a) à l'aide de (3.55) on obtient les équations algébriques,

$$0 = C_{nox}^{\text{in}} - C_{nox}^{\text{out}} - \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} (r(\theta_n, C_{nox}^{\text{out}}) - r'(\theta_n)) \quad (3.63a)$$

$$0 = C_{red}^{\text{in}} - C_{red}^{\text{out}} - \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} r''(\theta_n, C_{red}^{\text{out}}) \quad (3.63b)$$

$$0 = -C_a^{\text{out}} + \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} r''(\theta_n, C_{red}^{\text{out}}) \quad (3.63c)$$

À partir de (3.55), on peut remarquer que l'on obtient ainsi un système d'équations non-linéaires dont l'état est constitué des C_j^{out} , $j \in \{nox, red, a\}$, avec les entrées C_j^{in} , $j \in \{nox, red\}$. Le théorème suivant permet de démontrer l'existence et l'unicité des solutions pour le système (3.63) (cf. hypothèse 2.A du Chapitre 2, page 63).

Théorème 3.4. *On suppose que $k, \bar{k}, k', k'', \rho_n, v_{lnt}, L_{lnt} > 0$. Alors pour toute valeur de $\theta_n \in (0, 1)$, pour tout $j \in \{nox, red, a\}$ et toute valeur positive ou nulle des concentrations C_j^{in} , $j \in \{nox, red\}$, il existe une unique valeur C_j^{out} positive ou nulle vérifiant respectivement (3.63a), (3.63b), (3.63c). Ces valeurs sont données par les formules suivantes :*

$$C_{nox}^{\text{out}}(C_{nox}^{\text{in}}, \theta) = \frac{1}{1 + \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} \frac{k}{1+k\theta_n} \rho_n (1 - \theta_n)} \left(C_{nox}^{\text{in}} + \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} k' \rho_n \theta_n \right) \quad (3.64a)$$

$$C_{red}^{\text{out}}(C_{red}^{\text{in}}, \theta_n) = \frac{1}{1 + \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} k'' \rho_n \theta_n} C_{red}^{\text{in}} \quad (3.64b)$$

$$C_a^{\text{out}}(C_{red}^{\text{in}}, \theta_n) = \frac{\frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} k'' \rho_n \theta_n}{1 + \frac{L_{lnt}}{v_{lnt}} k'' \rho_n \theta_n} C_{red}^{\text{in}} \quad (3.64c)$$

Démonstration. En tenant compte de l'hypothèse de positivité stricte des constantes et avec les définitions données par (3.55), la démonstration est immédiate. \square

La stabilité des états d'équilibre (cf. hypothèse 2.B du Chapitre 2, page 64) est donnée par le théorème ci-dessous.

Théorème 3.5. *On suppose que $k, \bar{k}, k', k'', \rho_n, v_{lnt}, L_{lnt} > 0$. Alors pour toute valeur de $\theta_n \in (0, 1)$, pour tout $j \in \{nox, red, a\}$ et toute valeur positive ou nulle des concentrations C_j^{in} , $j \in \{nox, red\}$, le point d'équilibre du Théorème 3.4 est asymptotiquement stable.*

Démonstration. Soit \mathcal{J} la matrice Jacobienne du sous-système rapide défini à partir de (3.63) et évaluée au point d'équilibre \mathbf{C}^{out} . On montre que \mathcal{J} est une matrice de Hurwitz.

À l'aide des équations (3.59) et (3.60)) on montre que \mathcal{J} s'exprime comme la matrice diagonale par blocs suivante :

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} -\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} - \frac{k\rho_n(1-\theta_n)}{1+\bar{k}\theta_n} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} - k''\rho_n\theta_n & 0 \\ 0 & k''\rho_n\theta_n & -\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

La quantité $\left(-\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} - \frac{k\rho_n(1-\theta_n)}{1+\bar{k}\theta_n}\right)$ est négative, avec la structure diagonale par blocs de \mathcal{J} il reste donc à démontrer que $\text{spec}(J) \in \{z \in \mathbb{C}/\text{Re}(z) < 0\}$, où l'on définit

$$J = \begin{pmatrix} -\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} - k''\rho_n\theta_n & 0 \\ k''\rho_n\theta_n & -\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} \end{pmatrix} \quad (3.66)$$

On montre de façon triviale que :

$$\det(J) = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} \left(\frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} + k''\rho_n\theta_n \right) \quad (3.67)$$

Ainsi, sous les hypothèse du théorème on déduit que $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J) < 0$ et on peut conclure que \mathcal{J} est une matrice Hurwitz. Ceci achève la démonstration du Théorème 3.5. \square

On obtient alors un modèle réduit à un état :

$$\boxed{\rho_n\dot{\theta}_n(t) = \mathcal{F}(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t), C_{red}^{in}(t))} \quad (3.68)$$

où \mathcal{F} est une fonction continue définie par (3.55) et (3.63), $C_{nox}^{in}(t)$ est une entrée exogène du système et $C_{red}^{in}(t)$ son entrée de commande. Les sorties correspondantes sont alors $C_{nox}^{out}(t)$, $C_{red}^{out}(t)$, $C_a^{out}(t)$ dont les expressions sont données par le Théorème 3.4.

3.4.2.4 Différenciation des modes

Afin de réduire encore la complexité du modèle, nous allons opérer un certain nombre de simplifications en exploitant une technique initialement proposée dans [32, 45]. Ceci permettra, dans un deuxième temps d'en déduire une forme simplifiée avec deux modes différenciés et de poursuivre avec la résolution du problème de contrôle optimal.

Hypothèses sur les entrées

[32, 45] font apparaître des propriétés sur les entrées permettant d'établir l'hypothèse suivante :

Hypothèse 3.A. *Lorsque le mélange air/carburant est pauvre la post-combustion du moteur élimine tous les réducteurs. Ainsi, en amont de catalyseur, on ne se trouve qu'en présence de l'espèce oxydante. À l'inverse, en cas de mélange riche la post-combustion élimine tous les oxydants, ne donnant plus que des espèces réductrices en amont du catalyseur. Cette hypothèse conduit à écrire la condition :*

$$C_{nox}^{in}(t) \cdot C_{red}^{in}(t) = 0, \quad \forall t. \quad (3.69)$$

En conséquence cela revient, en pratique, à imposer pendant la phase de purge $C_{nox}^{in}(t) \equiv 0$ et pendant la phase de stockage $C_{red}^{in}(t) \equiv 0$ ($C_{red}^{out}(t) = 0$ et $r''(\theta_n(t), C_{red}^{out}) = 0$, par suite de (3.64b)).

Hypothèses sur le modèle

Nous faisons une hypothèse supplémentaire sur la description du modèle :

Hypothèse 3.B. *Pendant la phase de purge, la majorité des espèces polluantes destockées provient de l'action de la purge et très peu du phénomène de désorption (i.e $r'(\theta_n) \ll r''(\theta_n, C_{red}^{out})$). Ce qui conduit en pratique à écrire, pendant la phase de purge, la condition :*

$$r'(\theta_n) = 0. \quad (3.70)$$

Mode “stockage” et mode “purge”

Compte-tenu des hypothèses précédentes, c'est donc de façon assez naturelle que nous reformulons l'équation dynamique du système (3.55)+(3.63) en différenciant les deux modes suivants :

- **Stockage**

$$\rho_n \dot{\theta}_n = r(\theta_n, C_{nox}^{out}) - r'(\theta_n) \quad (3.71a)$$

- **Purge**

$$\rho_n \dot{\theta}_n = -r''(\theta_n, C_{red}^{out}) \quad (3.71b)$$

A partir de la formulation donnée par (3.68), on obtient alors le nouveau système dynamique à commutations suivant :

$$\boxed{\rho_n \dot{\theta}_n(t) = \mathcal{F}_{i(t)}(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t), C_{red}^{in}(t))} \quad (3.72)$$

où $i(t)$ est la nouvelle variable de contrôle et avec

$$i(t) = s, \quad \text{en mode stockage} \quad (3.73)$$

$$i(t) = p, \quad \text{en mode purge} \quad (3.74)$$

et avec,

$$\mathcal{F}_s(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t), C_{red}^{in}(t)) = \tilde{f}_s(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t)) \quad (3.75a)$$

$$\mathcal{F}_p(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t), C_{red}^{in}(t)) = \tilde{f}_p(\theta_n(t), C_{red}^{in}(t)) \quad (3.75b)$$

Les fonctions \tilde{f}_s et \tilde{f}_p sont déduites respectivement de (3.71a) et (3.71b) :

$$\tilde{f}_s(\theta_n, C_{nox}^{in}) = r(\theta_n, C_{nox}^{out}) - r'(\theta_n) \quad (3.76a)$$

$$\tilde{f}_p(\theta_n, C_{red}^{in}) = r''(\theta_n, C_{red}^{out}) \quad (3.76b)$$

Dans les membres de droite de (3.76a) et (3.76b), C_{nox}^{out} et C_{red}^{out} sont donnés respectivement comme fonctions de θ_n, C_{nox}^{in} et θ_n, C_{red}^{in} par (3.63a) et (3.63b).

3.4.3 Formulation du problème de contrôle optimal

3.4.3.1 Notations

Dans les formules données jusqu'à maintenant nous utilisons les concentrations des différentes espèces C_j . Or actuellement, la plupart des moyens de mesures donnent des informations en termes de débits et de la même façon, les normes sur les émissions de polluants sont exprimées en débits moyens. Afin d'alléger l'écriture des équations, nous privilégierons les expressions des débits molaires Q_j . Nous allons donner les formules permettant de faire le lien entre les différentes grandeurs. Pour une espèce j on a alors la relation suivante :

$$Q_j = \frac{v_{lnt}}{L_{lnt}} C_j \quad (3.77)$$

3.4.3.2 Critère d'optimisation

L'objectif de la commande est de minimiser la consommation de carburant induite par les purges et directement liée à leur durée. Soit T la durée d'un roulage. Le problème d'optimisation consiste à minimiser, pour un signal d'entrée Q_{nox}^{in} donné, la fonctionnelle :

$$J(Q_{nox}^{in}, \theta_0; i) = \int_0^T \mathbb{1}_{\{i(t)=p\}} dt \quad (3.78)$$

parmi les commandes $i(t)$ constantes par morceaux. Le coût est donc constitué d'un seul terme lié à la durée de la purge et correspondant à une consommation de l'espèce *Red* (combustible). La minimisation porte sur la fonction θ_n solution de l'équation différentielle ordinaire (3.72) avec $\theta_n(0) = \theta_0$.

On s'intéressera en fait au problème sur horizon infini, correspondant à la minimisation de

$$J(Q_{nox}^{in}, \theta_0; i) = \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathbb{1}_{\{i(t)=p\}} dt \quad (3.79)$$

3.4.3.3 Contraintes

- La première contrainte (\mathcal{C}_1) porte sur le niveau maximal des émissions du polluant NO_x sur un cycle (dans notre cas C_{nox}^{out}) en sortie de catalyseur. Elle est définie de la façon suivante :

$$(\mathcal{C}_1) \quad \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_{nox}^{out}(t) dt < q_{nox} \quad (3.80)$$

La constante $q_{nox} > 0$ représente un niveau moyen (débit moyen) maximal d'émission du polluant NO_x . Compte-tenu de (3.77) et d'après (3.63a), cette contrainte s'écrit également

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{f}_s(\theta_n(t), C_{nox}^{in}(t)) dt > \left(\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_{nox}^{in}(t) dt - q_{nox} \right) \quad (3.81)$$

- La deuxième contrainte porte sur les phases de purge. En effet on impose un seuil limite sur le débit de combustible émis durant ces phases sous peines de pénalités. On a donc :

$$(\mathcal{C}_2) \quad \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_{red}^{out}(t) dt < q_{red} \quad (3.82)$$

où $q_{red} > 0$ est un niveau moyen maximal d'émission du combustible *Red*. D'après (3.63b) et (3.77) cette contrainte s'écrit également

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{f}_p(\theta_n(t), C_{red}^{in}(t)) dt > \left(\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_{red}^{in}(t) dt - q_{red} \right) \quad (3.83)$$

• La troisième contrainte (\mathcal{C}_3) porte également sur les phases de purge. En effet on impose un seuil limite sur les émissions du produit réactionnel indésirable NH_3 durant ces phases. On a donc :

$$(\mathcal{C}_3) \quad \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_a^{out}(t) dt < q_a \quad (3.84)$$

où $q_a > 0$ est un niveau moyen maximal d'émission de l'ammoniac. On remarque que d'après (3.63c) et (3.77), on a

$$Q_a^{out}(t) = r''(\theta_n(t), C_{red}^{out}(t)) = \tilde{f}_p(\theta_n(t), C_{red}^{in}(t)) \quad (3.85)$$

La contrainte \mathcal{C}_2 peut donc encore s'écrire, en prenant en compte le fait que θ_n prend des valeurs dans $[0, 1]$ pour tout modèle raisonnable de la chimie (voir à ce propos le Théorème 3.6 plus bas) :

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{f}_p(\theta_n(t), C_{red}^{in}(t)) dt = \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_a^{out}(t) dt < q_a \quad (3.86)$$

La comparaison de (3.83) et (3.86) montre le caractère antagoniste des deux contraintes, et on voit qu'il est nécessaire d'avoir la relation de *compatibilité*

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q_{red}^{in}(t) dt - q_{red} < q_a \quad (3.87)$$

La physique du dispositif étudié ne permet pas la mise en œuvre pratique de commutations à fréquence trop élevée, cela induit par conséquent deux contraintes supplémentaires sur les phases de stockage et de purge. Pour toute commande $i(t)$ constante par morceaux, soient

$$\mathcal{S}_{ps} = \{t : i(t^-) = p, \quad i(t^+) = s\}, \quad \mathcal{S}_{sp} = \{t : i(t^-) = s, \quad i(t^+) = p\}$$

les ensembles, respectivement, des instants de commutation purge/stockage et des instants de commutation stockage/purge. On impose les contraintes suivantes :

- Pour un certain $\tau_s > 0$, $\forall (t, t') \in \mathcal{S}_{ps} \times \mathcal{S}_{sp}$

$$(\mathcal{C}_4) \quad t > t' \Rightarrow t > t' + \tau_s \quad (3.88)$$

- Pour un certain $\tau_p > 0$, $\forall (t, t') \in \mathcal{S}_{ps} \times \mathcal{S}_{sp}$

$$(\mathcal{C}_5) \quad t' > t \Rightarrow t' > t + \tau_p \quad (3.89)$$

3.4.3.4 Commandes admissibles

On définit maintenant l'ensemble des signaux de commande i sur lequel est considéré le problème d'optimisation. Ceux-ci sont restreints de telle sorte qu'ils ne contiennent pas d'accumulation des points de commutation.

Définition 3.1 (Commandes admissibles). *On appelle commande admissible tout signal défini sur $i : [0, +\infty)$ à valeur dans $\{s, p\}$ pour lequel la séquence strictement croissante, finie ou infinie, des instants de commutation t_k , $k = 0, 1, \dots$, vérifie les propriétés suivantes :*

- i constante sur tout intervalle (t_k, t_{k+1}) , $k = 0, 1, \dots$;
- la solution de (3.72) correspondant à i vérifie les contraintes \mathcal{C}_i , $i \in \{1, \dots, 5\}$.

L'ensemble des commandes admissibles est noté \mathcal{I} .

On va maintenant introduire une classe plus restreinte de commandes.

Définition 3.2 (Commandes admissibles 2-périodiques). *On appelle commande admissible 2-périodique toute commande admissible pour laquelle il existe un entier naturel n non nul tel que*

- la suite t_k est 2-périodique ;
- la solution θ de (3.72) est périodique de période $t_{2n} - t_0$ sur $[t_0, +\infty)$.

On note \mathcal{I}^* l'ensemble des commandes admissibles 2-périodiques.

3.4.4 Le problème de contrôle optimal en régime stationnaire

On va maintenant étudier le cas d'une entrée de polluant NO_x en régime stationnaire. On étendra ensuite dans le paragraphe 3.5 aux régimes lentement variables les résultats obtenus dans le cas stationnaire.

3.4.4.1 Hypothèses

Nous introduisons ici des hypothèses sur les signaux d'entrée du modèle, sur la dynamique et sur les contraintes du problème d'optimisation. Ces hypothèses (Hypothèses 3.C, 3.D et 3.E plus bas) seront toutes supposées vérifiées dans la suite de la Section 3.4.

Hypothèses sur les entrées

On fait les hypothèses suivantes sur les différentes variables d'entrée du modèle.

Hypothèse 3.C. *Les concentrations d'entrée respectives $C_{\text{nox}}^{\text{in}}$ du polluant NO_x et $C_{\text{red}}^{\text{in}}$ du combustible Red, la vitesse v_{int} , la température T en entrée du système sont constantes. Par suite des valeurs stationnaires de la température et des concentrations, les coefficients k intervenant dans la modélisation de la cinétique du système, et les différents débits $(Q_{\text{nox}}^{\text{in}}, Q_{\text{red}}^{\text{in}})$ sont également constants.*

Remarque 3.2. *Par contre les variables dépendant du stock θ_n ne sont pas constantes, en particulier les variables nous intéressant dans le cadre du problème d'optimisation $C_{\text{nox}}^{\text{out}}$, $C_{\text{red}}^{\text{out}}$ et C_a^{out} .*

Hypothèses sur le modèle

Afin d'alléger l'écriture des différents calculs nous adopterons les notations suivantes dans la description des différents modèles :

- En mode de stockage :

$$\dot{\theta}_n = f_s(\theta_n) \quad (3.90a)$$

- En mode de purge :

$$\dot{\theta}_n = -f_p(\theta_n) \quad (3.90b)$$

où f_s, f_p se déduisent des expressions de \tilde{f}_s, \tilde{f}_p dans (3.76) :

$$f_s(\theta_n) = \tilde{f}_s(\theta_n, C_{nox}^{in}) = r(\theta_n, C_{nox}^{out}) - r'(\theta_n) \quad (3.91a)$$

$$f_p(\theta_n) = -\tilde{f}_p(\theta_n, C_{red}^{in}) = r''(\theta_n, C_{red}^{out}) \quad (3.91b)$$

Afin de permettre une certaine robustesse par rapport aux erreurs de modélisation de la cinétique chimique, on va en fait se placer dans un cadre plus large que celui du modèle (3.91). On considèrera le système (3.90) avec les hypothèses suivantes.

1. f_s et f_p sont continues
2. f_p est une fonction strictement croissante de $\theta_n \in [0, 1]$ et il existe un unique $\theta_p \in [0, 1)$ tel que $f_p(\theta_p) = 0$.
3. f_s est une fonction strictement décroissante de $\theta_n \in [0, 1]$, et il existe un unique $\theta_s \in (0, 1]$ tel que $f_s(\theta_s) = 0$.
4. $\theta_p < \theta_s$.
5. L'intégrale de la fonction $\frac{1}{f_p}$ (resp. $\frac{1}{f_s}$) diverge en θ_p (resp. en θ_s).

On déduit des hypothèses 2. et 3. que :

$$f_p(\theta_n) < 0 \text{ pour } \theta_n \in [0, \theta_p), \quad f_p(\theta_n) > 0 \text{ pour } \theta_n \in (\theta_p, 1] \quad (3.92a)$$

$$f_s(\theta_n) > 0 \text{ pour } \theta_n \in [0, \theta_s), \quad f_s(\theta_n) < 0 \text{ pour } \theta_n \in (\theta_s, 1] \quad (3.92b)$$

Les hypothèses précédentes sont naturelles, compte-tenu du principe de fonctionnement du catalyseur. Elles impliquent en effet que le mode stockage induise une augmentation de θ_n , jusqu'à une valeur asymptotique θ_s , et que cette augmentation soit d'autant plus faible que θ_n est proche par valeur inférieure de la valeur asymptotique θ_s . De même, elles impliquent que le mode purge induise une diminution de θ_n , jusqu'à une valeur asymptotique θ_p , et que cette diminution soit d'autant plus faible que θ_n est proche par valeur supérieure de la valeur asymptotique θ_p . Les hypothèses 4. et 5. forceront de plus θ_n à osciller entre la valeur basse θ_p et la valeur θ_s en fonctionnement normal.

On vérifie facilement que f_p et f_s donnés par (3.91) vérifient l'ensemble des hypothèses précédentes lorsque r, r', r'' sont choisies selon (3.55). Pour ce choix, la valeur de θ_s est déterminée par l'équation $f_s(\theta_s) = 0$, qui possède une unique solution sur $(0, 1)$, et $\theta_p = 0$.

Quitte à considérer par un changement de variable affine croissant la nouvelle variable $\frac{\theta_n - \theta_p}{\theta_s - \theta_p}$ à la place de θ_n , on peut finalement sans perte de généralité faire l'hypothèse suivante.

6. $\theta_p = 0, \theta_s = 1$.

Pour plus de simplicité, c'est ce que nous ferons par la suite. Les hypothèses 1 à 6 peuvent alors se réécrire de façon simplifiée de la manière suivante.

Hypothèse 3.D. Les fonctions f_s et f_p sont continues sur $[0, 1]$, f_p est nulle en $\theta_n = 0$ et strictement croissante, f_s est nulle en $\theta_n = 1$ et strictement décroissante, et les fonctions $\frac{1}{f_p}$ et $\frac{1}{f_s}$ sont non intégrables respectivement en $\theta_n = 0$ et en $\theta_n = 1$.

Théorème 3.6 (Existence et unicité de la solution du problème de Cauchy, bornitude). Sous les hypothèses des paragraphes 3.4.4.1 et C, pour tout signal de commutation i constant par morceaux, pour toute valeur initiale $\theta_0 \in (0, 1)$, il existe une unique fonction absolument continue θ_n définie sur $[0, +\infty)$ et vérifiant

$$\rho_n \dot{\theta}_n(t) = f_{i(t)}(\theta_n(t)), \quad \theta_n(0) = \theta_0 \quad (3.93)$$

pour presque tout t . De plus,

$$\forall t \geq 0, \quad \theta_n(t) \in (0, 1) . \quad (3.94)$$

Hypothèses sur les contraintes

Afin de se placer dans un cadre réaliste pour le problème que nous étudions, nous supposons que les contraintes sont *efficaces* : elles imposent de recourir à des purges pour ne pas violer la contrainte \mathcal{C}_1 sur l'émission du polluant P , cf. (3.31). Mais elles imposent également de recourir à des phases de stockage pour ne pas violer la contrainte \mathcal{C}_2 sur l'émission du polluant D . Sous les hypothèses faites au paragraphe C, les considérations faites au paragraphe 3.4.3.3 peuvent maintenant se simplifier de la façon suivante.

Hypothèse 3.E. On suppose que les inégalités suivantes sont vérifiées.

$$0 < Q_{red}^{in} - q_{red} < q_a < f_p(1) . \quad (3.95)$$

Le terme de droite de (3.95) correspond au débit moyen maximum du NH_3 : celui-ci dépasse la norme définie par q_a .

3.4.4.2 Caractère oscillatoire des solutions et périodicité

On montre tout d'abord le caractère oscillant des solutions.

Théorème 3.7 (Caractère oscillant des solutions). On se place dans les hypothèses du paragraphe 3.4.4.1. Soit θ_n une solution du problème (3.93) correspondant à un signal de commutation i admissible. Alors, pour tout $t \geq 0$, la mesure des ensembles $\{t' \geq t : i(t') = p\}$ et $\{t' \geq t : i(t') = s\}$ est non nulle.

En particulier, la séquence des instants de commutation de tout signal $i \in \mathcal{I}$ est infinie (dénombrable).

Démonstration. D'après le paragraphe 3.4.3.3, on doit avoir

$$Q_{red}^{in} - q_{red} < \limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f_p(\theta_n(t)) dt < q_a \quad (3.96)$$

Si le système reste en mode purge pendant une durée infinie au-delà d'une certaine date, alors

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \theta_n(t) = 0 . \quad (3.97)$$

On a alors (cf. (3.63b))

$$Q_{red}^{out} \longrightarrow Q_{red}^{in} - (r''(0, C_{red}^{in})) = Q_{red}^{in} - f_p(0) = Q_{red}^{in}, \quad (3.98)$$

car $f_p(0) = 0$. Si le système reste en mode purge pendant une durée infinie au-delà d'un certain instant, on a donc

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f_p(\theta_n(t)) dt = Q_{red}^{in} - q_{red}, \quad (3.99)$$

ce qui contredit (3.96).

Si au contraire le système reste en mode stockage au-delà d'une certaine date, alors

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \theta_n(t) = 1. \quad (3.100)$$

On a alors

$$\limsup_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f_p(\theta_n(t)) dt = f_p(1), \quad (3.101)$$

ce qui contredit également (3.96), car $f_p(1) > q_a$, d'après l'Hypothèse 3.E. \square

Le résultat précédent nous conduit maintenant à étudier les commandes admissibles 2-périodiques, c'est-à-dire présentant deux changements de mode par période. On conjecture que, si l'ensemble des solutions admissibles est non vide, la solution optimale est en fait 2-périodique. Ce résultat, plausible, n'a pu être établi ou infirmé, faute de temps. Nous n'étudions en fait par la suite que les commande admissibles 2-périodiques.

3.4.4.3 Existence et unicité des solutions 2-périodiques

On étudie les solutions périodiques ayant deux commutations par période. Elles sont solutions du problème suivant.

$$\theta_n^*(0) = \theta_n^*(d), \quad d = d_s + d_p \quad (3.102a)$$

$$\dot{\theta}_n^*(t) = f_s(\theta_n^*(t)), \quad t \in (0, d_s) \quad (3.102b)$$

$$\dot{\theta}_n^*(t) = -f_p(\theta_n^*(t)), \quad t \in (d_s, d) \quad (3.102c)$$

où d est la durée de la période : $d = d_s + d_p$ avec d_s et d_p durées respectives de stockage et de purge du système étudié.

$$\theta_n^*(0) = \theta_n^*(d) = \theta_m, \quad \theta_n^*(d_s) = \theta_M \quad (3.103)$$

En intégrant (3.102), on obtient

$$\int_{\theta_m}^{\theta_M} \frac{d\theta_n}{f_s(\theta_n)} = d_s \quad (3.104a)$$

$$\int_{\theta_M}^{\theta_m} \frac{d\theta_n}{f_p(\theta_n)} = -d_p \quad (3.104b)$$

Soient alors

$$F_s(\theta) \doteq \int_0^\theta \frac{d\theta'}{f_s(\theta')}, \quad F_p(\theta) \doteq \int_1^\theta \frac{d\theta'}{f_p(\theta')} \quad (3.105)$$

On en déduit que pour une fonction périodique de période d , (3.104) se réécrit sous la forme :

$$F_s(\theta_M) - F_s(\theta_m) = d_s \quad (3.106a)$$

$$F_p(\theta_M) - F_p(\theta_m) = d_p \quad (3.106b)$$

Les propriétés fondamentales de F_s, F_p utiles par la suite sont énoncées ici.

Lemme 3.2. *Soient F_s, F_p définis par (3.105). Alors :*

- $F_p : (0, 1] \rightarrow (-\infty, 0]$, et $\lim_{\theta_n \rightarrow 0} F_p(\theta_n) = -\infty$;
- $F_s : [0, 1) \rightarrow [0, +\infty)$, et $\lim_{\theta_n \rightarrow 1} F_s(\theta_n) = +\infty$;
- F_s et F_p sont continues et strictement croissantes, et donc inversibles.
- La fonction $F_s + F_p$ est strictement croissante, et bijective dans \mathbb{R} .

Démonstration. Le résultat découle du fait que f_p et f_s sont strictement positives sur $(0, 1)$, et des propriétés citées en Section C. \square

Le résultat suivant permet de démontrer l'existence et l'unicité d'une solution 2-périodique associée au problème (3.90).

Théorème 3.8 (Existence et unicité des solutions périodiques). *Soient $d_s, d_p > 0$, et $d = d_s + d_p$. Il existe une unique fonction $\theta_n^* : [0, d] \rightarrow (0, 1)$ continue et \mathcal{C}^1 par morceaux vérifiant (3.102). De plus, (θ_m, θ_M) donnés par (3.103), est l'unique solution du système (3.106).*

Démonstration. D'après le Lemme 3.2, les F_i sont inversibles, ainsi en posant

$$G_i(\theta_n) \doteq F_i^{-1}(d_i + F_i(\theta_n)), \quad i = s, p$$

les valeurs de θ_M et θ_m vérifient d'après (3.106) le problème suivant

$$\theta_M = G_s(\theta_m), \quad \theta_m = G_p(\theta_M) \quad (3.107)$$

On a

$$\begin{aligned} \lim_{\theta \rightarrow 0} G_s(\theta) &= F_s^{-1}(d_s + \lim_{\theta_n \rightarrow 0} F_s(\theta_n)) = F_s^{-1}(d_s), \\ \lim_{\theta \rightarrow 1} G_s(\theta) &= F_s^{-1}(d_s + \lim_{\theta_n \rightarrow 1} F_s(\theta_n)) = 1, \\ \lim_{\theta \rightarrow 0} G_p(\theta) &= F_p^{-1}(d_p + \lim_{\theta_n \rightarrow 0} F_p(\theta_n)) = 0, \\ \lim_{\theta \rightarrow 1} G_p(\theta) &= F_p^{-1}(d_p + \lim_{\theta_n \rightarrow 1} F_p(\theta_n)) = F_p^{-1}(d_p). \end{aligned}$$

D'autre part, on a

$$G'_i(\theta_n) = \frac{f_i(G_i(\theta_n))}{f_i(\theta_n)}, \quad i = s, p$$

Or pour $i = s, p$, $G_i(\theta_n) > \theta_n$, puisque $d_i > 0$ et F_i croissante. En effet,

$$d_i + F_i(\theta_n) = F_i(G_i(\theta_n))$$

d'où

$$F_i(G_i(\theta_n)) > F_i(\theta_n)$$

et à l'aide du Lemme 3.2 on déduit qu'effectivement

$$G_i(\theta_n) > \theta_n. \quad (3.109)$$

Par conséquent on déduit de (3.109) que :

$$0 < G'_s(\theta_n) = \frac{f_s(G_s(\theta_n))}{f_s(\theta_n)} < 1, \quad \text{car } f_s \text{ strictement décroissante sur } (0,1) \quad (3.110)$$

$$G'_p(\theta_n) = \frac{f_p(G_p(\theta_n))}{f_p(\theta_n)} > 1, \quad \text{car } f_p \text{ strictement croissante sur } (0,1) \quad (3.111)$$

On a donc le schéma suivant qui résume la situation,

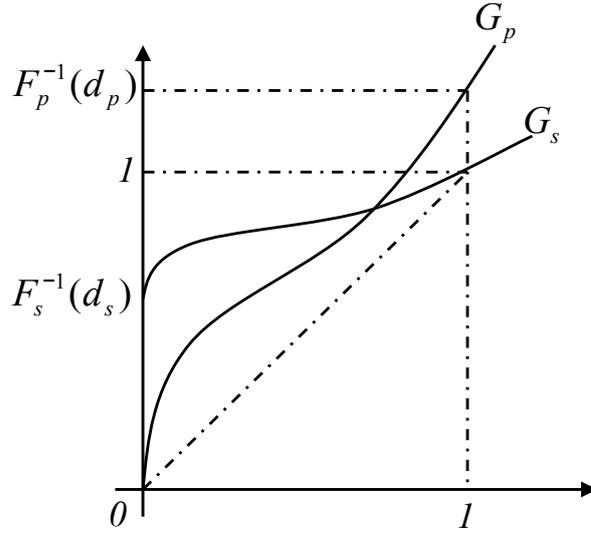


FIGURE 3.6 – Les fonctions G_p, G_s vérifient : $G_p(0) < G_s(0) < G_s(1) < G_p(1)$ et : $\forall \theta \in (0, 1), G'_s(\theta_n) < 1 < G'_p(\theta_n)$.

Les courbes G_s et G_p se croisent donc en un unique point. En notant θ_m et θ_M l'abscisse et l'ordonnée de ce point, ces valeurs constituent une solution du problème (3.107). Réciproquement, le raisonnement précédent montre en fait que cette solution du problème (3.107) donne lieu à une intersection de G_s et G_p , ce qui implique finalement l'unicité de la solution de (3.107). \square

Remarque 3.3. La solution périodique exhibée dans la preuve du Théorème 3.8 peut être construite de la façon suivante : on définit la récurrence

$$\theta^{k+1} = G_p^{-1} \circ G_s(\theta^k), \quad \theta^0 \text{ donné dans } (0, 1) \quad (3.112)$$

Alors θ^k converge vers l'unique valeur de θ_m telle que $G_s(\theta_m) = G_p(\theta_m)$. En effet la dérivée de $G_p^{-1} \circ G_s$ vaut :

$$\left(G_p^{-1} \circ G_s \right)'(\theta) = \frac{G'_s(\theta)}{G'_p \circ (G_p^{-1} \circ G_s)(\theta)} < 1$$

Le problème de point fixe est contractant et la convergence de la suite est assurée.

3.4.4.4 Reformulation du problème stationnaire 2-périodique

Critère d'optimisation

Avec les hypothèses de stationnarité énoncées précédemment, le critère présenté au paragraphe 3.4.3.2 devient ici :

$$\min_{d_s, d_p} \frac{d_p}{d_s + d_p} \quad (3.113)$$

Contraintes

- La première contrainte (cf. (3.80)) devient ici :

$$\frac{1}{d_s + d_p} \int_0^{d_s+d_p} Q_{nox}^{out}(t) dt < q_{nox} \quad (3.114)$$

À partir des hypothèses de la Section 3.4.2.4 et à l'aide de (3.81) on a,

$$\frac{1}{d_s + d_p} \int_0^{d_s} f_s(\theta_n(t)) dt > \left(\frac{d_s}{d_s + d_p} Q_{nox}^{in} - q_{nox} \right) \quad (3.115)$$

Or, à l'aide de (3.72) et (3.76),

$$\int_0^{d_s} f_s(\theta_n(t)) dt = \rho_n \int_0^{d_s} \dot{\theta}_n(t) dt$$

On obtient par changement de variable

$$\int_0^{d_s} f_s(\theta_n(t)) dt = \rho_n \int_{\theta_m}^{\theta_M} d\theta_n = \rho_n(\theta_M - \theta_m) \quad (3.116)$$

Par conséquent, à partir de (3.115), la contrainte s'écrit

$$\boxed{\frac{d_s - \frac{\rho_n}{Q_{nox}^{in}}(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < \frac{q_{nox}}{Q_{nox}^{in}}} \quad (3.117)$$

- De même, la deuxième contrainte (cf. (3.82)), qui s'exprime comme :

$$\frac{1}{d_s + d_p} \int_0^{d_s+d_p} Q_{red}^{out}(t) dt \leq q_{red} \quad (3.118)$$

devient, par le même raisonnement

$$\boxed{\frac{d_p - \frac{\rho_n}{Q_{red}^{in}}(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < \frac{q_{red}}{Q_{red}^{in}}} \quad (3.119)$$

- La troisième contrainte (cf. (3.84)), qui s'exprime comme :

$$\frac{1}{d_s + d_p} \int_0^{d_s+d_p} Q_a^{out}(t) dt \leq q_a \quad (3.120)$$

devient également

$$\boxed{\frac{\rho_n(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < q_a} \quad (3.121)$$

- La contrainte sur la durée minimale de stockage s'écrit simplement (cf. (3.88)),

$$\boxed{d_s > \tau_s} \quad (3.122)$$

- Et celle de la purge (cf. (3.89)),

$$\boxed{d_p > \tau_p} \quad (3.123)$$

Résumé

Le problème de contrôle optimal dans le cas stationnaire périodique est alors le suivant

$$\left\{ \begin{array}{l} \min_{d_s, d_p} \frac{d_p}{d_s + d_p} \\ \frac{d_s - \frac{\rho_n}{Q_{nox}^{in}}(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < \frac{q_{nox}}{Q_{nox}^{in}} \\ \frac{d_p - \frac{\rho_n}{Q_{red}^{in}}(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < \frac{q_{red}}{Q_{red}^{in}} \\ \frac{\rho_n(\theta_M - \theta_m)}{d_s + d_p} < q_a \\ d_p > \tau_p, \quad d_s > \tau_s. \end{array} \right. \quad (3.124)$$

Soient

$$F_n(\theta) \doteq F_s(\theta) - \frac{\rho_n}{Q_{nox}^{in}}\theta \quad (3.125a)$$

$$F_r(\theta) \doteq F_p(\theta) - \frac{\rho_n}{Q_{red}^{in}}\theta \quad (3.125b)$$

Le problème de contrôle optimal se réécrit comme un problème en θ_m, θ_M :

$$\min_{\theta_M > \theta_m} \frac{F_p(\theta_M) - F_p(\theta_m)}{(F_p + F_s)(\theta_M) - (F_p + F_s)(\theta_m)} \quad (3.126a)$$

sous les contraintes

$$\frac{F_n(\theta_M) - F_n(\theta_m)}{(F_p + F_s)(\theta_M) - (F_p + F_s)(\theta_m)} < \frac{q_{nox}}{Q_{nox}^{in}} \quad (3.126b)$$

$$\frac{F_r(\theta_M) - F_r(\theta_m)}{(F_p + F_s)(\theta_M) - (F_p + F_s)(\theta_m)} < \frac{q_{red}}{Q_{red}^{in}} \quad (3.126c)$$

$$\frac{\rho_n(\theta_M - \theta_m)}{(F_p + F_s)(\theta_M) - (F_p + F_s)(\theta_m)} < q_a \quad (3.126d)$$

$$F_s(\theta_M) - F_s(\theta_m) > \tau_s \quad (3.126e)$$

$$F_p(\theta_M) - F_p(\theta_m) > \tau_p \quad (3.126f)$$

3.4.4.5 Résolution du problème d'optimisation

Afin de résoudre le problème précédent nous allons paramétrer (3.126) en posant

$$\eta = F_p(\theta_M) - F_p(\theta_m) \quad (3.127)$$

le problème (3.126) devient alors :

$$\min\{J(\theta_m, \theta_M) : (\theta_m, \theta_M) \text{ tels que (3.126b)-(3.126e)}\} = \min_{\eta \geq \tau_s} \mathcal{J}(\eta) \quad (3.128)$$

où le problème annexe $\mathcal{J}(\eta)$ est défini par :

$$\mathcal{J}(\eta) = \min\{J(\theta_m, \theta_M) : (\theta_m, \theta_M) \text{ tels que (3.126b)-(3.126e) et } F_p(\theta_M) - F_p(\theta_m) = \eta\} \quad (3.129)$$

c'est-à-dire :

$$\mathcal{J}(\eta) = \min\{J(\theta_m, \theta_M) : \theta_M = F_p^{-1}(\eta + F_p(\theta_m)) \text{ et } (\theta_m, \theta_M) \text{ tels que (3.126b)-(3.126e)}\} \quad (3.130)$$

Méthode de résolution

On rappelle que les Hypothèses 3.A à 3.E sont supposées vérifiées. La méthode de résolution peut être expliquée graphiquement de la façon suivante.

1. On fixe une valeur de η strictement supérieure à τ_p . Ainsi pour toute valeur $\theta_n \in (0, 1)$ on détermine θ'_n tel que $F_p(\theta'_n) - F_p(\theta_n) = \eta$.
2. Posons $\theta_m = \theta_n$, $\theta_M = \theta'_n$. L'ensemble des solutions possibles du problème annexe est donné par les couples de valeurs $(\theta_m, \theta_M) \in (0, 1)^2$, déterminées précédemment, et pour lesquels les contraintes (3.126b)-(3.126f) sont vérifiées. La solution est alors donnée par le couple de valeurs minimisant la fonction de coût sous contraintes, permettant de déduire les durées de stockage et de purge d_p et d_s optimales au sens de (3.130).

Pour rappel, ces quantités s'interprètent de la façon suivante :

d_s	Durée de la phase de stockage
d_p	Durée de la phase de purge
θ_m	Seuil d'achèvement de la purge et de déclenchement de la phase de stockage
θ_M	Seuil d'achèvement de la phase de stockage et de déclenchement de la purge

3. On réitère les opérations précédentes pour chaque valeur de η appartenant à l'intervalle $(\tau_p, +\infty)$. Les valeurs optimales pour le problème sont celles donnant lieu à la plus faible valeur du coût.

L'algorithme de résolution présenté ici a été mis en œuvre numériquement, en utilisant un solveur d'équations algébriques. Ainsi, nous avons déterminé, à partir de la fonction $\theta_n \mapsto F_p(\theta_n)$ l'ensemble des couples de valeurs (θ_n, θ'_n) dans $(0, 1)^2$ vérifiant (3.127) et tels que les contraintes (3.126b)-(3.126f) soient respectées. Cette partie est traitée en Section 3.4.4.5. Nous avons ensuite trouvé la valeur du couple (θ_m, θ_M) correspondant au minimum de la fonction de coût pour un point de fonctionnement moteur et cartographié ainsi l'ensemble des valeurs des seuils optimaux au sens du problème global (3.126). Cette partie est traitée en Section 3.4.4.6.

Essais numériques pour la résolution du problème annexe (cf.(3.130))

Nous illustrons ici le schéma graphique de résolution décrit dans la Section précédente. La Figure 3.7 illustre la détermination graphique des valeurs des couples (θ_n, θ'_n) à partir de la fonction F_p . La Figure 3.8 donne l'ensemble des courbes $\theta'_n = F_p^{-1}(\eta + F_p(\theta_n))$ correspondantes définies sur $(0,1)$ en fonction de η . Nous avons pris pour l'illustration cinq valeurs η_i $i \in \{1, \dots, 5\}$ dont les valeurs sont données dans la Figure.

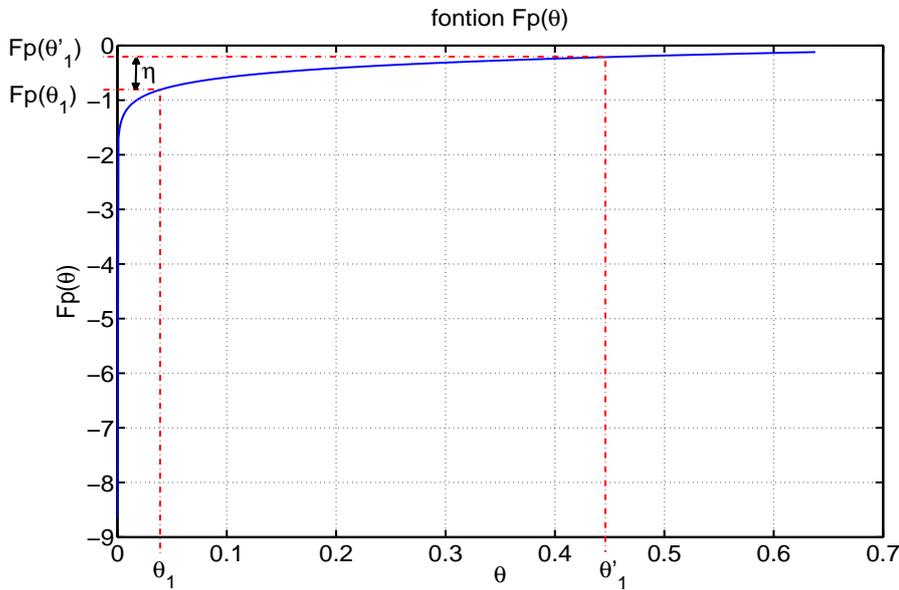


FIGURE 3.7 – La courbe $\theta \mapsto F_p(\theta)$ permettant de déterminer l'ensemble des couples $(\theta, \theta') \in (0, 1)^2$ tels que (3.127) est vérifiée

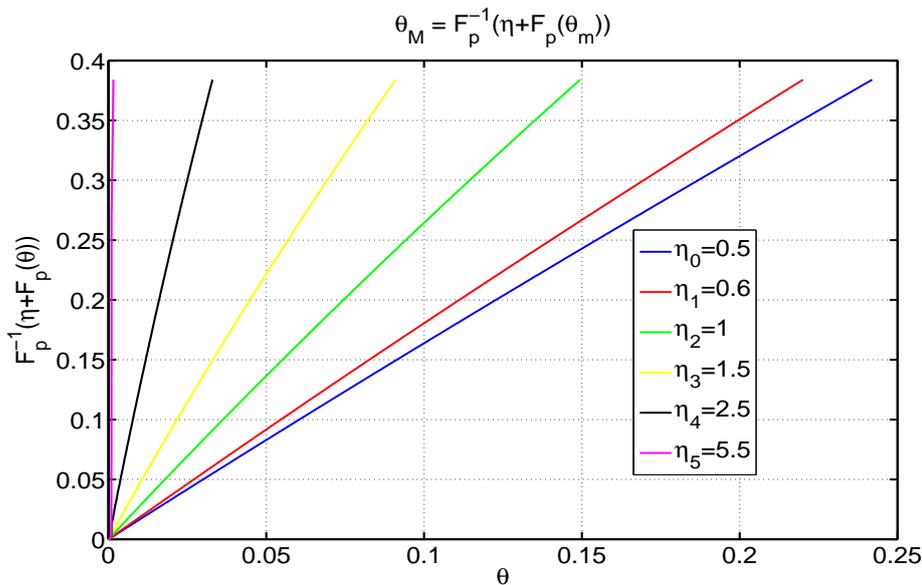


FIGURE 3.8 – Les valeurs des couples (θ, θ') tels que $\theta' = F_p^{-1}(\eta + F_p(\theta))$ pour différentes valeurs de η . Les η_i vérifient la relation : $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3 < \eta_4 < \eta_5$

Nous avons ensuite déterminé les valeurs optimales minimisant le coût sous les différentes contraintes énoncées précédemment, puis tracé respectivement les seuils, coût et durée de purge optimaux au sens du problème annexe $\mathcal{J}(\eta)$.

L'ensemble de ces calculs ont été effectué sur un ensemble de points de fonctionnement moteur, chacun étant définis par son Régime N (en *tr/min*) et le couple moteur associé T_{rq} (en *Nm*).

Afin de pouvoir correctement interpréter l'évolution de chaque courbe et pouvoir leur donner un sens physique, nous avons également tracé l'évolution de l'état des contraintes associées au problème d'optimisation ((3.126b)-(3.126f)) en fonction de $\eta \in [1, \dots, 10]$ pour chaque point de fonctionnement décrit (une contrainte étant active lorsque le signe de la courbe qui lui est associée est négatif). Pour l'illustration nous nous sommes limités à trois points de fonctionnement (régime/couple). (Figures 3.9 à 3.23).

Tous les calculs ont été effectués pour un réacteur catalytique d'un volume de 1.2l et en nous référant aux valeurs des seuils fixés par la norme Euro 6 (80mg/km pour les émissions de NO_x et 170 mg/km pour les émissions de $\text{NO}_x + \text{HC}$), nous avons obtenu les valeurs numériques suivantes pour les variables :

$$\begin{aligned} q_{nox} &= 0.0153 \text{ mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{s}^{-1} \\ q_{red} &= 0.0518 \text{ mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{s}^{-1} \\ q_a &= 0.3818 \text{ mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Aussi, dans les Figures suivantes, les valeurs correspondant aux stock de NO_x sont exprimées par leur masse selon la relation suivante :

$$m_{nox} = \rho_n V_{lnt} M_{nox} \theta_n \quad (3.131)$$

où V_{lnt} et M_{nox} sont respectivement, le volume du piège à NO_x et la masse molaire des NO_x .

Résultats pour $N= 1500$ tr/min, $T_{rq}=60$ Nm

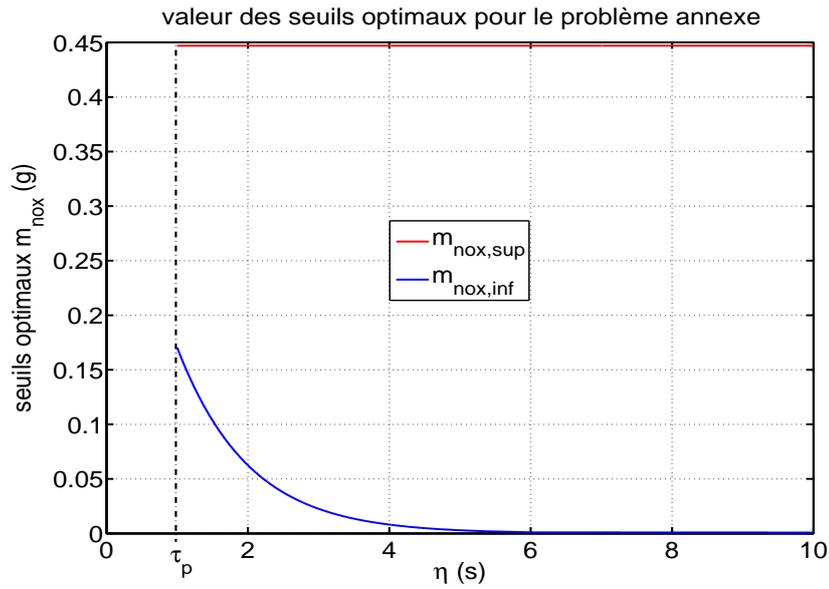


FIGURE 3.9 – Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)

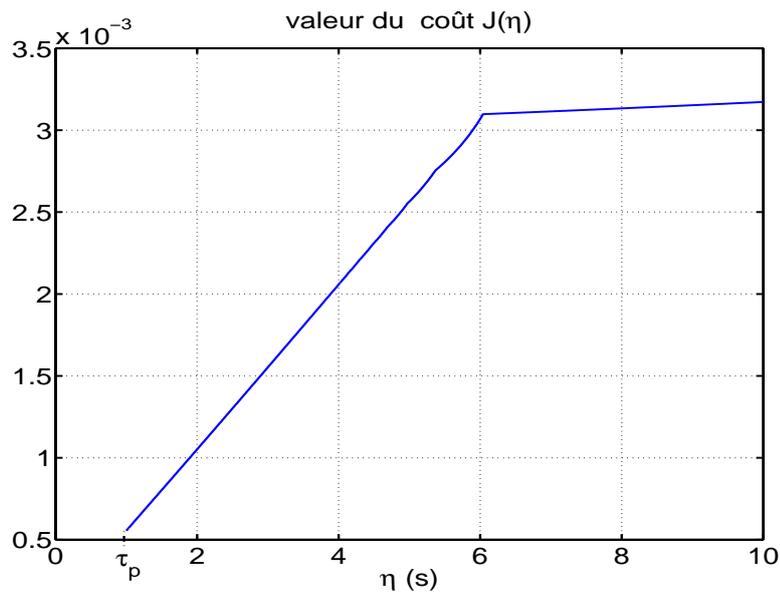


FIGURE 3.10 – Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)

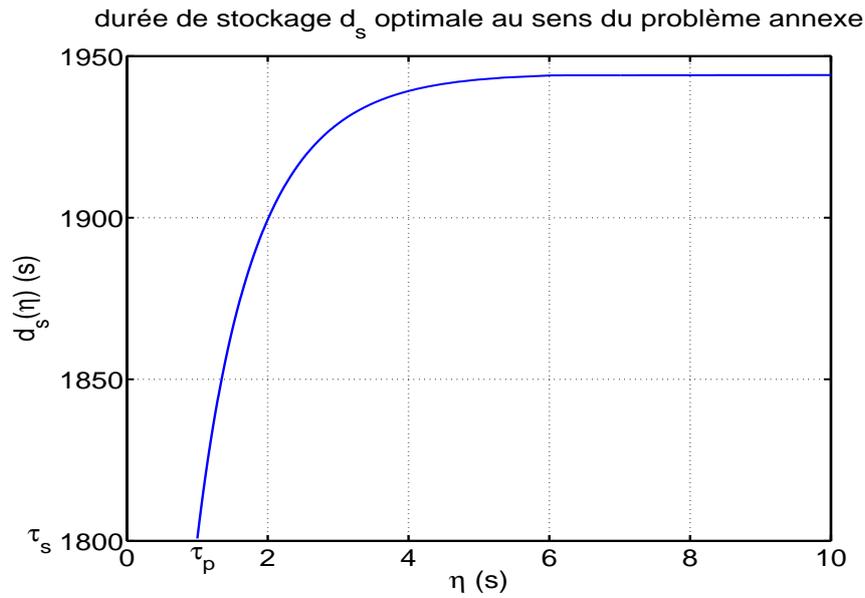


FIGURE 3.11 – Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 60 Nm)

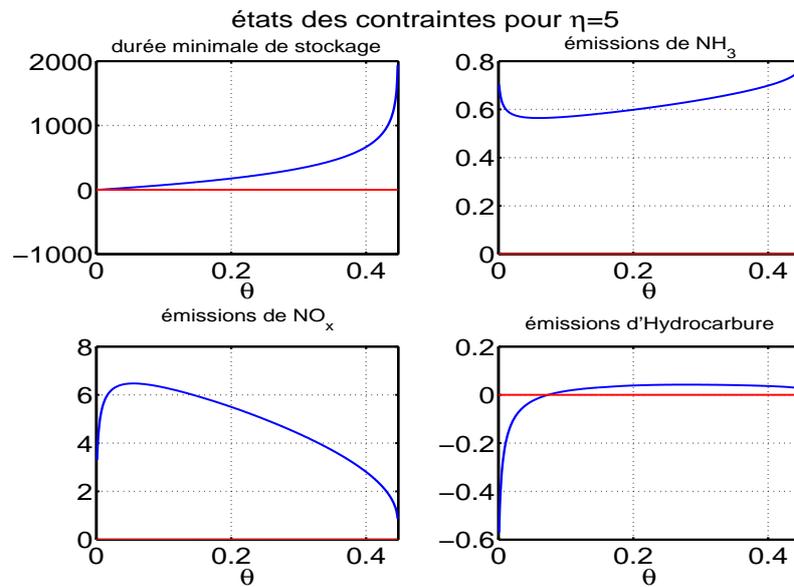


FIGURE 3.12 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

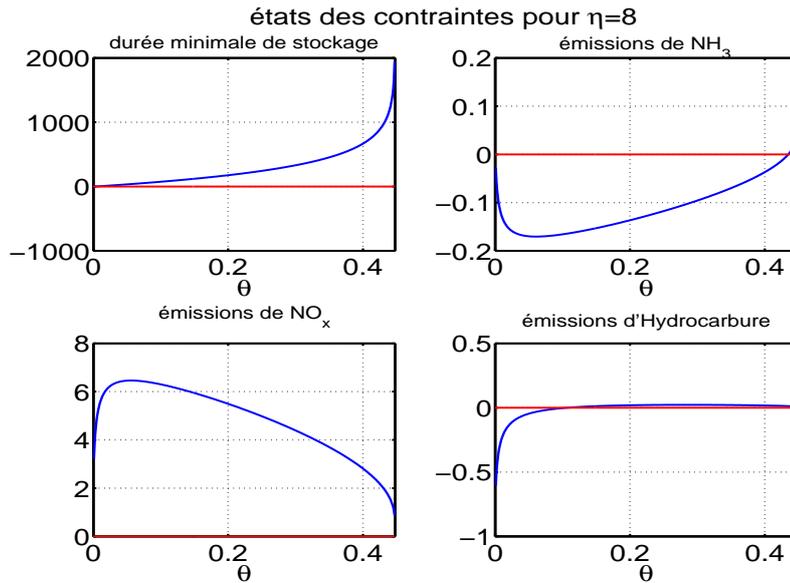


FIGURE 3.13 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

Résultats pour $N = 1500 \text{ tr/min}$, $T_{rq} = 250 \text{ Nm}$

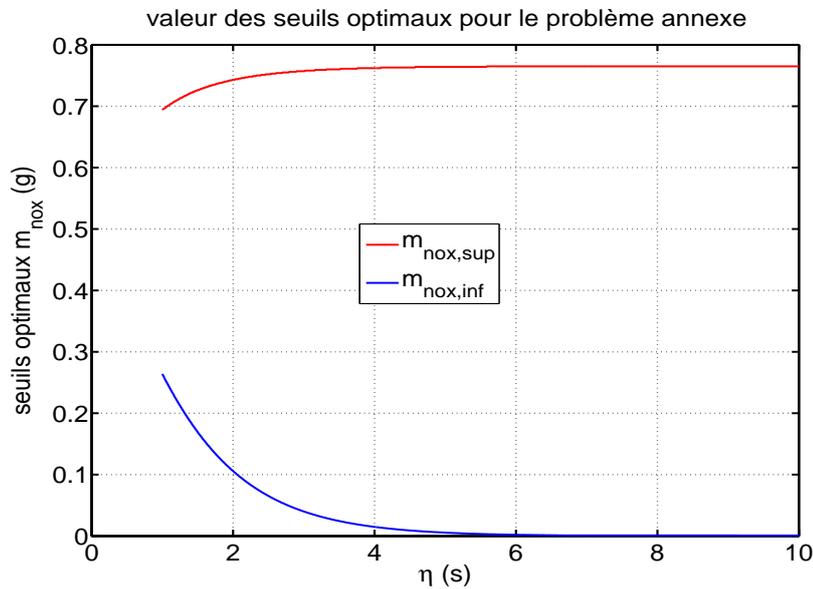


FIGURE 3.14 – Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)

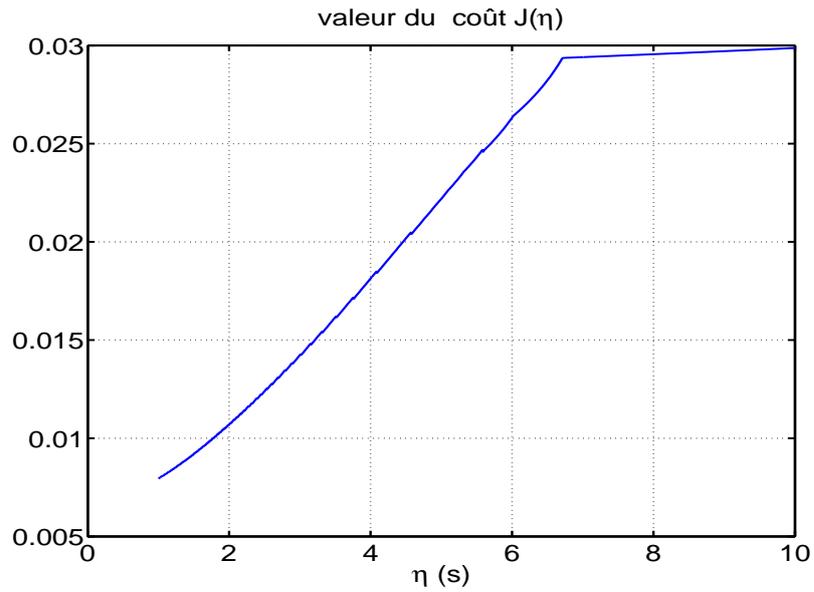


FIGURE 3.15 – Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)

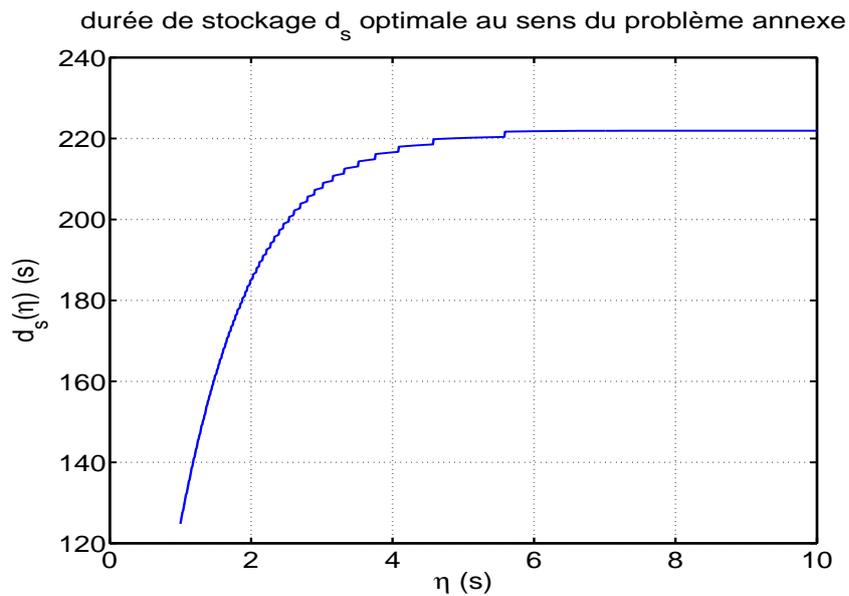


FIGURE 3.16 – Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (1500 tr/min, 250 Nm)

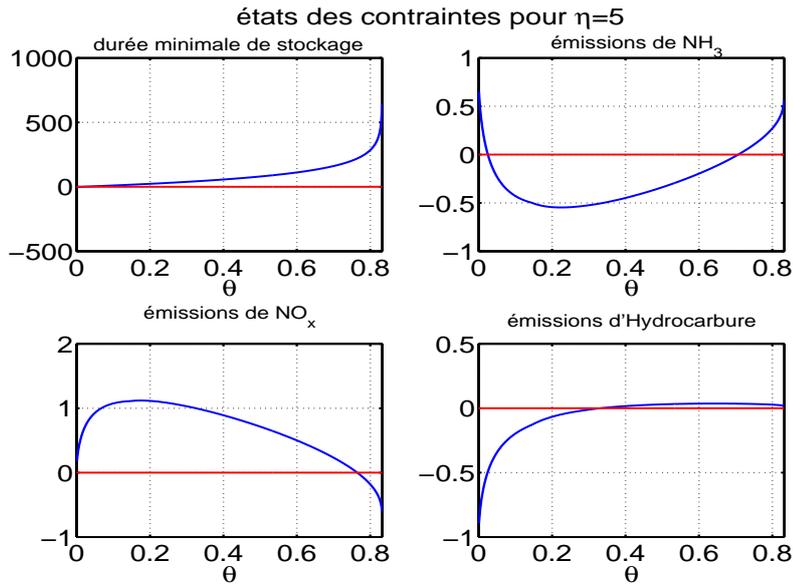


FIGURE 3.17 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

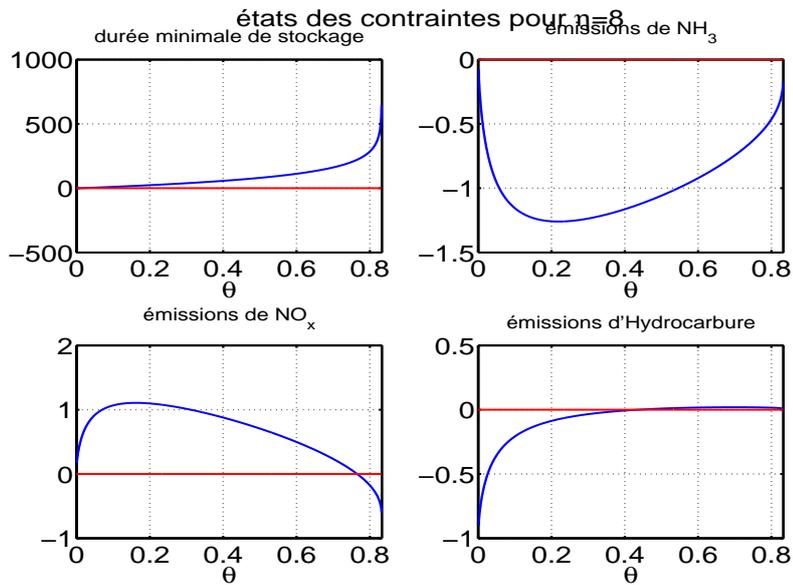


FIGURE 3.18 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

Résultats pour $N=3000 \text{ tr/min}$, $T_{rq}=90 \text{ Nm}$

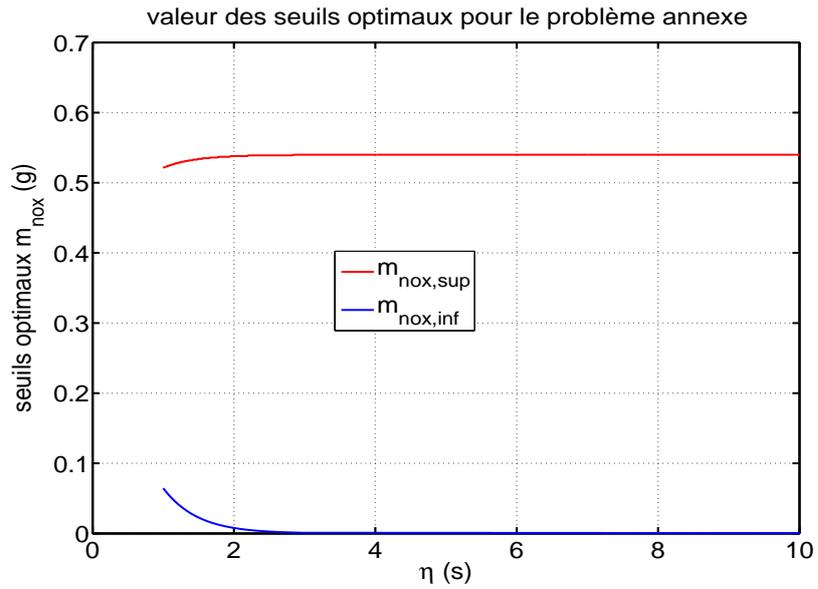


FIGURE 3.19 – Valeurs des seuils optimaux au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)

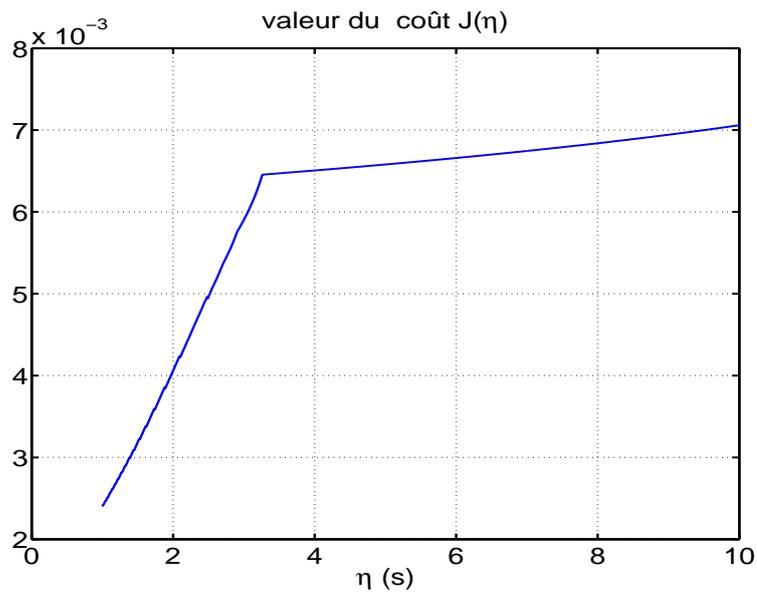


FIGURE 3.20 – Valeurs du coût optimal au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)

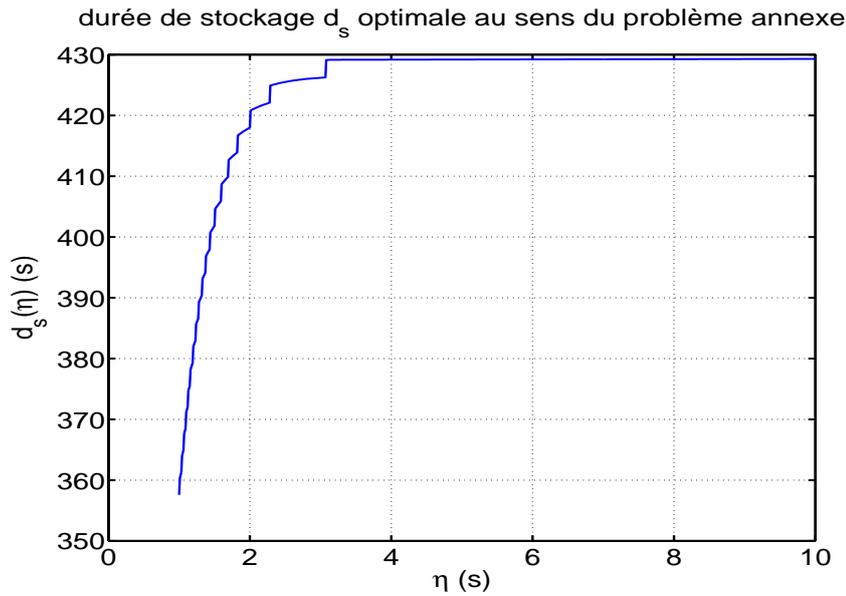


FIGURE 3.21 – Valeurs de la durée optimale de stockage au sens du problème annexe (3.130) en fonction de η , pour un point de fonctionnement correspondant à (3000 tr/min, 90 Nm)

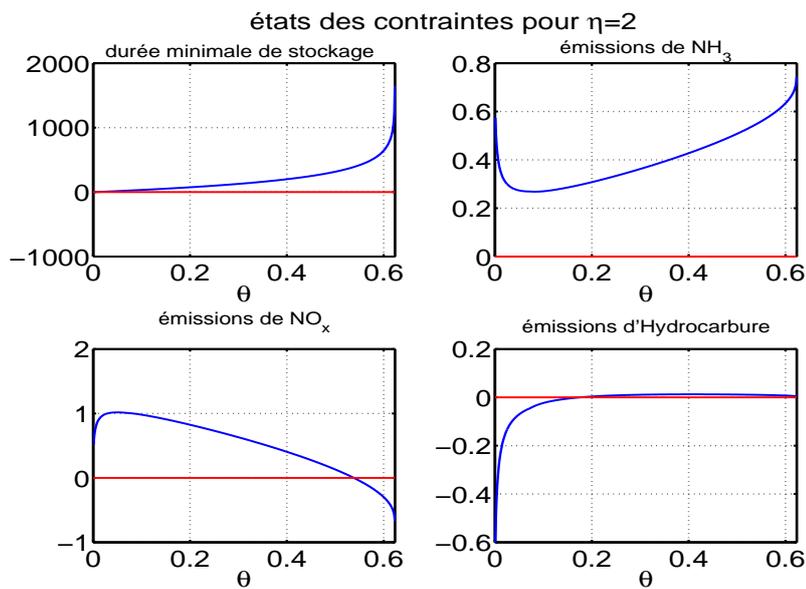


FIGURE 3.22 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

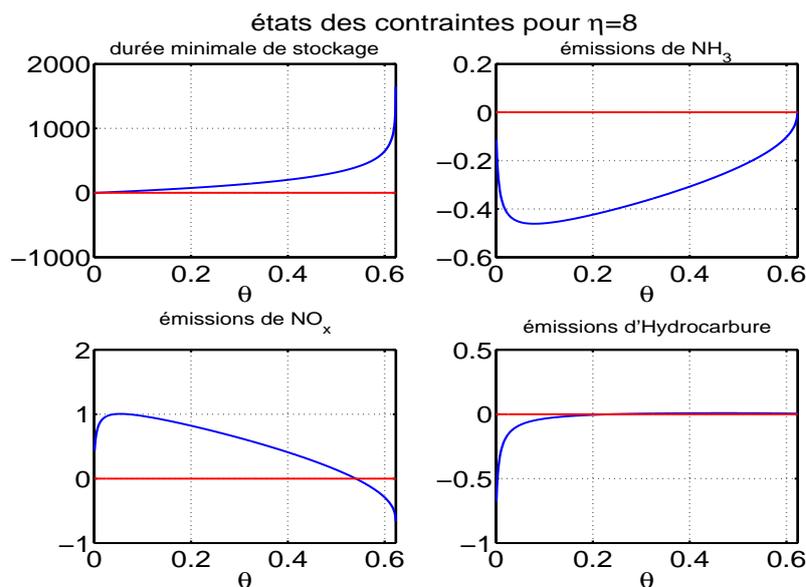


FIGURE 3.23 – État des contraintes associées au problème pour un point de fonctionnement à η fixé. Une contrainte donnée est vérifiée pour une certaine valeur de θ , si la valeur de la courbe correspondante est positive.

Commentaires :

1. On remarque que pour les différents points de fonctionnement pris pour exemple, le minimum de la fonction de coût est atteint pour la valeur de $d_p = \tau_p$ (voir par exemple Figures 3.9 à 3.11). L'ensemble des valeurs admissibles du problème sous contraintes est déterminé à partir de τ_p . Afin de simplifier l'implémentation de notre algorithme, on pourrait fixer la valeur de τ_p correspondant à la durée minimale de purge pour obtenir ensuite la valeur optimale de la durée de stockage d_s et les seuils (θ_m, θ_M) associés. On peut alors interpréter τ_p comme un coût forfaitaire de purge, fonction de la physique et/ou de la mécanique du procédé.
2. Il existe une certaine plage de valeurs de η pour lesquelles le problème n'admet pas de solution. On peut s'en rendre compte notamment par la divergence de la fonction de coût et le plafonnement des valeurs respectives des seuils optimaux et durée de stockage optimale. Ces résultats se justifient par le respect ou la violation des contraintes associées au problème d'optimisation. On peut notamment remarquer sur les figures 3.13, 3.18 et 3.23, la violation de la contrainte sur l'ammoniac et l'émission d'hydrocarbures pour de grandes durées de purge. Ce qui est à la fois, conforme avec le principe de fonctionnement du piège à NO_x décrit au Chapitre 1, et avec la stratégie d'optimisation établie.
3. En observant les Figures 3.11, 3.16, 3.21 et plus généralement les fonctions de coût, qui nous donnent des informations sur les couples (d_p, d_s) optimaux, on remarque que plus on se situe autour de zones de points de fonctionnement à hauts régimes et/ou forte charge, plus il sera difficile de stocker ou purger pendant de longues périodes. En effet, ces points de fonctionnement représentatifs de comportements de conduite extrêmes favorisent par exemple, les désorptions des NO_x et la formation d'ammoniac en grande quantité. L'algorithme réagit donc bien en conséquence.

3.4.4.6 Résolution numérique du problème global

Suite aux calculs effectués précédemment nous avons recherché la valeur du couple (θ_m, θ_M) correspondant au minimum de la fonction de coût pour un point de fonctionnement moteur et cartographié ainsi l'ensemble des valeurs des seuils optimaux au sens du problème global (3.126) (voir figure 3.24). Puis nous avons effectué des coupes de cette cartographie pour des valeurs fixées de couples et régimes moteurs. Les figures 3.25 et 3.26 illustrent ces résultats.

Résultat de l'optimisation

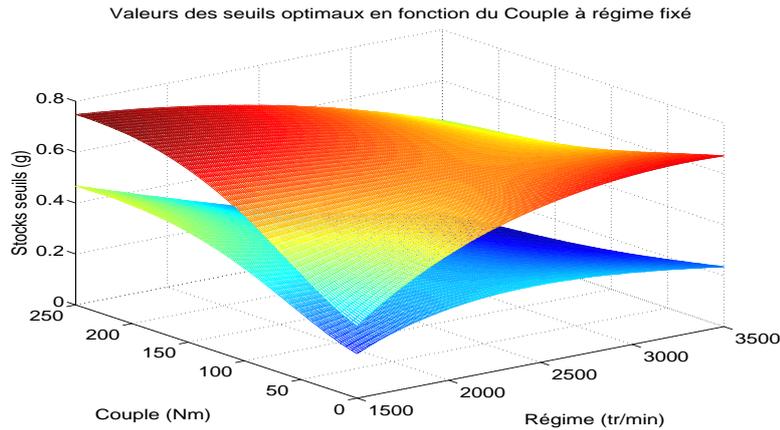


FIGURE 3.24 – Cartographie des seuils optimaux de stockage/purge en fonction du point de fonctionnement

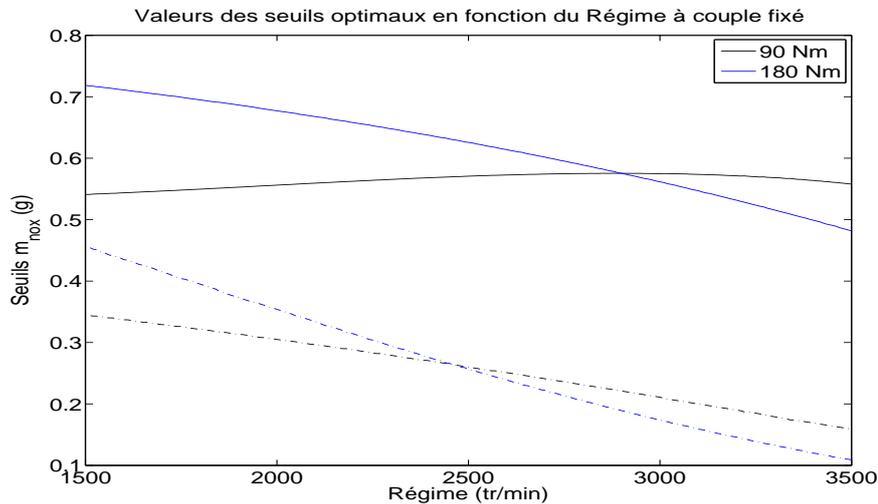


FIGURE 3.25 – Variation des seuils à couple fixé

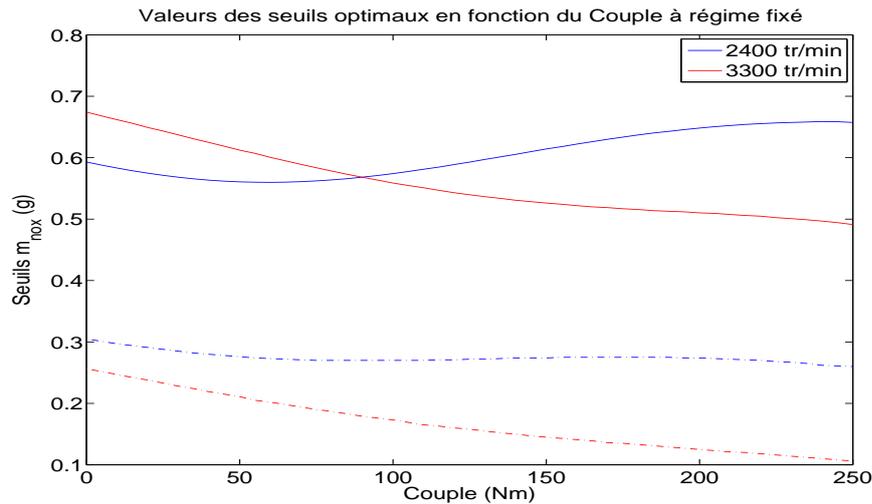


FIGURE 3.26 – Variation des seuils à régime fixé

Commentaires : Les Figures 3.25 et 3.26 confirment ainsi les observations effectuées dans la Section précédente : les zones de forts régimes ou fortes charges favorisent la diminution, respectivement, des durées de purge et de stockage. Cela nous conforte dans l'idée que l'algorithme employé est conforme au fonctionnement physique du procédé.

3.5 Mise en œuvre et essais numériques

Nous effectuons la simulation du piège à NO_x en fonctionnement dynamique, en estimant son stock de chargement par le biais de l'observateur développé en Section 3.3.2 page 84. L'estimation est utilisée pour construire le feedback hystérétique commutant selon les résultats précédents. La cartographie a été construite suivant la méthode décrite en Section 3.4.4.5, en prenant $\tau_p = 4s$. Ainsi les seuils de commutation sont choisis en prenant le pire des cas sur une fenêtre de durée à définir. Nous explicitons les détails de cette stratégie dans ce qui suit.

3.5.1 Protocole et stratégie utilisés

Nous avons vu dans les Sections précédentes que la commande du piège à NO_x repose sur le choix précis des seuils de déclenchement et d'arrêt des purges. L'application que nous proposons consiste donc à développer un contrôleur permettant de décider du début et de la fin des phases de purges en fonction des variations des paramètres exogènes et de l'évolution instantanée du stock de NO_x dans le catalyseur.

Pour arriver à notre but nous synthétisons une loi de contrôle sur fenêtre glissante. L'idée est de trouver sur un horizon fixé (défini par la taille de cette fenêtre) les seuils correspondant au point de fonctionnement permettant de respecter dans tous les cas la contrainte de pollution en NO_x . Nous avons fait le choix d'être le plus prudent possible et par conséquent le plus conservatif possible sur cet horizon glissant. Pour cela, on choisit de :

- purger dès que possible (dès que l’un des seuils correspondants aux conditions de fonctionnement dans la fenêtre glissante est franchi),
- maintenir la purge le plus longtemps possible (jusqu’à ce que tous les seuils correspondants aux conditions de fonctionnement dans la fenêtre glissante soient franchis).

En d’autres termes, sur la taille de fenêtre choisie, on purge le plus tôt possible afin de garantir le respect de la norme sur les émissions de NO_x et on maintient la purge le plus longtemps possible, jusqu’à ce que toutes les conditions d’arrêt soient réunies. Ainsi, on choisit pour chacun des seuils de commutation (fournis par la cartographie), la valeur minimale des valeurs instantanées prises dans la fenêtre glissante.

Nous résumons la stratégie adoptée de la façon suivante :

1. On détermine une taille de fenêtre (pour rappel, paramètre de réglage à initialiser par l’ingénieur chargé de la mise au point).
2. A taille de fenêtre donnée, on applique une loi de commande permettant de déterminer les seuils de déclenchement et d’arrêt des purges sur l’horizon précédemment choisi. Dans le cadre de la synthèse de cet algorithme nous avons adopté la stratégie très prudente expliquée au-dessus, en choisissant les seuils de déclenchement (resp. d’arrêt) de purge, comme minima des seuils supérieurs θ_M (resp. inférieur θ_m) associés à la dynamique du catalyseur sur l’horizon de temps fixé. Ainsi on est suffisamment conservatif dans les phases de stockage garantir la norme sur les émissions de NO_x , et on purge suffisamment longtemps sous contrainte de garantir les émissions minimales d’hydrocarbures (HC, CO) et d’ammoniac.
3. On affine l’horizon de glissement en fonction des objectifs visés. Il faut veiller à choisir cet horizon suffisamment grand sans qu’il soit trop long, auquel cas on risque de ne pas prendre en compte (par filtrage) certains événements (bouffée massive de polluants, pic de température, ...), avec pour conséquence des phases de stockage trop longues. À l’inverse un horizon trop court rendrait l’algorithme sensible à toute variation des entrées exogènes, avec pour conséquences des phénomènes de purges intempestives.

Nous avons ensuite appliqué la stratégie sur un cycle normalisé afin de confronter nos résultats avec ceux donnés par les stratégies utilisées actuellement chez RENAULT puis sur un cycle Artemis afin d’évaluer notre stratégie sur un potentiel candidat (ou au moins une source d’inspiration) aux normes Euro 6 finale et Euro 7.

Dans la suite du document, afin de faciliter l’appréhension des notions développées, nous assimilerons un point de fonctionnement au couple de valeurs (V_{VH}, T_{lnt}^{in}) ¹.

3.5.2 Résultats de simulation sur cycle NEDC

Détermination de l’horizon de calcul sur un cycle NEDC

Afin de déterminer la taille de fenêtre glissante la plus pertinente pour la résolution de notre problème, nous avons simulé notre stratégie pour un ensemble de valeurs de l’horizon, afin d’évaluer les quantités de NO_x et CO_2 cumulées en sortie de catalyseur et de trouver le meilleur compromis. La Figure 3.27 illustre les résultats de simulation.

1. Pour rappel, respectivement, la vitesse volumique horaire, voir Section 2.1.3 page 55, et la température en entrée du réacteur introduite en page 73

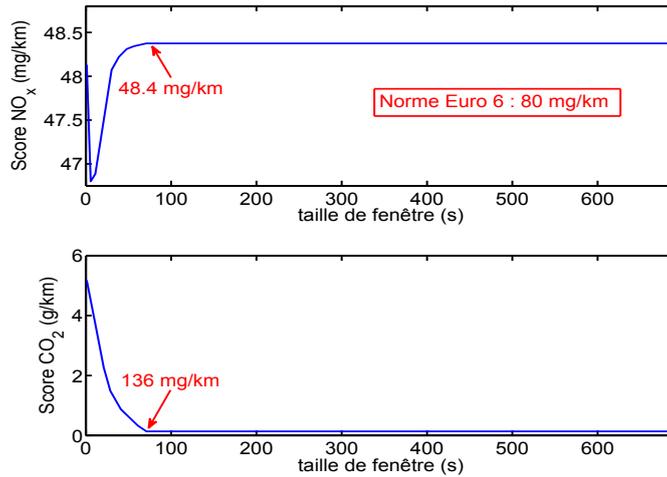


FIGURE 3.27 – Simulation des scores NO_x et CO_2 en fonction de la taille de fenêtre choisie pour un cycle NEDC.

Le cycle NEDC présente un profil de vitesse très régulier avec finalement très peu de variations dynamiques. La valeur des émissions de NO_x tend asymptotiquement vers 48.6 mg/km, ce qui est très en deçà (quasiment 50%) de la norme Euro 6. nous choisissons donc l'horizon pour lequel la valeur de consommation est la plus faible soit 136 mg/km. Par la suite, nous adoptons une taille de fenêtre de 70s.

Résultats numériques

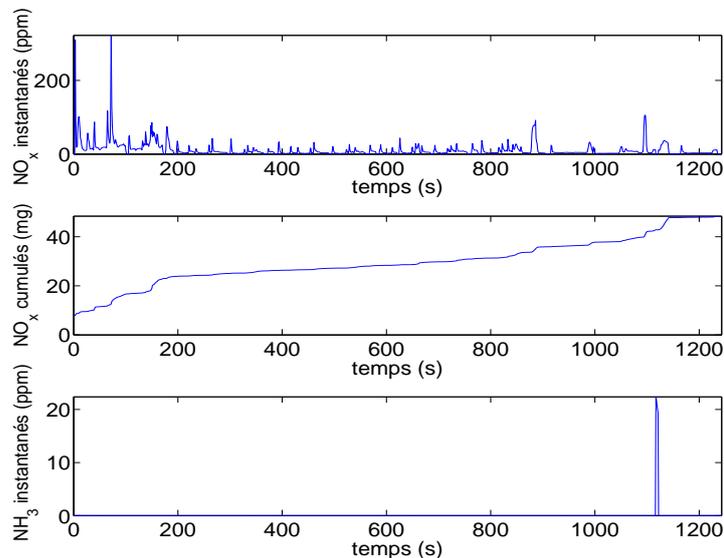


FIGURE 3.28 – Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle NEDC pour un fenêtre de 70s : sorties du modèle

La Figure 3.28 illustre les résultats de simulations (sorties du modèle) de la stratégie de contrôle sur un horizon glissant de 70s. Les résultats sont satisfaisants en termes de respect de la norme sur les NO_x et potentiellement sur le NH_3 .

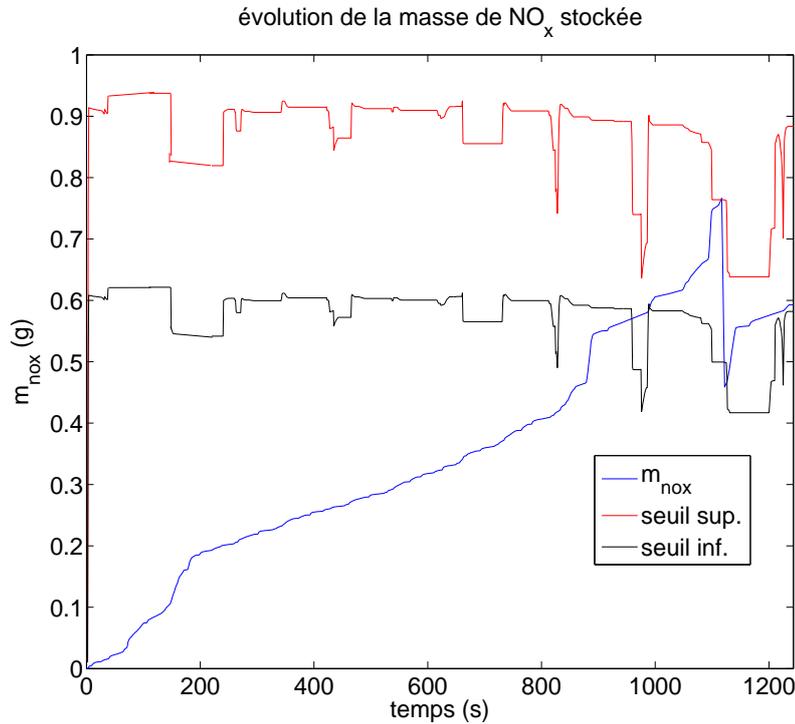


FIGURE 3.29 – Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle NEDC pour un fenêtre de 70s : évolution de la masse de NO_x stockée en fonction des seuils calculés par optimisation

La Figure 3.29 illustre la variation de la masse de NO_x stockés le long du cycle ainsi que la variation des seuils de commutation correspondants, obtenus par la stratégie de commande sur horizon glissant. On observe le déclenchement d'une unique purge de 5s à $t = 1117s$.

Nous avons ensuite simulé notre modèle en y incorporant, cette fois-ci, la stratégie de commande du piège à NO_x utilisée au sein de RENAULT. Il s'agit ici de comparer les deux stratégies et d'en tirer les premières conclusions.

La Figure 3.30 illustre les évolutions de masses de NO_x stockés en fonction de la stratégie utilisée. On note que celle développée par RENAULT génère deux purges respectivement, de 7s (à $t = 880s$) et 3s (à $t = 1096s$). Les Figures 3.31 et 3.32 nous montrent les résultats sur les émissions respectives de NO_x et de CO_2 cumulées en sortie du piège à NO_x .

On remarque que les émissions de NO_x sont moins importantes avec la stratégie RENAULT mais plus coûteuses en CO_2 , et inversement, avec la stratégie que nous avons adoptée. Ceci exprime naturellement le compromis entre dépollution et consommation existant dans le fonctionnement des architectures de post-traitement. On peut déjà faire la remarque suivante : la valeur minimale de consommation correspond dans ce cas à la valeur maximale des émissions de NO_x respectant la norme définie par la législation.

Pour surconsommer le moins possible il faut par conséquent que les émissions de pollution soient les plus élevées possible dans la limite de la norme fixée par la législation. Ce sera un critère de réglage du paramètre de la loi de commande pour l'ingénieur qui effectuera la mise au point.

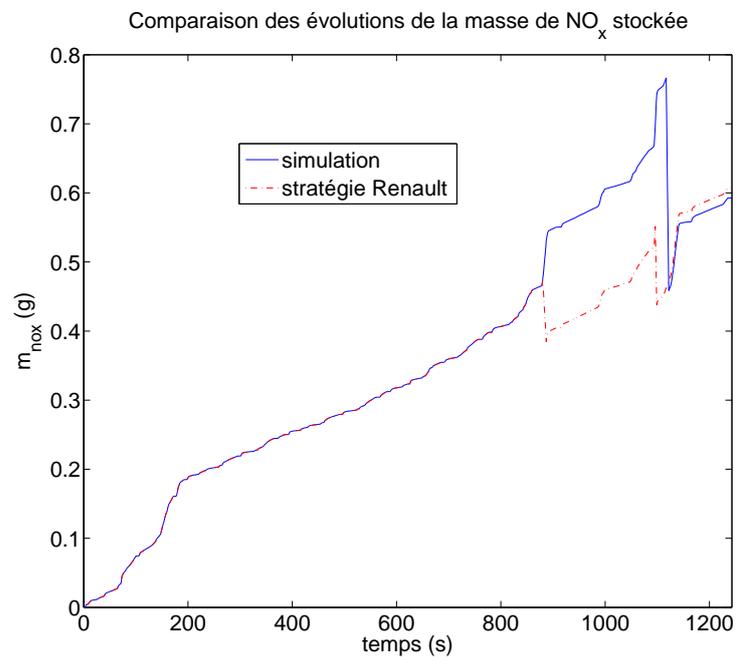


FIGURE 3.30 – Comparaison des évolutions de masse de NO_x stockées sur un cycle NEDC

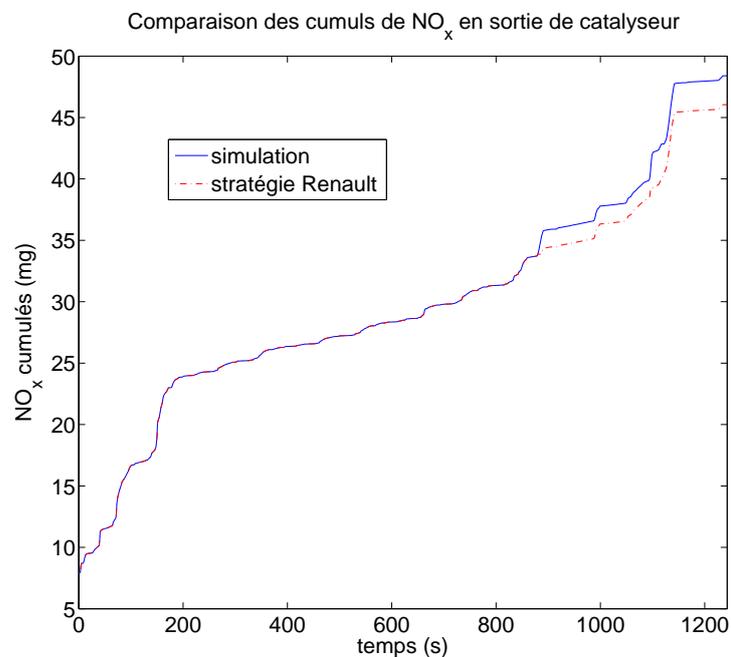


FIGURE 3.31 – Comparaison des masses de NO_x cumulées en sortie de catalyseur sur un cycle NEDC

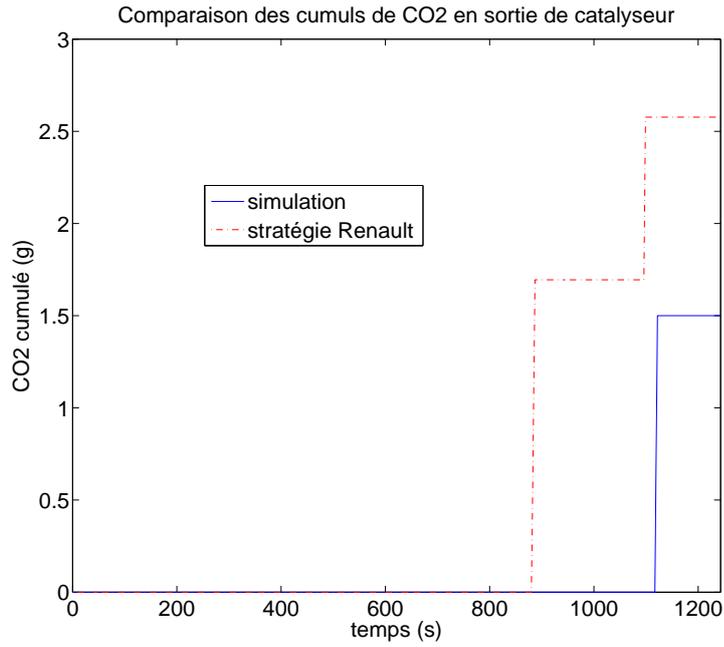


FIGURE 3.32 – Comparaison des masses de CO_2 cumulées en sortie de catalyseur sur un cycle NEDC

3.5.3 Résultats de simulation sur un cycle Artemis

Détermination de la taille de fenêtre optimale sur un cycle Artemis

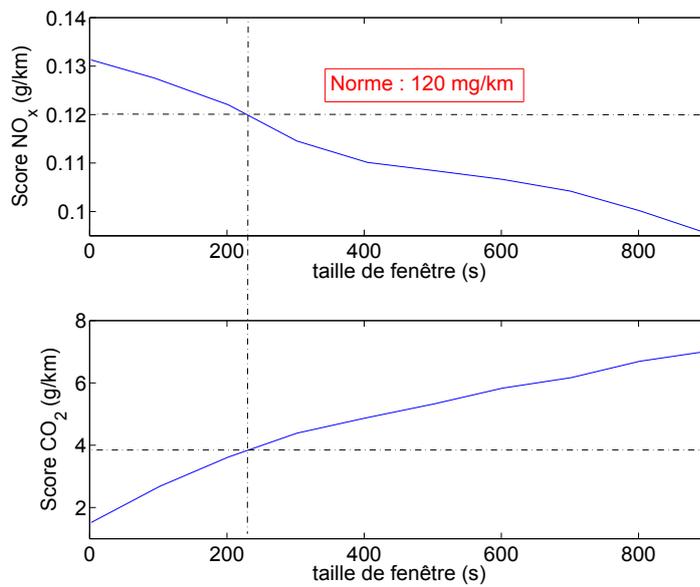


FIGURE 3.33 – Simulation des scores NO_x et CO_2 en fonction de la taille de fenêtre choisie pour un cycle Artemis.

Comme cela a été précédemment effectué pour le cycle NEDC, nous avons déterminé la taille de fenêtre la plus pertinente pour notre simulation à partir des cumuls des émissions de NO_x et de CO_2 . Nous avons choisi l'horizon permettant d'obtenir le minimum de CO_2 dans le respect de la norme sur les émissions de NO_x , que nous avons fixé de manière arbitraire pour le cycle Artemis à $120\text{mg}/\text{km}$ (la norme n'étant pas actuellement définie pour ce cycle en Europe). Comme le montre la Figure 3.33, nous obtenons un horizon de 220s .

Résultats numériques

La Figure 3.34 illustre les résultats de simulations (sorties du modèle) de la stratégie de contrôle sur un horizon glissant de 220s sur un cycle de conduite Artemis. Les résultats sont satisfaisants en termes de respect de la norme sur les NO_x et également sur le NH_3 .

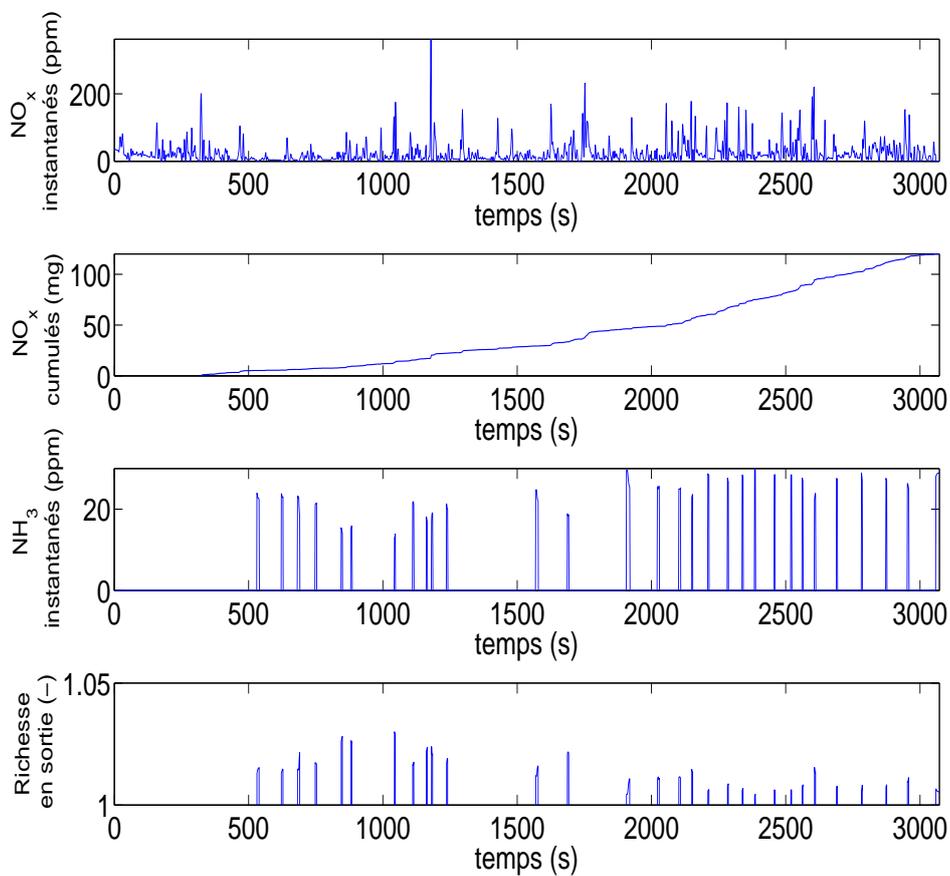


FIGURE 3.34 – Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtre de 220s : sorties du modèle

La Figure 3.35 est un zoom sur les valeurs calculées par le modèle de la richesse des gaz d'échappement moteur pendant une phase de purge. Pour rappel, l'ensemble des valeurs supérieures à 1 représentent l'excédent de réducteurs dans les gaz d'échappement.

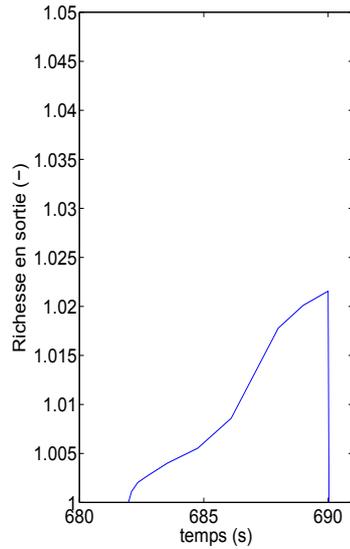


FIGURE 3.35 – Richesse en sortie de catalyseur simulée. Ici, seule la partie du rapport supérieure à 1 est représentée.

La Figure 3.36 illustre la variation de la masse de NO_x stockés le long du cycle ainsi que la variation des seuils de commutation correspondants, obtenus par la stratégie de commande sur horizon glissant. On obtient une commande de 28 purges. La durée moyenne des purges est de 4s avec un maximum de 8s et la durée moyenne des phases de stockage est de 100s avec un maximum de 530s.

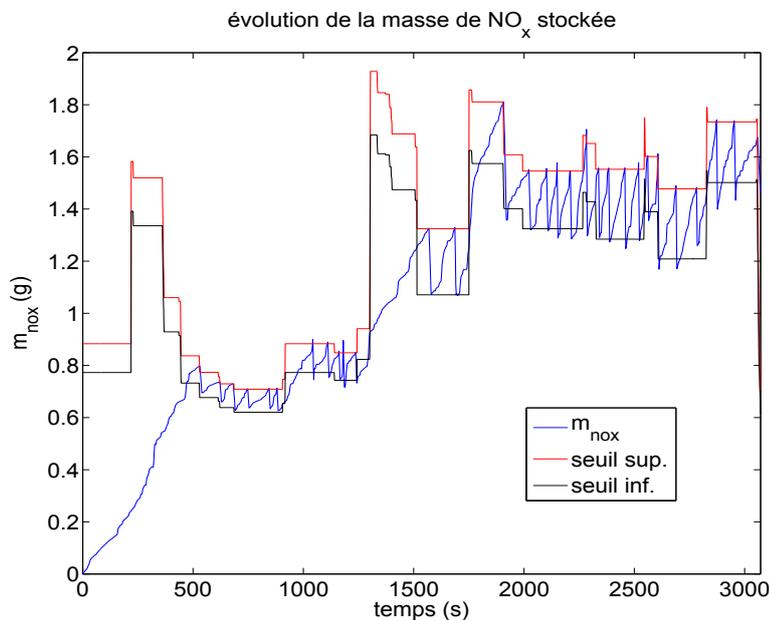


FIGURE 3.36 – Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtre de 220s : évolution de la masse de NO_x stockée en fonction des seuils calculés par optimisation

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition des durées des phases de stockage et de purge sur le cycle Artemis. Ceci permet de bien comprendre la logique de déclenchement des purges et permet, d'une part, de valider l'algorithme de contrôle, et d'autre part, de vérifier la cohérence de cette stratégie et du modèle avec le fonctionnement du procédé.

Nous avons par conséquent tracé en Figure 3.37 les vitesse volumique horaire et température d'entrée du réacteur piège à NO_x (définissant ainsi les points de fonctionnement) et la répartition des phases de stockage/purge en fonction de leur durée respective.

La durée maximale de stockage correspond à une phase d'initialisation. En effet les températures et débits de gaz sont encore faibles, le réacteur peut encore stocker des polluants. Il est également très intéressant de noter que suivant les conditions en entrée de VVH et température, il y a bien une adaptation des seuils de commutation. On observe par exemple entre $t = 1250s$ et $t = 1700s$ un rallongement de la durée de stockage et également de la durée de purge, coïncidant avec une diminution moyenne de la vitesse des gaz et la température. À l'inverse, entre $t = 2000s$ et $t = 3000s$ il y a une diminution significative de ces durées coïncidant avec une augmentation notable des valeurs de VVH et température. Notre contrôleur réagit donc correctement aux perturbations des entrées et conformément à la stratégie proposée.

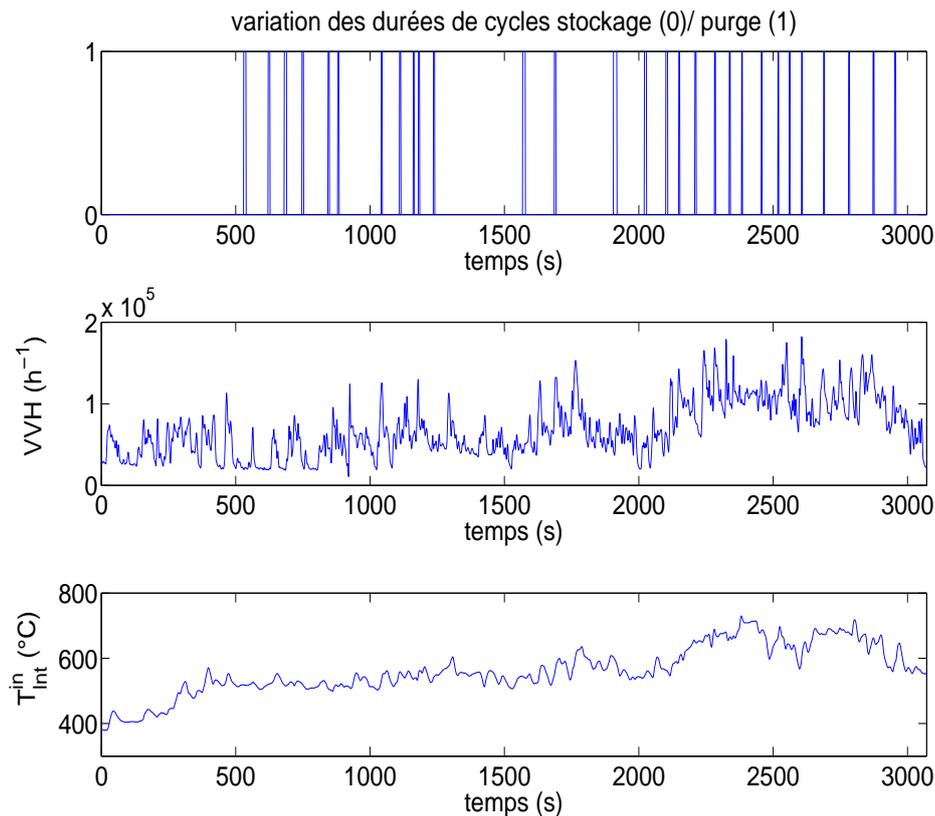


FIGURE 3.37 – Résultats de la stratégie de contrôle du piège à NO_x sur un cycle Artemis pour un fenêtrage de 220s : analyse de la répartition des durées de cycles stockage/purge en fonction de l'évolution dynamique du système

3.6 Conclusion et perspectives sur l'étude du système piège à NO_x

Dans ce troisième Chapitre nous nous sommes intéressés à la modélisation réduite d'un piège à NO_x pour des applications de post-traitement des gaz d'échappement des véhicules Diesel. Par une analyse plus précise des phénomènes en jeu, le modèle réduit obtenu permet de différencier le NO et le NO_2 du mélange NO_x et de prendre en considération les nouvelles espèces pressenties pour les normes futures, comme le NH_3 . Nous avons en ce sens, amélioré les premiers modèles développés par A. Ketfi-Cherif [5] et D. Di-Penta [4].

La mise en équation des phénomènes physico-chimiques (grâce, notamment, à la structure commune développée en Chapitre 2) a abouti à la proposition d'un modèle dynamique réduit du catalyseur, particulièrement bien adapté à la problématique de gestion de masse de NO_x stockée au sein du catalyseur. Après avoir vérifié la cohérence des propriétés mathématiques avec les phénomènes physiques en jeu, ce dernier a été calibré puis validé avec des essais expérimentaux.

Nous avons ensuite élaboré une stratégie de contrôle du réacteur correspondant à une recherche pseudo-optimale des instants de déclenchement et d'arrêt des purges (à travers la recherche des seuils de masse de NO_x correspondants). Ainsi la commande s'interprète comme un feedback hystérétique, commutant du stockage à la purge lorsque l'un ou l'autre des seuils est atteint. L'état de stock n'étant pas mesuré, nous avons mis en place au préalable un observateur permettant de fournir son estimation. La stratégie développée a été testée en simulation puis, dans un premier temps, comparée avec la stratégie actuellement utilisée par RENAULT sur un cycle NEDC, et, dans un deuxième temps, étendue à une application sur un cycle Artemis. Nous obtenons des résultats satisfaisants.

À partir de ces travaux nous pouvons envisager les perspectives suivantes :

1/ Afin de confirmer les résultats obtenus nous espérons poursuivre ces travaux en comparant tout d'abord nos résultats avec des stratégies développées par RENAULT (ou la concurrence) sur cycle Artemis voire prochainement WLTP. Ensuite, il faudrait envisager d'étendre la stratégie à des modèles plus complexes (modèle avec différentiation NO/NO_2 , modèle augmenté avec OSC, etc.).

2/ La loi de commande sur le choix des seuils de déclenchement et d'arrêt des purges n'est pas unique. Il est donc possible de proposer d'autres stratégies (en instationnaire) et de les comparer à partir d'un critère à définir. On peut penser notamment au meilleur compromis consommation/dépollution.

3/ Une méthode de surveillance et diagnostic utilisant l'analyse des courbes ROC [46] est en cours d'étude. Cet outil d'analyse statistique des données développé initialement dans le domaine du traitement de signal permet de mesurer la performance d'un classificateur et catégoriser des entités distinctes à partir de l'analyse de leur caractéristique. On peut alors espérer trouver un critère statistique de détection des bons ou mauvais déclenchement des purges et adapter en temps réel la taille de fenêtre glissante ou la stratégie de choix des seuils de déclenchement et d'arrêt des purges pour une efficacité optimale du

piège à NO_x sur des échelles de temps très longues (par exemple cycles pour Euro 7).

4/ La méthodologie de recherche des seuils optima développée ne se limite pas au piège à NO_x et peut a priori s'étendre à une classe de systèmes dynamiques fonctionnant en mode stockage-purge. On peut faire référence aux autres procédés de dépollution automobile cités dans le Chapitre 1 ou encore au niveau de SOC (State Of Charge) des batteries d'un véhicule électrique.

Chapitre 4

Étude d'un système catalytique de type SCR

4.1 Motivations et présentation des contributions

Avant de présenter nos travaux concernant le système SCR, nous allons passer en revue les différents travaux qui ont été menés à ce sujet.

La Réduction Catalytique Sélective utilisant l'urée comme agent réducteur est devenue une technologie de choix pour la diminution des émissions de NO_x pour les poids-lourds à moteur diesel. C'est la solution qui a permis à beaucoup de véhicules de rejoindre les normes européennes concernant les émissions de NO_x .

J.A. Dumesic *et al* [47] a développé un modèle de SCR basé sur l'observation de la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac en présence d'oxygène avec un catalyseur doté de sites de Vanadium et de Titane. L'ensemble des réactions cinétiques a été déterminé par des études spectroscopiques et donne une description très quantitative des phénomènes de réduction dans le catalyseur dans des conditions de température et de concentration données. Cependant, ce modèle est uniquement destiné à des applications en laboratoire et ne peut être appliqué dans un cadre industriel. J.H. Baik *et al* [48] a démontré dans ses études, l'intérêt d'un modèle pour un système SCR utilisant l'urée adapté à des méthodes de contrôle pour la réduction des émissions de NO_x . I. Nova *et al* [49] reprend ce modèle en insistant sur l'effet de l'ammoniac sur les NO_x et en donnant le sens physique des différentes réactions ayant lieu dans le catalyseur. Ces travaux ont donné lieu à la mise en œuvre d'un modèle numérique adapté à des applications industrielles. Un peu plus tard, dans ses travaux, A. Joshi *et al* [25] a développé un modèle de système SCR utilisant de l'ammoniac sur un catalyseur Vanadium-Titane. Le modèle d'origine décrivait les phénomènes micro-cinétiques des différentes réactions et a ensuite été réduit pour simplifier sa modélisation. Le modèle a été validé expérimentalement pour différentes conditions de température et de concentration des réactifs.

4.2 Modélisation réduite du système SCR

4.2.1 Modèles chimiques du système SCR

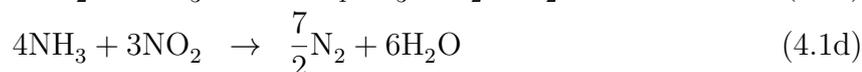
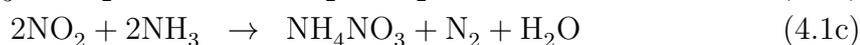
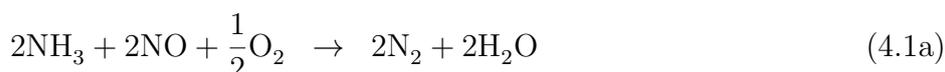
Nous allons présenter dans un premier temps les modèles qui nous ont semblé les plus pertinents, puis, dans un deuxième temps, à partir de ces travaux, choisir un de ces

modèles chimiques, dont nous développerons les équations dynamiques afin de mettre en œuvre des stratégies d'estimation et de contrôle.

4.2.1.1 Revue des modèles existants

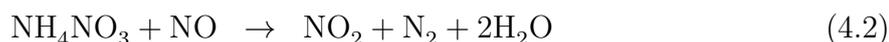
4.2.1.1.a Modèle de I. Nova *et al*

Dans ses travaux I. Nova propose un nouveau modèle de SCR, partant du constat que dans la littérature existante, malgré le potentiel de dépollution identifié par l'industrie automobile à propos de la technologie SCR, il n'existe que très peu de modèles destinés à des applications industrielles. Elle développe alors un modèle de système SCR utilisant de l'ammoniac sur un catalyseur Vanadium-Titane et propose le schéma réactionnel suivant pour décrire la réduction sélective du NO et du NO₂ par le NH₃.



Il s'agit du principe de fonctionnement sur lequel repose la technologie SCR avec une première réaction (4.1a) entre le NO et le NH₃ (dite "NO-SCR"), une réaction (4.1b) entre les nitrates et nitrites simultanément (dite "fast-SCR") et une réaction entre le NO₂ et le NH₃ (dit "NO₂-SCR") qui se déroule en deux phases (4.1c)-(4.1d). La première se déroule à basse température (< 250°C) avec formation de nitrate d'ammonium et l'autre à haute température (> 275°C) avec essentiellement formation de N₂.

Ses travaux mettent également en évidence la capacité du nitrate d'ammonium NH₄NO₃ de réagir avec le NO à haute température produisant un surplus de NO₂ suivant le schéma suivant :



Enfin elle propose un schéma cinétique détaillé permettant de décrire et d'expliquer les mécanismes régissant la réaction dite de fast-SCR (4.1b) permettant la réduction "simultanée" du NO et du NO₂ par l'ammoniac.

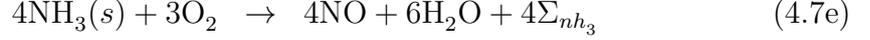
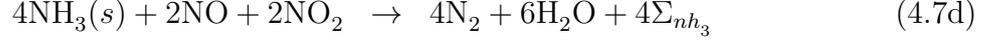
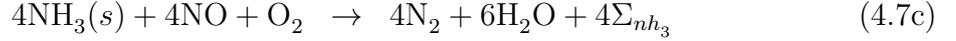
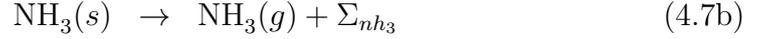
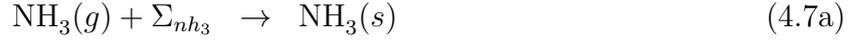


Commentaire : Il s'agit d'un modèle complet, décrivant précisément les phénomènes réactionnels du SCR et qui donne en simulation des résultats très pertinents.

4.2.1.1.b Modèle de A. Joshi *et al*

Dans ses travaux A. Joshi *et al* proposent un modèle de système SCR utilisant de l'ammoniac sur un catalyseur Vanadium-Titane. Ce modèle s'appuyant également sur le principe de réduction sélective prend également en compte les phénomènes d'adsorption

et de désorption de l'ammoniac sur les sites catalytiques. Les réactions prises en compte dans la description du système SCR sont les suivantes :



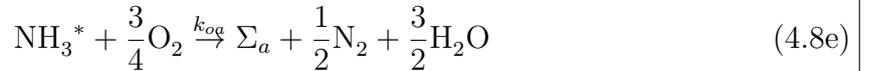
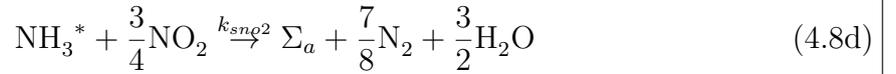
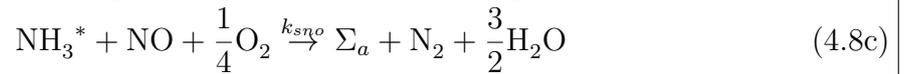
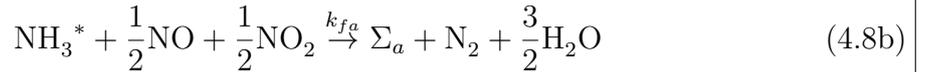
avec :

- Σ_{nh_3} : site catalytique libre accueillant un NH_3 ,
- $\text{NH}_3(s)$: site Σ_{nh_3} occupé par un NH_3 ,
- $\text{NH}_3(g)$: NH_3 en phase gazeuse.

Commentaire : Ce modèle, bien qu'adapté à nos applications décrit partiellement les phénomènes réactionnels du SCR. En effet il n'inclut pas la modélisation de la réaction NO_2 -SCR donnée par le modèle précédent. En effet, la présence de catalyseurs d'oxydation (DOC) dans les architectures SCR en amont de catalyseur SCR rend l'ajout d'une réaction avec le NO_2 nécessaire vue la quantité de NO_2 produite à partir du NO grâce au DOC. Néanmoins ce modèle permet d'avoir des résultats très proches des résultats expérimentaux.

4.2.1.2 Choix d'un modèle

À partir de l'étude bibliographique et des constatations effectuées précédemment, nous choisissons d'utiliser le modèle développé par A. Joshi en y incluant la réaction de l'ammoniac avec le NO_2 . Le mécanisme réactionnel proposé est alors le suivant :



avec :

- Σ_a , site catalytique libre accueillant l'ammoniac NH_3 ,
- NH_3^* , site Σ_a occupé par le NH_3 ,

Les coefficients cinétiques des réactions k sont également définis en Section 2.2.1 et détaillé dans la nomenclature.

4.2.2 Modèle réduit du SCR

Parmi les espèces chimiques intervenant dans le système réactionnel (4.8) (composé de cinq réactions), on trouve des espèces libres (NO_2 , NO , NH_3 , on fait l'hypothèse de

l'oxygène en quantité excédentaire), une espèce de sites catalytiques libres (Σ_a) et des espèces adsorbées sur ces sites catalytiques libres (ici uniquement NH_3^*). On ne compte aucune réaction non catalytique et cinq réactions catalytiques faisant intervenir l'unique espèce de site catalytique libre Σ_a (4.8a) à (4.8e).

Avec les notations de la Section 2.2.2 on a alors

$$N = 3, \quad M = 0, \quad p = 1, \quad N_1 = 1, \quad M_1 = 5$$

On note C_i , $i \in \{no, no_2, a\}$ les concentrations des espèces libres i , auxquelles on associe les exposants in et out pour les flux respectivement entrant et sortant. Soit θ_a la fraction molaire des sites catalytiques pour le NH_3 et ρ_a , sa densité. On notera par la suite $\rho_a(1 - \theta_a)$ et $\rho_a\theta_a$, les concentrations respectives des espèces de sites catalytiques libres et adsorbées. De même, afin d'écrire les équations de conservation nous adopterons la notation suivante :

- v_{scr} vitesse des gaz d'échappement dans le système SCR,
- L_{scr} longueur caractéristique du catalyseur SCR,
- T_{scr}^{in} température en entrée du catalyseur SCR.

4.2.2.1 Hypothèse

Conformément à la Section 2.2.2, l'évolution du vecteur des taux d'avancement des réactions faisant intervenir l'unique espèce de sites catalytiques ξ^1 est donnée par la loi d'action de masse (2.28). Dans le cas du système SCR on a :

$$\dot{\xi}^1 = \begin{pmatrix} k_{aa}(\rho_a(1 - \theta_a))^{\beta_{aa}} C_a^{out} - k_{da}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}} \\ k_{fa}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no}^{out} C_{no_2}^{out} \\ k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}} C_{no}^{out} \\ k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}} C_{no_2}^{out} \\ k_{oa}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{oa}} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

4.2.2.2 Modèle cinétique

En appliquant les équations de conservation décrites par (2.23) nous pouvons écrire,

$$\frac{d\mathbf{C}^{out}}{dt} = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (\mathbf{C}^{in} - \mathbf{C}^{out}) \quad (4.10a)$$

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (4.10b)$$

où

$$\mathbf{C}^{in} = \begin{pmatrix} C_{no}^{in} \\ C_{no_2}^{in} \\ C_a^{in} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}^{out} = \begin{pmatrix} C_{no}^{out} \\ C_{no_2}^{out} \\ C_a^{out} \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

$$\nu^1 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{3}{4} & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \nu^{1*} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\rho_a} & -\frac{1}{\rho_a} & -\frac{1}{\rho_a} & -\frac{1}{\rho_a} & -\frac{1}{\rho_a} \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

(4.9) et (4.10) constituent ainsi le système d'équation du modèle dynamique du système SCR.

Dans le cas du système SCR il n'y a donc qu'une variable lente, représentée par θ_a . Compte-tenu de l'hypothèse 2.3.1, on obtient alors le modèle de système SCR à dynamique lente-rapide suivant :

$$\varepsilon \frac{d\mathbf{C}^{\text{out}}}{dt} = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (4.13a)$$

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \nu^{1*} \dot{\xi}^1 \quad (4.13b)$$

Conformément à la Section 2.4.2 le système est étudié pour les échelles de temps lentes ($\varepsilon = 0$). En l'appliquant au système (4.13), l'équation algébrique à résoudre est la suivante :

$$0_3 = \nu^1 \dot{\xi}^1 + \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (4.14)$$

où pour rappel, $\dot{\xi}^1$ est donné par (4.9). Contrairement au piège à NO_x , l'équation (4.14) n'est pas linéaire par rapport aux différentes concentrations regroupées dans le vecteur défini par (4.11),

$$\mathbf{C}^{\text{out}} = \begin{pmatrix} C_{no}^{\text{out}} \\ C_{no_2}^{\text{out}} \\ C_a^{\text{out}} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Cependant, on peut montrer les propriétés d'existence, d'unicité et de stabilité des solutions, faisant respectivement référence aux hypothèses 2.A et 2.B du Chapitre 2 (page 63), établies par les Théorèmes 4.1 et 4.2 ci-dessous.

Théorème 4.1. *Supposons que v_{scr} et les composantes de C_i^{in} sont bornées, strictement positives et que les constantes ρ_o , k_i^0 , L_{scr} , β_i sont strictement positives. Alors pour toute valeur de $\theta_a \in [0, 1]$, l'équation (4.14) a une unique solution \mathbf{C}^{out} dans \mathbb{R}_+^3 .*

Démonstration. En développant (4.14) à l'aide des équations (4.11) à (4.12), on est amené à la résolution du système d'équations non-linéaires suivant :

$$0 = \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (C_{no}^{\text{in}} - C_{no}^{\text{out}}) - k_{sno} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno}} C_{no}^{\text{out}} - \frac{k_{fa}}{2} C_{no}^{\text{out}} C_{no_2}^{\text{out}} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{fa}} \quad (4.16a)$$

$$0 = \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (C_{no_2}^{\text{in}} - C_{no_2}^{\text{out}}) - \frac{3}{4} k_{sno_2} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno_2}} C_{no_2}^{\text{out}} - \frac{k_{fa}}{2} C_{no}^{\text{out}} C_{no_2}^{\text{out}} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{fa}} \quad (4.16b)$$

$$0 = \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (C_a^{\text{in}} - C_a^{\text{out}}) - k_{aa} (\rho_a (1 - \theta_a))^{\beta_{aa}} C_a^{\text{out}} + k_{da} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{da}} \quad (4.16c)$$

On montre que la différence des formules (4.16b) – (4.16a) s'écrit :

$$\left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + k_{sno} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno}} \right) C_{no}^{\text{out}} = - \frac{v_{scr}}{L_{scr}} (C_{no_2}^{\text{in}} - C_{no}^{\text{in}}) + \left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + \frac{3}{4} k_{sno_2} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno_2}} \right) C_{no_2}^{\text{out}} \quad (4.17)$$

On en déduit une expression affine de C_{no}^{out} en fonction de $C_{no_2}^{out}$, et en réinjectant cette formule dans (4.16b) on aboutit à :

$$a(C_{no_2}^{out})^2 + bC_{no_2}^{out} + c = 0 \quad (4.18)$$

où

$$a = -\frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} \left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + \frac{3}{4}k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}} \right) \quad (4.19a)$$

$$b = -\left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + \frac{3}{4}k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}} \right) \left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}} \right) \quad (4.19b)$$

$$+ \frac{v_{scr}}{L_{scr}} \frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} (C_{no_2}^{in} - C_{no}^{in})$$

$$c = \frac{v_{scr}}{L_{scr}} C_{no_2}^{in} \left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}} \right) \quad (4.19c)$$

Les hypothèses impliquent que $a < 0$ et $c > 0$. Par conséquent, (4.18) admet deux solutions de signes différents. Ainsi (4.18) admet une unique solution $C_{no_2}^{out,+}(C_{no}^{in}, C_{no_2}^{in}, \theta_a)$ dans \mathbb{R}^+ et dont l'expression est donnée par,

$$C_{no_2}^{out,+} = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}, \quad \Delta = b^2 - 4ac \quad (4.19d)$$

Les expressions de C_{no}^{out} et C_a^{out} se déduisent directement des équations (4.16b) et (4.16c). Ceci achève la démonstration du Théorème 4.1. \square

Les résultats de stabilité sont donnés par le Théorème suivant.

Théorème 4.2. *Supposons que v_{scr} , les composantes de C_i^{in} sont bornées, strictement positives et que les constantes $\rho_a, k_i^0, L_{scr}, \beta_i$ sont strictement positives. Alors pour toute valeur de $\theta_a \in (0, 1)$, le point d'équilibre du Théorème 4.1 est asymptotiquement stable.*

Démonstration. Soit \mathcal{J} la matrice Jacobienne du sous-système rapide défini à partir de (4.14) et évaluée au point d'équilibre \mathbf{C}^{out} . On va montrer que \mathcal{J} est une matrice de Hurwitz.

À l'aide des équations (4.11) et (4.12)) on montre que \mathcal{J} s'exprime comme la matrice diagonale par bloc suivante :

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} J & 0_{2 \times 1} \\ 0_{1 \times 2} & j_{33} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

avec

$$J = \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} \\ j_{21} & j_{22} \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

et où les j_i sont définis ci-après :

$$j_{11} = -\frac{v_{scr}}{L_{scr}} - k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}} - \frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no_2}^{out} \quad (4.22a)$$

$$j_{12} = -\frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no}^{out} \quad (4.22b)$$

$$j_{21} = -\frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no_2}^{out} \quad (4.22c)$$

$$j_{22} = -\frac{v_{scr}}{L_{scr}} - \frac{3}{4}k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}} - \frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}}C_{no}^{out} \quad (4.22d)$$

$$j_{33} = -\frac{v_{scr}}{L_{scr}} - k_{aa}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}} \quad (4.22e)$$

La structure diagonale par bloc de J implique que $\text{spec}(\mathcal{J}) = \text{spec}(J) \cup \{j_{33}\}$. La quantité j_{33} est négative. Il reste donc à démontrer que $\text{spec}(J) \in \{z \in \mathbb{C}/\text{Re}(z) < 0\}$. On montre de façon triviale que :

$$\begin{aligned} \det(J) &= j_{11}j_{22} - j_{21}j_{12} \\ &= \left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}}\right)\left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + \frac{3}{4}k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}} + \frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}}C_{no}^{out}\right) \\ &\quad + \frac{k_{fa}}{2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}}\left(\frac{v_{scr}}{L_{scr}} + \frac{3}{4}k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}}\right)C_{no_2}^{out} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ainsi, sous les hypothèses du théorème on déduit que $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J) < 0$ et on peut conclure que \mathcal{J} est une matrice Hurwitz. Ceci achève la démonstration du Théorème 4.2. \square

On obtient alors le **Modèle réduit de catalyseur SCR** suivant, qui est une réécriture de (4.14) :

$$\rho_a\dot{\theta}_a = k_{aa}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}}C_a^{out} - k_{da}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}} - k_{oa}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{oa}} - k_{sno_2}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno_2}}C_{no_2}^{out} \quad (4.24a)$$

$$- k_{sno}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}}C_{no}^{out} - k_{fa}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}}C_{no}^{out}C_{no_2}^{out}$$

$$C_{no_2}^{out} = C_{no_2}^{out,+}(C_{no}^{in}, C_{no_2}^{in}, \theta_a), \quad \text{voir (4.19)} \quad (4.24b)$$

$$C_{no}^{out} = \frac{v_{scr}C_{no}^{in}}{v_{scr} + k_{sno}L_{scr}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{sno}} + \frac{k_{fa}}{2}L_{scr}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{fa}}C_{no_2}^{out}} \quad (4.24c)$$

$$C_a^{out} = \frac{v_{scr}C_a^{in} + k_{da}L_{scr}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}}}{v_{ech} + k_{aa}L_{scr}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}}} \quad (4.24d)$$

Les hypothèses 2.A et 2.B sont vérifiées, d'après le Théorème 2.2 les équations du système algèbro-différentiel (4.24) sont définis de façon unique et sont des approximations de (4.9)+(4.10).

On a donc un système réduit à une variable d'état θ_a qui est la fraction de recouvrement des sites catalytique de NH_3 dans le catalyseur SCR.

Remarque 4.1. *Sous les hypothèses des Théorèmes 4.1 et 4.2 on a*

$$\begin{cases} \dot{\theta}_a > 0, & \text{si } \theta_a = 0 \\ \dot{\theta}_a < 0, & \text{si } \theta_a = 1 \end{cases}$$

On peut alors conclure en utilisant le Théorème 3.3 et le corollaire 3.1 associé (voir Section 3.2.2.3) que pour tout $t \geq 0$, les relations $0 \leq \theta_a(t) \leq 1$ et $\mathbf{C}^{out}(t) > 0$ sont toujours vérifiées.

4.3 Identification du modèle réduit

Comme dans le chapitre précédent le modèle choisi a été calibré avec des données d'essais expérimentaux. L'objectif est d'obtenir un modèle réduit et prédictif sur un ensemble large de conditions de fonctionnement.

Le catalyseur utilisé présente un volume de 2.5l. La calibration a été effectuée avec deux séries d'essais stabilisés (conditions d'entrée constantes). Pour ces essais, nous disposons des mesures de NO_x , NO_2 et NH_3 qui seront par conséquent les cibles de la procédure d'optimisation.

4.3.1 Estimation des paramètres à partir de données d'essais stabilisés

Le nombre de paramètres à identifier dans le modèle de SCR est moins important que pour celui du piège à NO_x . Conformément à la méthode décrite en Annexe B, nous avons défini un vecteur contenant les 19 paramètres cinétiques à identifier (voir Tableau 4.1), que nous avons ajustés au mieux en utilisant les résultats de [25], qui constituent la base des travaux effectués dans cette thèse sur la modélisation du système SCR.

p	β_{aa}	β_{da}	β_{fa}	β_{sno}
Unités	–	–	–	–
p	β_{sno_2}	β_{oa}	ρ_{asc}	k_{aa0}
Unités	–	–	mol/m^3	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
p	k_{da0}	k_{fa0}	k_{sno0}	k_{sno_20}
Unités	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
p	k_{oa0}	E_{aa}	E_{da}	E_{fa}
Unités	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$
p	E_{sno}	E_{sno_2}	E_{oa}	
Unités	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	

TABLE 4.1 – Paramètres du modèle à identifier

Les conditions d'entrée en température, débit d'échappement et concentrations de NO_x et NH_3 sur les deux séries d'essais utilisées pour la calibration sont représentées en Figure 4.1.

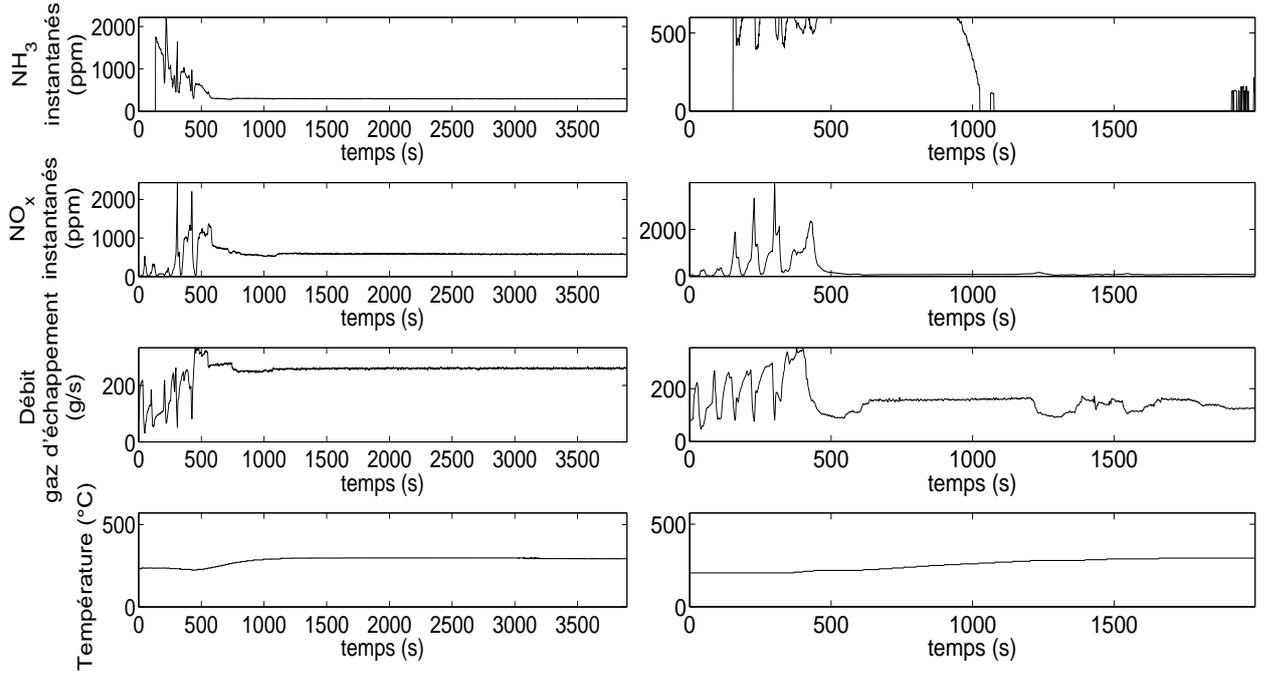


FIGURE 4.1 – Conditions d'entrée pour la calibration du SCR. La procédure de test a été réalisée avec deux séries d'essais stabilisés à des températures, concentrations de NO_x et de NH_3 différentes.

Le Tableau 4.2 résume les valeurs des paramètres issues de la procédure de calibration.

P	β_{aa}	β_{da}	β_{fa}	β_{sno}
Valeurs	1	1	1	1
Unités	–	–	–	–
P	β_{sno_2}	β_{oa}	ρ_{asc}	k_{aa0}
Valeurs	1	1	200	1.9848
Unités	–	–	mol/m^3	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
P	k_{da0}	k_{fa0}	k_{sno0}	k_{sno_20}
Valeurs	0.5826×10^{-1}	56.9340	466.3461×10^{-3}	17.5480
Unités	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$
P	k_{oa0}	E_{aa}	E_{da}	E_{fa}
Valeurs	55	54.0942×10^{-3}	$35.2542 \times 10^{+3}$	237.4319
Unités	$(\text{mol}/\text{m}^3)^{-2} \times \text{s}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$
P	E_{sno}	E_{sno_2}	E_{oa}	
Valeurs	$2.5108 \times 10^{+3}$	$9.9172 \times 10^{+3}$	$1 \times 10^{+8}$	
Unités	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \times \text{mol}^{-1}$	

TABLE 4.2 – Paramètres identifiés du modèle calibré à partir des deux séries d'essais concaténés.

Les Figures 4.2 et 4.3 comparent respectivement les concentrations de NO_x , NO_2 et NH_3 mesurées et issues du modèle utilisant les paramètres identifiés. On constate une bonne corrélation entre le modèle et les mesures.

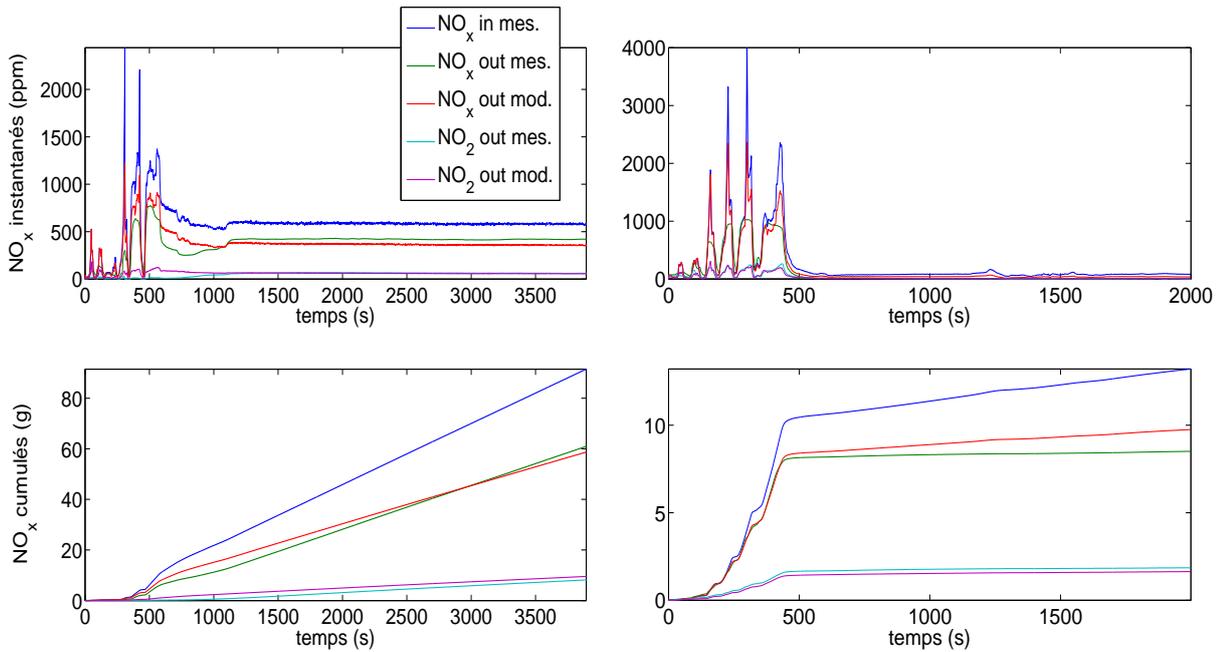


FIGURE 4.2 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO_x et de NO_2 mesurées et simulées pour les conditions d'essais stabilisés.

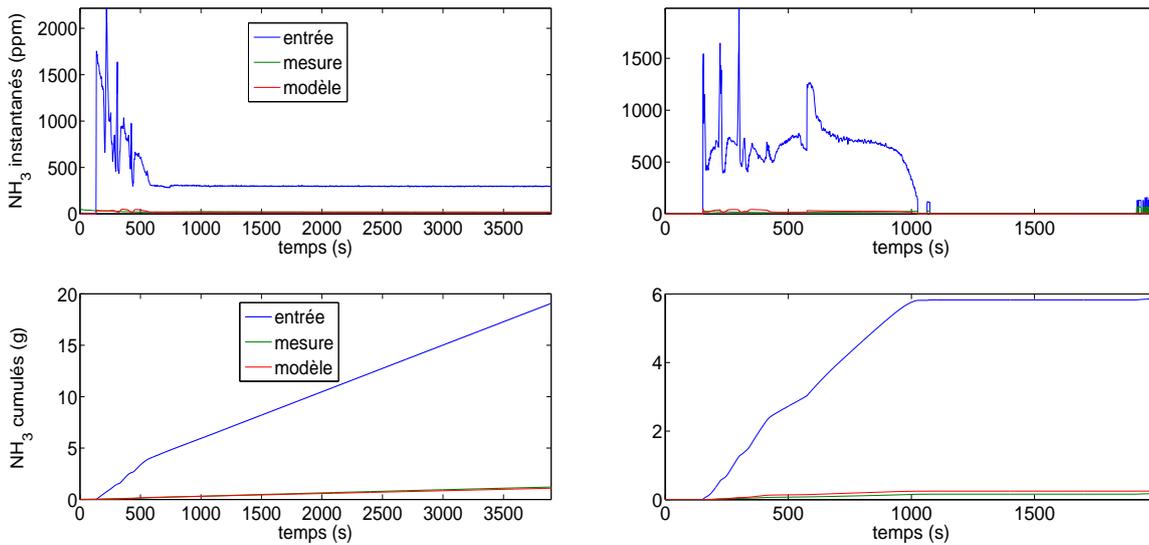


FIGURE 4.3 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NH_3 mesurées et simulées pour les conditions d'essais stabilisés.

4.3.2 Validation du modèle réduit sur cycle ARTEMIS

Le modèle a ensuite été validé à l'aide de données d'essais provenant d'un cycle Artemis. Le catalyseur en question est toujours le même (2.5l avec un vieillissement identique). L'intérêt du cycle Artemis repose sur les contraintes qu'il impose. Il permet en effet de valider des stratégies de post-traitement NO_x dans des conditions extrêmes de fonctionnement moteur (plages de température et conditions de conduite plus vastes) et par conséquent,

est beaucoup plus représentatif des conditions réelles de conduite. Les Figures 4.4 et 4.5 illustrent les résultats correspondants.

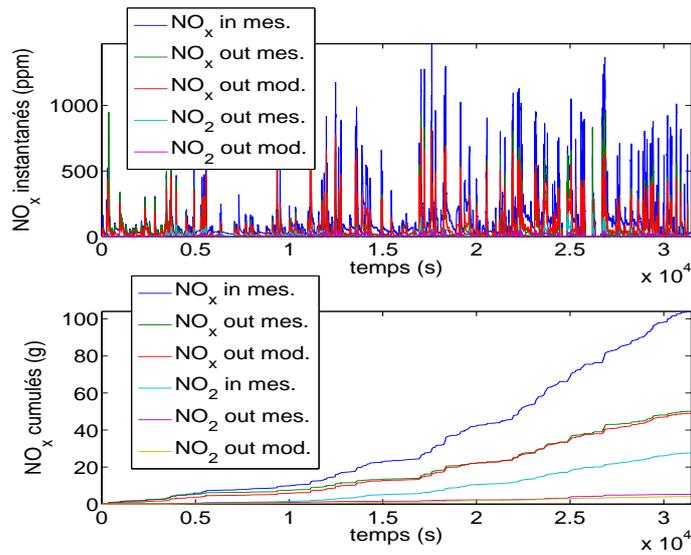


FIGURE 4.4 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NO_x et NO₂ mesurées et simulées pour un cycle Artemis.

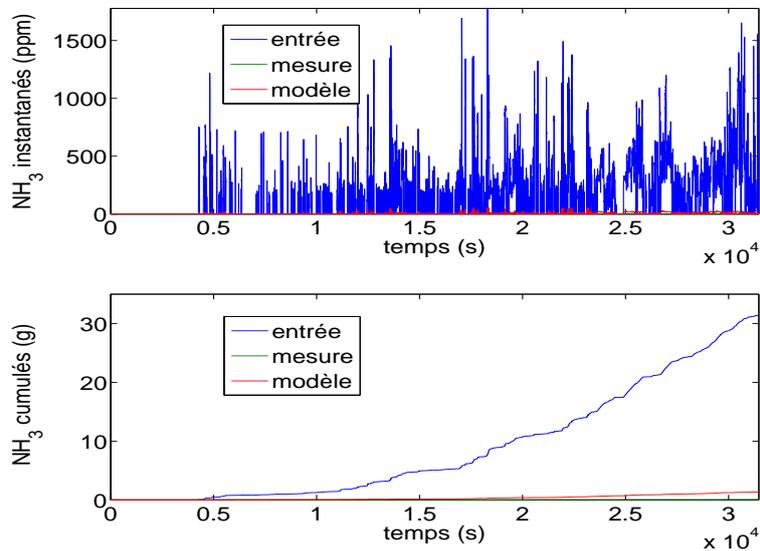


FIGURE 4.5 – Comparaison entre les valeurs des concentrations de NH₃ mesurées et simulées pour un cycle Artemis.

En ce qui concerne les concentrations respectives de NO et NO₂ il y a une bonne corrélation entre le modèle et les mesures. Les résultats pour le NH₃ sont tout de même concluants en dépit d'une légère déviation en fin de cycle. Nous supposons que cela provient

d'un manque de représentativité des essais utilisés pendant la procédure de calibration (voir la plage de variation de températures limitée en Figure 4.1).

4.4 Mise en œuvre d'un observateur adaptatif estimant conjointement le stock d'ammoniac et le flux de NO_x entrant

4.4.1 Motivations et hypothèses

Cette étude fait suite à la volonté de Renault de limiter le nombre de capteurs permettant de contrôler les réacteurs catalytique dans les différentes architectures de post-traitement Diesel et essence. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, grâce à un ensemble de capteurs (respectivement en amont et en aval du système) il est possible de mettre en place un observateur d'état et d'obtenir une estimation du chargement pour une meilleure efficacité de contrôle du réacteur chimique. Cependant selon leur nombre les capteurs peuvent représenter un surcoût inenvisageable dans une architecture de post-traitement en vue d'une industrialisation. On compte généralement pour un réacteur chimique de type SCR inclus dans une architecture automobile deux capteurs NO_x ¹ (un en amont et l'autre en aval). Le capteur en aval du système qui mesure les émissions de NO_x dans l'environnement est obligatoire pour les applications de diagnostic et doit être conservé afin de garantir le passage des normes anti-pollution.

Par conséquent la solution envisagée est de supprimer le capteur NO_x amont et à partir de l'unique mesure en sortie de catalyseur, d'estimer conjointement la donnée d'entrée C_{nox}^{in} et le stock de chargement du catalyseur θ_a . Cette dernière opération sera conduite en se basant sur la théorie des observateurs adaptatifs. Disposant ainsi d'une estimation de cette entrée du système catalytique et du stock de chargement, nous serons à même de mieux contrôler le remplissage du catalyseur. Pour rappel, nous disposons des différentes mesures des entrées (capteur de température et débitmètre) et d'un unique capteur NO_x en sortie de catalyseur. Par la suite, nous noterons cette mesure disponible C_{nox}^{mes} .

Le système décrit par (4.24) différencie le NO du NO_2 , aussi l'estimation du signal C_{nox}^{in} nécessite la connaissance à priori du rapport $\psi = \frac{\text{NO}_2}{\text{NO}_x}$. Nous faisons l'hypothèse que ce ratio est connu. En effet, actuellement au sein de RENAULT, cette grandeur est cartographiée ou modélisée. Cette relation supplémentaire nous permettra ainsi d'intégrer la grandeur C_{nox}^{in} à notre modèle, nous permettant de la reconstruire par le biais de l'observateur adaptatif et ainsi d'avoir des moyens de comparaisons de la performance de notre observateur avec les mesures capteurs qui nous sont fournies.

4.4.2 État de l'art sur la synthèse des observateurs adaptatifs

Les observateurs adaptatifs, également appelés systèmes adaptatifs avec modèle de référence sont des algorithmes récursifs basés sur le modèles dynamique du système. Ils permettent l'estimation conjointe de l'état et des paramètres du système dynamique ou l'estimation de l'état seul en dépit de paramètres inconnus du système.

1. i.e un capteur comptant de façon indifférenciée la fraction molaire du mélange NO, NO_2 dans les gaz

Les applications des observateurs adaptatifs sont nombreuses. Tout d'abord, ils peuvent être utilisés dans l'élaboration de lois de commande adaptatives dépendantes des paramètres d'un modèle. Leur utilisation est également très pertinente dans le cadre d'applications de diagnostic de défauts interprétés à partir de changements paramétriques. Par ailleurs, on peut coupler ces algorithmes à des stratégies de commande tolérantes aux fautes, qui se reconfigurent selon l'évolution des paramètres de défaut. Dans la synthèse, un modèle ajustable est alors utilisé pour estimer les états manquants du système et même ceux auxquels on a déjà accès par le biais des différents capteurs présents. L'erreur d'estimation d'une grandeur mesurée est alors utilisée dans un mécanisme d'adaptation qui va venir modifier le ou les paramètres du modèle ajustable et faire les corrections nécessaires en vue de faire converger l'erreur d'estimation vers zéro.

L'étude des observateurs adaptatifs date de plus d'une vingtaine d'années. Les premiers travaux sur les observateurs adaptatifs pour les systèmes linéaires sont lancés en 1973 par Lüders et Narendra [50], puis en 1977 par Kreisselmeier [51]. Ensuite, en 1988 et 1995, viennent les premières extensions aux systèmes non-linéaires, avec respectivement, les travaux de Bastin et Gevers [52] et de Marino et Tomei [53, 54]. Cependant leur champ d'utilisation se limite à la classe des systèmes linéaires invariants d'une part, et d'autre part ils nécessitent des conditions de linéarisabilité dans le cas des systèmes non-linéaires. Ce sont les travaux de Ramajani *et al* [55, 56] et de G. Besançon [57] qui ouvrent réellement la voie à la généralisation aux systèmes non-linéaires sans conditions de linéarisabilité.

En 2001, une nouvelle méthode de synthèse d'observateurs adaptatifs pour les systèmes linéaires temps variants Multi-entrées-Multi-sorties (en anglais MIMO pour Multi-Input-Multi-Output) a été proposée par Q. Zang [58, 59] puis a été étendue à une classe des systèmes non-linéaires dans [60].

4.4.3 Méthode

Nous nous sommes basés sur l'approche décrite dans [60] pour effectuer la synthèse de l'observateur adaptatif de notre étude, qui a été par ailleurs appliquée au modèle (4.24) afin de reconstruire conjointement l'entrée $C_{nox}^{in} = C_{no}^{in} + C_{no_2}^{in}$ du système et le stock de chargement θ_a du catalyseur. Bien que C_{nox}^{in} soit une entrée inconnue qui peut varier dans une large plage de valeurs, on considère qu'en moyenne sur un cycle, cette variation est suffisamment faible pour traiter C_{nox}^{in} comme un paramètre constant dans la synthèse de l'observateur.

On définit le vecteur des entrées exogènes U_{exo} de l'observateur :

$$U_{exo} = \begin{pmatrix} C_a^{in} & v_{scr} & T_{scr}^{in} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

avec pour rappel C_a^{in} l'entrée de commande du système SCR.

L'observateur adaptatif s'écrit alors :

$$\dot{\hat{\theta}}_a = g_a(\hat{\theta}_a, \hat{C}_{nox}^{in}, U_{exo}) + \left(K_a + \Upsilon \Gamma (H_a \Upsilon + L_a)^\top \right) \left(C_{nox}^{mes} - \hat{C}_{nox}^{out} \right) \quad (4.26a)$$

$$\dot{\hat{C}}_{nox}^{in} = \Gamma (H_a \Upsilon + L_a)^\top \left(C_{nox}^{mes} - \hat{C}_{nox}^{out} \right) \quad (4.26b)$$

$$\hat{C}_{nox}^{out} = h_a(\hat{\theta}_a, U_{exo}) \quad (4.26c)$$

où avec les hypothèses de la Section 4.4.1, g_a est défini par (4.24a) et h_a défini par (4.24b)+(4.24c). Le gain de l'observateur K_a est calculé à l'aide d'une équation de Riccati, de la même manière que dans le filtre de Kalman étendu (voir Section 3.3.2.1) estimant

θ_a seul et où Γ et Υ sont définis comme dans les travaux de Zhang *et al.* (cf. Annexe C) par :

$$\begin{aligned}\dot{\Upsilon} &= (G_a - K_a H_a) \Upsilon + (N_a - K_a L_a) \\ \dot{\Gamma} &= -\Gamma (H_a \Upsilon + L_a)^T (H_a \Upsilon + L_a) \Gamma + \lambda \Gamma\end{aligned}\quad (4.27)$$

λ est appelé facteur d'oubli, et,

$$G_a(\theta_a) = \left. \frac{\partial g_a}{\partial \theta_a} \right|_{\hat{\theta}_a, \hat{C}_{nox}^{in}}, \quad H_a(\theta_a) = \left. \frac{\partial h_a}{\partial \theta_a} \right|_{\hat{\theta}_a, \hat{C}_{nox}^{in}}, \quad (4.28a)$$

$$N_a(\theta_a) = \left. \frac{\partial g_a}{\partial C_{nox}^{in}} \right|_{\hat{\theta}_a, \hat{C}_{nox}^{in}}, \quad L_a(\theta_a) = \left. \frac{\partial h_a}{\partial C_{nox}^{in}} \right|_{\hat{\theta}_a, \hat{C}_{nox}^{in}}. \quad (4.28b)$$

L'observateur adaptatif a été mis en œuvre dans le cadre de la synthèse d'une loi de contrôle optimisante pour le système SCR. Les résultats expérimentaux sont exposés dans la Section 4.5.5.

4.4.4 Intérêt de l'observateur adaptatif

Pour la classe des systèmes non-linéaires, il existe des méthodes alternatives pour l'estimation conjointe des états et paramètres des systèmes. Nous avons vu précédemment le filtre de Kalman étendu qui aurait pu être utilisé dans cette étude pour l'estimation conjointe du stock de d'ammoniac et de l'entrée en NO_x du procédé.

L'avantage principal de l'observateur adaptatif retenu réside dans sa simplicité de mise au point. En effet, pour le filtre de Kalman étendu, les convergences de l'estimation de l'état et de l'entrée non mesurée doivent être réglées simultanément, tandis que pour l'observateur adaptatif en question, si on suppose dans un premier temps l'entrée connue il y a un découplage entre la convergence de l'estimation de l'état et celle du paramètre inconnu. Typiquement, dans notre cas si la mesure de C_{nox}^{in} est disponible soit par le biais de la baie d'analyse ou éventuellement par un modèle, le rapport des variances des bruits de mesure et d'état α (défini en Section 3.3.2.1) est réglé dans un premier temps avec C_{nox}^{in} supposé connu afin d'estimer au mieux l'état θ_a comme pour un observateur classique d'un seul état. Ensuite en ajoutant la partie adaptative de l'observateur, on ajuste la valeur de λ afin d'avoir le meilleur compromis sur l'estimation de C_{nox}^{in} . Il faut être vigilant car en donnant une valeur trop élevée à λ , C_{nox}^{in} serait probablement fortement perturbé par les bruits de mesure. À l'inverse, en donnant une valeur trop faible à λ on ralentirait de façon brutale la dynamique de convergence de l'observateur au risque d'être trop peu sensible à l'évolution du système et ne pas réagir correctement dans le cadre d'applications de contrôle ou diagnostic.

4.5 Stratégie de contrôle du stock de chargement du catalyseur SCR

4.5.1 Motivations

Nous avons vu en Section 1.2.3.2 que d'un point de vue chimique, le système SCR stocke l'ammoniac (NH_3) et c'est ce stock qui réduit les oxydes d'azote (NO_x). L'ammoniac peut être injecté sous sa forme moléculaire ou sous forme d'urée.

Dans ce système, la quantité d'agent réducteur injectée ainsi que la quantité stockée sur le catalyseur doivent être adaptés finement : en effet un surdosage d'agent réducteur (stocké ou injecté) augmente la consommation de réducteurs inutilement, et potentiellement les émissions d'ammoniac à l'échappement (composé fortement odorant et très toxique) alors qu'un sous-dosage limite l'efficacité de traitement et augmente donc les émissions d'oxydes d'azote à l'échappement.

Ainsi, pour une efficacité élevée de la SCR il est nécessaire de réguler la masse de NH_3 stocké ("*buffer* de NH_3 "). Ce stock n'est pas mesurable en temps réel, il faut donc l'estimer via un modèle alimenté par les différentes grandeurs d'entrée de la SCR qui sont mesurées. Grâce à deux capteurs (respectivement en amont et en aval) il serait possible d'avoir une mesure du chargement permettant une efficacité élevée de contrôle du catalyseur. Mais le contexte économique rend cette possibilité inenvisageable et seul le capteur en aval du système est conservé (obligatoire pour le passage des normes et le diagnostic embarqué). À partir de cette mesure de NO_x en sortie nous proposons donc d'estimer conjointement les NO_x en amont du système et le stock de chargement en ammoniac du catalyseur SCR en se basant sur la théorie des observateurs adaptatifs. Disposant de la mesure de NO_x en entrée du catalyseur, nous pouvons avoir une mesure de l'efficacité et ainsi mieux contrôler le catalyseur SCR.

La Section 4.5.2 expose la stratégie adoptée et mise en œuvre dans le cadre d'un contrôle optimisant du système SCR. Après avoir posé le problème de la génération de consigne sur le système SCR en Section 4.5.3, nous détaillons ensuite en Section 4.5.4 la loi de contrôle proposée avant de donner en Section 4.5.5 les résultats obtenus à partir d'un prototype véhicule.

4.5.2 Description de la stratégie

Dans les Sections 4.5.3 et 4.5.4 nous détaillons une méthode de contrôle permettant à la fois de réguler le stock de chargement à un niveau optimal et d'optimiser la conception de l'observateur pour le système SCR. En effet en fonction de son niveau de chargement, le système SCR fait face à des pertes d'observabilité (notion décrite dans ce qui suit) dégradant considérablement la qualité de l'estimation. S'il faut nécessairement assurer qualitativement cette propriété, nous verrons comment elle se traduit quantitativement à travers la notion de grammien d'observabilité. Cette quantité correspond à l'énergie collectée à la sortie du système par le capteur aval.

Nous proposons une stratégie de contrôle en boucle fermée linéarisante incorporant un observateur (via l'observateur adaptatif développé en Section 4.4). Cette architecture intègre également un générateur de consigne. Celui-ci aura pour fonction de donner au contrôle la consigne permettant d'optimiser le compromis entre le seuil de régulation optimal du stock (en fonction des différents paramètres d'entrée, température, vitesse des gaz, ...) et l'observabilité optimale du système. La Figure 4.6 illustre son principe.

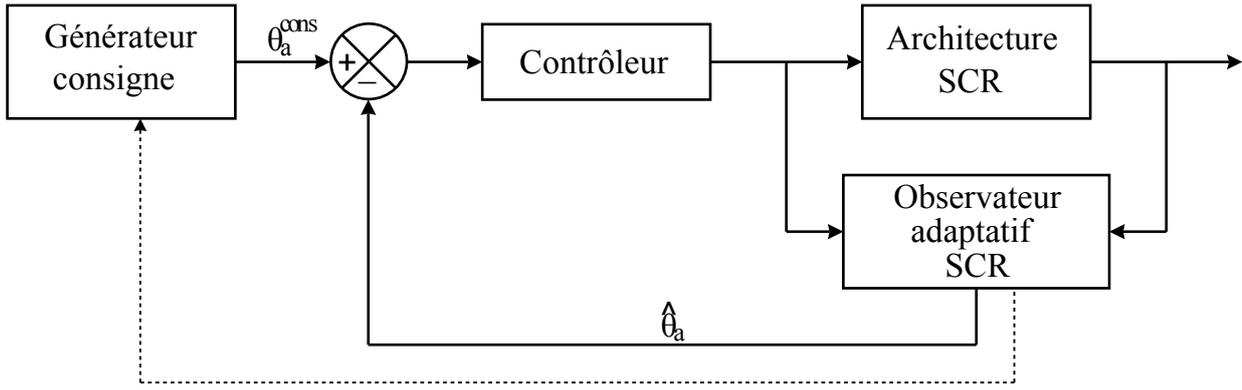


FIGURE 4.6 – Architecture de contrôle proposée pour le système SCR

4.5.3 Génération de consigne optimale

4.5.3.1 Notion de Grammien d’observabilité

Afin de juger de la qualité d’une estimation fournie par une reconstruction d’état à partir d’un ensemble de capteurs, il existe un certain nombre de critères dont celui que nous allons maintenant exposer, basé sur le grammien d’observabilité. Pour un système dynamique non-linéaire tel que

$$\begin{cases} \dot{x} &= f(x, u) \\ y &= h(x, u) \end{cases} \quad (4.29)$$

le grammien d’observabilité, que nous noterons \mathbf{W}_0 , est une matrice définie positive, de dimension $n \times n$ (où n est la dimension du système étudié), solution de l’équation de Lyapunov :

$$\mathbf{F}\mathbf{W}_0 + \mathbf{W}_0\mathbf{F}^T + \mathbf{H}\mathbf{H}^T = \mathbf{0}, \quad \mathbf{F} = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}}, \quad \mathbf{H} = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}} \quad (4.30)$$

Même dans les cas où l’observabilité globale est prouvée, il arrive que la reconstruction des états pour les réacteurs chimiques devienne difficile à cause de la dégradation de la qualité de l’estimation. Ceci s’explique notamment par le fait que pour certaines valeurs de stock de chargement, l’efficacité du catalyseur est telle qu’elle n’est plus influencée par des variations des entrées du système. Par conséquent la mesure du capteur ne permet plus de détecter ces variations.

Il faut donc maximiser l’énergie de sortie générée par l’état du système. L’existence de modes très peu observables pour un système dynamique se traduit par le conditionnement du grammien d’observabilité, plus le grammien est mal conditionné plus l’observation sera dégradée.

Il existe plusieurs critères permettant d’optimiser le grammien suivant les objectifs de commande ou d’observation. On peut maximiser la *Trace* des grammiens comme le suggèrent Marx *et al.* [61], un critère d’optimalité portant sur la somme des valeurs propres. D’autres critères sont envisageables. Ainsi dans le cas des systèmes non singuliers D.Georges [62] propose de maximiser la plus petite valeur propre de la matrice grammienne afin d’assurer un transfert minimal dans chaque direction principale et Leleu *et al.* [63] proposent un critère qui pénalise les écarts importants entre la plus petite et la plus grande valeur propre afin d’éviter les modes peu observables.

4.5.3.2 Rappels et définitions

Rappelons le modèle cinétique de notre système SCR défini par (4.24)

$$\begin{aligned}\rho_a \dot{\theta}_a &= k_{aa}(\rho_a(1 - \theta_a))^{\beta_{aa}} C_a^{out} - k_{da}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{da}} - k_{oa}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{oa}} - k_{sno_2}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno_2}} C_{no_2}^{out} \\ &\quad - k_{sno}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno}} C_{no}^{out} - k_{fa}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no}^{out} C_{no_2}^{out} \\ C_{no_2}^{out} &= C_{no_2}^{out,+}(C_{no}^{in}, C_{no_2}^{in}, \theta_a), \quad \text{voir (4.19)} \\ C_{no}^{out} &= \frac{v_{scr} C_{no}^{in}}{v_{scr} + k_{sno} L_{scr} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno}} + \frac{k_{fa}}{2} L_{scr} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{fa}} C_{no_2}^{out}} \\ C_a^{out} &= \frac{v_{scr} C_a^{in} + k_{da} L_{scr} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{da}}}{v_{ech} + k_{aa} L_{scr} (\rho_a (1 - \theta_a))^{\beta_{aa}}}\end{aligned}$$

Selon la définition donnée dans la Section 4.5.3.1 le grammien d'observabilité de notre système est la matrice \mathbf{W}_o telle que :

$$F_a(\theta_a) \mathbf{W}_o(\theta_a) + \mathbf{W}_o(\theta_a) F_a(\theta_a)^T + H_a(\theta_a) H_a(\theta_a)^T = \mathbf{0}, \quad F_a = \frac{\partial f_a}{\partial \theta_a}, \quad H_a = \frac{\partial h_a}{\partial \theta_a} \quad (4.32)$$

où f_a et h_a sont respectivement données par (4.24a) et (4.24b)+(4.24c).

Étant dans un contexte scalaire on résout cette équation en obtenant :

$$\mathbf{W}_o(\theta_a) = -\frac{F_a(\theta_a)^2}{2H_a(\theta_a)} \quad (4.33)$$

4.5.3.3 Formulation du problème d'optimisation

4.5.3.3.a Critère

L'objectif du problème est de maximiser l'observabilité du système SCR. En se référant à la définition du grammien d'observabilité donnée par (4.33), le problème d'optimisation consiste donc à maximiser, à C_a^{in} et U_{ex} données, la fonctionnelle :

$$J_{obs}(C_a^{in}, U_{ex}) = -\frac{F_a(\theta_a)^2}{2H_a(\theta_a)} \quad (4.34)$$

4.5.3.3.b Contraintes

Afin d'éviter le rejet de trop grande quantité d'ammoniac dans l'environnement (cf. section 4.5.1) et par anticipation de la réglementation future sur le NH_3 nous imposons une contrainte dite de "fuite" par rapport à l'ammoniac. Elle est définie par :

$$C_a^{out}(\theta_a) \leq c_a \quad (4.35)$$

où c_a est la quantité seuil d'ammoniac émis en sortie de catalyseur (valeur pressentie entre 15 et 30 ppm).

4.5.3.3.c Résumé

En résumé, nous pouvons donc écrire le problème d'optimisation correspondant à la la maximisation de l'observabilité du SCR comme la recherche de θ_a minimisant le problème

suivant :

$$\theta_a^*(C_a^{in}, U_{ex}) = \underset{\theta_a}{\operatorname{argmax}} \left(-\frac{F_a(\theta_a)^2}{2H_a(\theta_a)} \right) \quad (4.36)$$

$$C_a^{out}(\theta_a) \leq c_a$$

4.5.3.4 Résolution numérique

Le problème (4.36) a été résolu en utilisant un solveur d'optimisation numérique, dans des conditions d'entrée stabilisées. Le résultat de cette optimisation a ensuite été cartographié en fonction de la température en entrée du catalyseur T_{scr}^{in} (introduite en page 130) et de la vitesse volumique horaire des gaz d'échappement (VVH²), fournissant alors un générateur de consigne optimale pour notre système de contrôle. La Figure 4.7 illustre la cartographie résultant de la procédure d'optimisation.

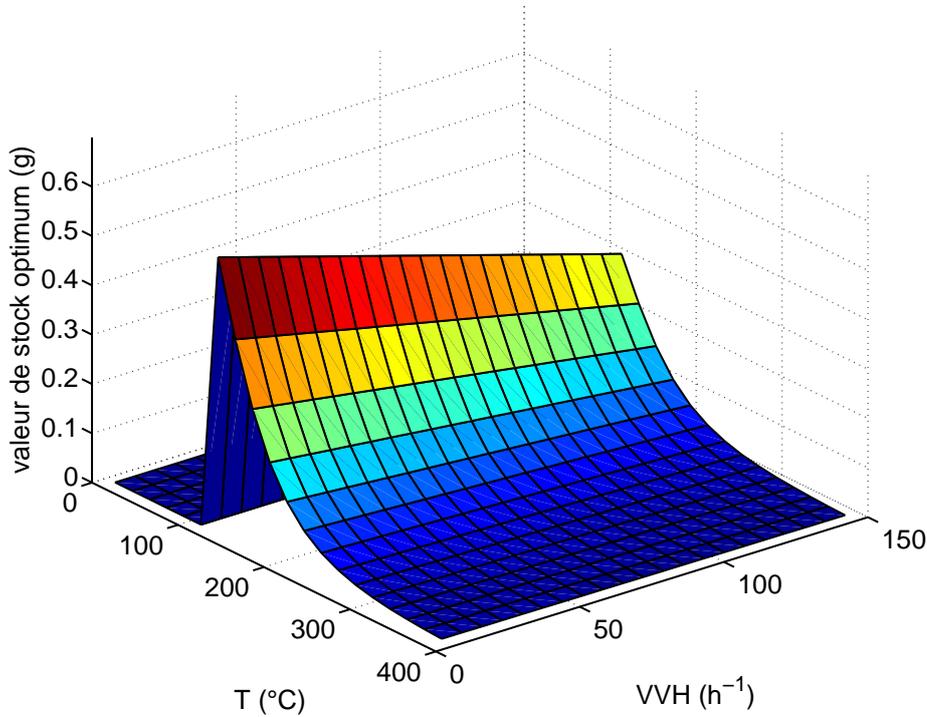


FIGURE 4.7 – Cartographie de la consigne en stock d'ammoniac correspondant au maximum d'observabilité en fonction de T_{scr}^{in} et de la Vitesse Volumique Horaire (VVH)

4.5.4 Contrôle en boucle fermé avec commande linéarisante

Dans cette partie nous considérons que les mesures des stock d'ammoniac θ_a et concentration de NO_x en entrée de catalyseur sont données par l'observateur adaptatif. L'idée

2. Nous renvoyons le lecteur à la Section 2.1.3 page 55.

utilisée est de trouver un contrôle qui puisse annuler les non-linéarités du modèle moyennant un certain nombre d'hypothèses, et d'appliquer au système linéaire obtenu les méthodes classiques de contrôle des systèmes linéaires. Nous renvoyons le lecteur au livre de Hassan Khalil [64] pour la définition et les conditions d'application de la linéarisation entrée-état ("input-state linearization").

La stratégie de contrôle proposée est illustrée en Figure 4.8.

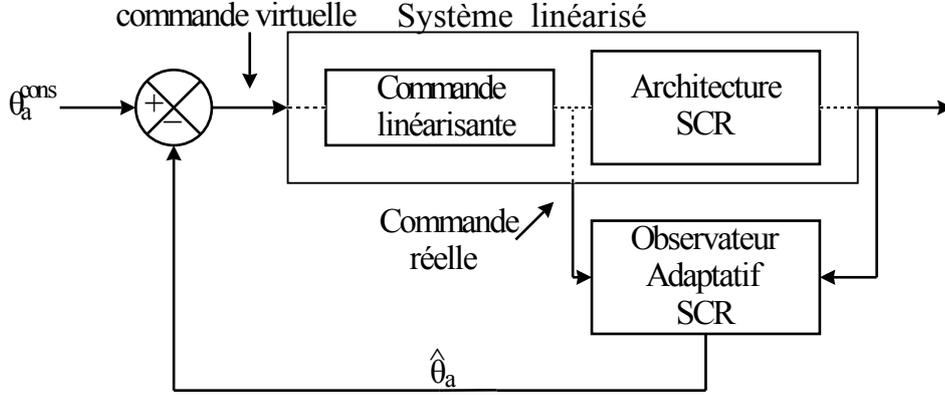


FIGURE 4.8 – Boucle de commande linéarisante avec retour d'état et filtre de poursuite

En nous référant au système d'équation (4.24), nous avons attribué aux ordres réactionnels β_i , $i = \{aa, da, sno, sno_2, fa\}$ les valeurs issues des résultats d'identification. Pour rappel, tous ces coefficients sont égaux à 1. Après l'avoir simplifiée par la quantité ρ_a l'équation dynamique de notre système devient :

$$\dot{\hat{\theta}}_a = k_{aa}(1 - \hat{\theta}_a)C_a^{out} - k_{da}\hat{\theta}_a - k_{sno_2}\hat{\theta}_a C_{no_2}^{out} - k_{sno}\hat{\theta}_a C_{no}^{out} - k_{fa}C_{no}^{out} C_{no_2}^{out} \hat{\theta}_a$$

Toujours selon le même principe, en se référant à l'expression de C_a^{out} , on remarque que l'on peut mettre le système dynamique sous la forme :

$$\dot{\hat{\theta}}_a = \alpha(\hat{\theta}_a)C_a^{in} + \beta(\hat{\theta}_a) \quad (4.37)$$

avec α et β deux fonctions positives en θ_a , définies de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \alpha(\hat{\theta}_a) &= \frac{v_{scr}k_{aa}(1 - \hat{\theta}_a)}{v_{scr} + k_{aa}L_{scr}\rho_a(1 - \hat{\theta}_a)} \\ \beta(\hat{\theta}_a) &= \frac{k_{aa}(1 - \hat{\theta}_a)k_{da}L_{scr}\rho_a\hat{\theta}_a}{v_{scr} + k_{aa}L_{scr}\rho_a(1 - \hat{\theta}_a)} - k_{da}\hat{\theta}_a - k_{sno_2}\hat{\theta}_a C_{no_2}^{out} - k_{sno}\hat{\theta}_a C_{no}^{out} - k_{fa}C_{no}^{out} C_{no_2}^{out} \hat{\theta}_a \end{aligned} \quad (4.38)$$

Pour les entrées courantes du système, mesurées ou estimées, on propose d'élaborer un correcteur qui fournit une commande linéarisante par inversion du système (4.37) telle que, quand elle est définie C_a^{in} est solution de l'équation scalaire

$$f_{scr}(\hat{\theta}_a, C_a^{in}, U_{ex}) = -\zeta(\hat{\theta}_a - \theta_a^{cons}) \quad (4.39)$$

où θ_a^{cons} est le signal de consigne fourni par le générateur de consigne optimal tel que $0 \leq \theta_a^{cons} \leq 1$ et où ζ est une constante strictement positive.

Pour ce faire, nous proposons de poser :

$$C_a^{in} = -\alpha(\tilde{\theta}_a)^{-1}\beta(\tilde{\theta}_a) - \zeta(\tilde{\theta}_a - \theta_a^{cons}) \quad (4.40)$$

où l'on a posé $\tilde{\theta}_a = \min(\hat{\theta}_a, 1 - \hat{\theta}_a - \epsilon)$ ($0 < \epsilon \ll 1$ constante positive) afin de garantir l'inversibilité de $\alpha(\hat{\theta}_a)$.

Ainsi notre système virtuel devient :

$$\dot{\tilde{\theta}}_a = -\zeta(\tilde{\theta}_a - \theta_a^{cons}) \quad (4.41)$$

Le but d'une telle commande est d'assurer la régulation autour de la consigne du stock d'ammoniac, en faisant en sorte que le système bouclé soit équivalent à un système linéaire du premier ordre avec $-\zeta$ comme unique pôle. Ainsi pour de faibles valeurs de ζ , le système bouclé aura des transitoires lents et au contraire en donnant des valeurs élevées à ζ , le correcteur injectera une quantité suffisante d'ammoniac permettant d'annuler $(\tilde{\theta}_a - \theta_a^{cons})$ rapidement. Il faut alors veiller à ne pas injecter trop rapidement des quantités importantes de NH_3 au risque (en fonction de la température) qu'une partie soit rejetée à l'échappement. Finalement, par un réglage fin de ζ on garantit les performances en régulation et en poursuite de notre système linéarisé et par conséquent de notre système SCR.

4.5.5 Résultats expérimentaux

Deux campagnes d'essais ont été réalisées sur un véhicule Renault Velsatis équipé d'une architecture de post-traitement type SCR (cf. Figure 1.18, respectivement sur un banc à rouleaux avec simulation d'un cycle NEDC et sur la piste d'essais du centre technique de Lardy. Les résultats de ces essais sont illustrés dans les deux Sections suivantes. Les résultats des estimations de θ_a et C_{nox}^{in} sont respectivement données en g et en ppm .

4.5.5.1 Résultats sur banc d'essais

Nous avons tout d'abord procédé à un ensemble d'essais sur banc dynamométrique à rouleaux (décrit en Section 1.1.2 page 34) avec des cycles de conduite normalisés.

La Figure 4.9 montre les résultats dynamiques de la loi de contrôle incorporant l'observateur adaptatif avec un cycle de conduite normalisé NEDC. On remarque que globalement sur ce cycle, les deux estimations sont tout à fait correctes, malgré des erreurs de modélisation certaines et du bruit sur la mesure de la concentration de NO_x en sortie. De même on assure une bonne régulation du stock de NH_3 autour de la consigne générée par notre algorithme de contrôle.

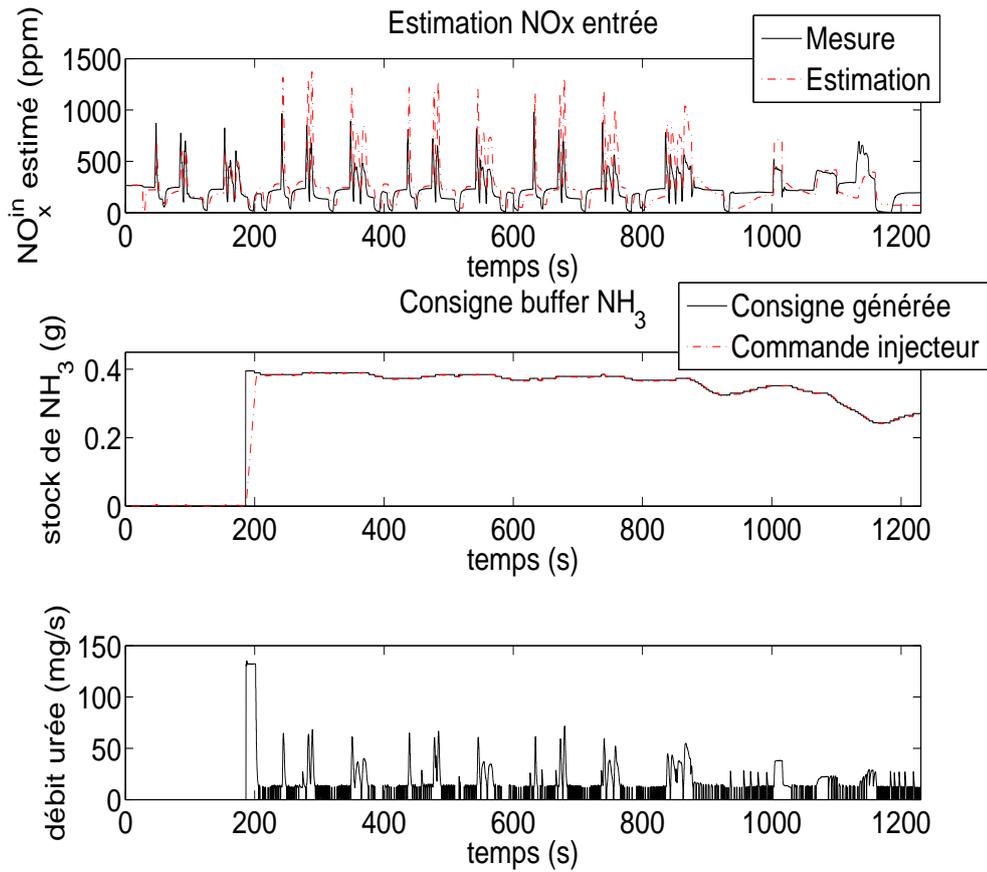


FIGURE 4.9 – Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR sur banc à rouleaux (cycle NEDC)

La Figure 4.10 montre les résultats dynamiques de la loi de contrôle incorporant l'observateur adaptatif sur le même banc mais cette fois-ci avec un cycle de conduite de type Artemis. Pour rappel, ce cycle intègre des variations des paramètres de conduite plus importantes et est plus représentatif d'un roulage client. Il est à la base des travaux d'harmonisation des futurs cycles d'homologation. On observe également des estimations satisfaisantes. Les variations dynamiques étant plus importantes, on observe tout de même un léger décrochage sur l'estimation du paramètre \hat{C}_{nox}^{in} . Un réglage un peu plus fin du compromis entre la robustesse et la rapidité de convergence de notre algorithme pourrait être nécessaire pour corriger ce défaut. De même on assure une bonne régulation du stock de NH_3 autour de la consigne générée par notre algorithme de contrôle.

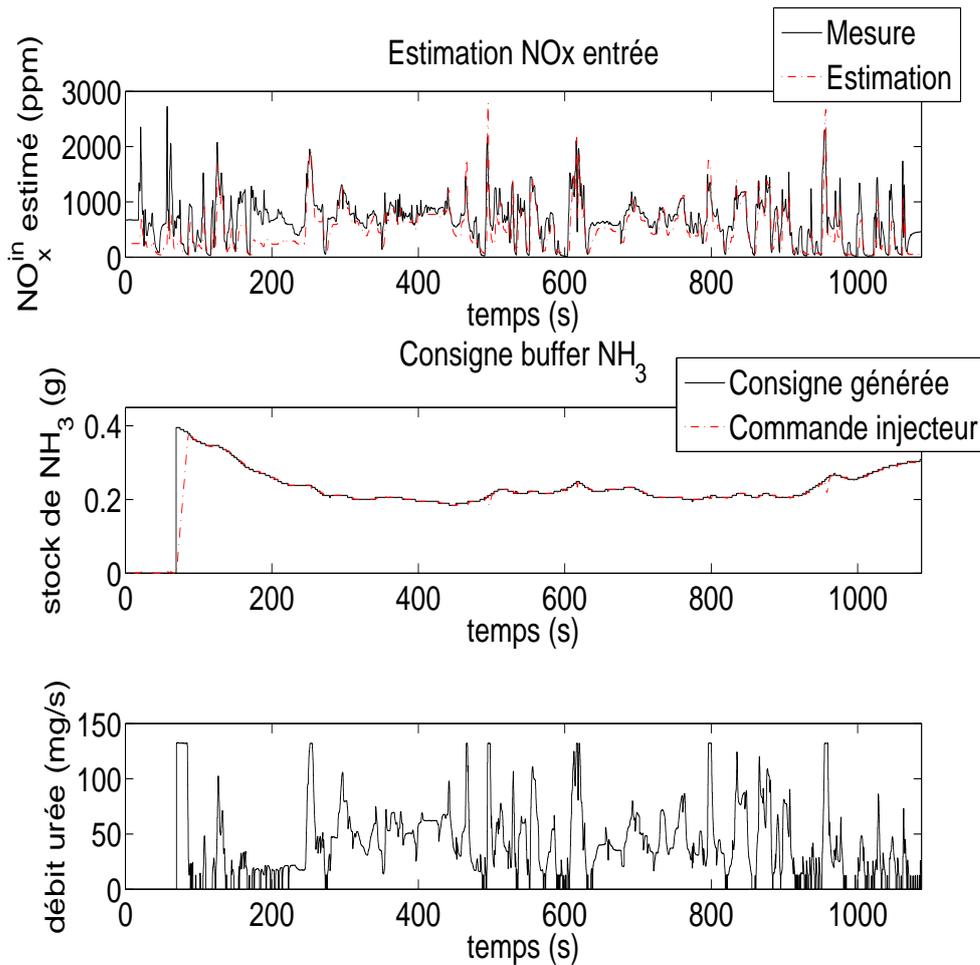


FIGURE 4.10 – Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR sur banc à rouleaux (cycle Artemis)

4.5.5.2 Résultats sur piste

Nous avons ensuite procédé à une seconde campagne d'essais sur des pistes de conduite du centre technique de Renault Lardy, afin d'évaluer le comportement dynamique de notre algorithme dans des conditions de conduite réelles.

La Figure 4.11 montre les résultats dynamiques de la loi de contrôle incorporant l'observateur adaptatif sur un premier profil de conduite. Nous avons voulu évaluer la convergence de notre observateur en y introduisant des conditions initiales différentes de celles du modèle. On observe des estimations satisfaisantes et la convergence de l'erreur d'estimation vers zéro. La régulation du stock de NH₃ autour de la valeur de consigne générée par notre algorithme de contrôle reste correcte.

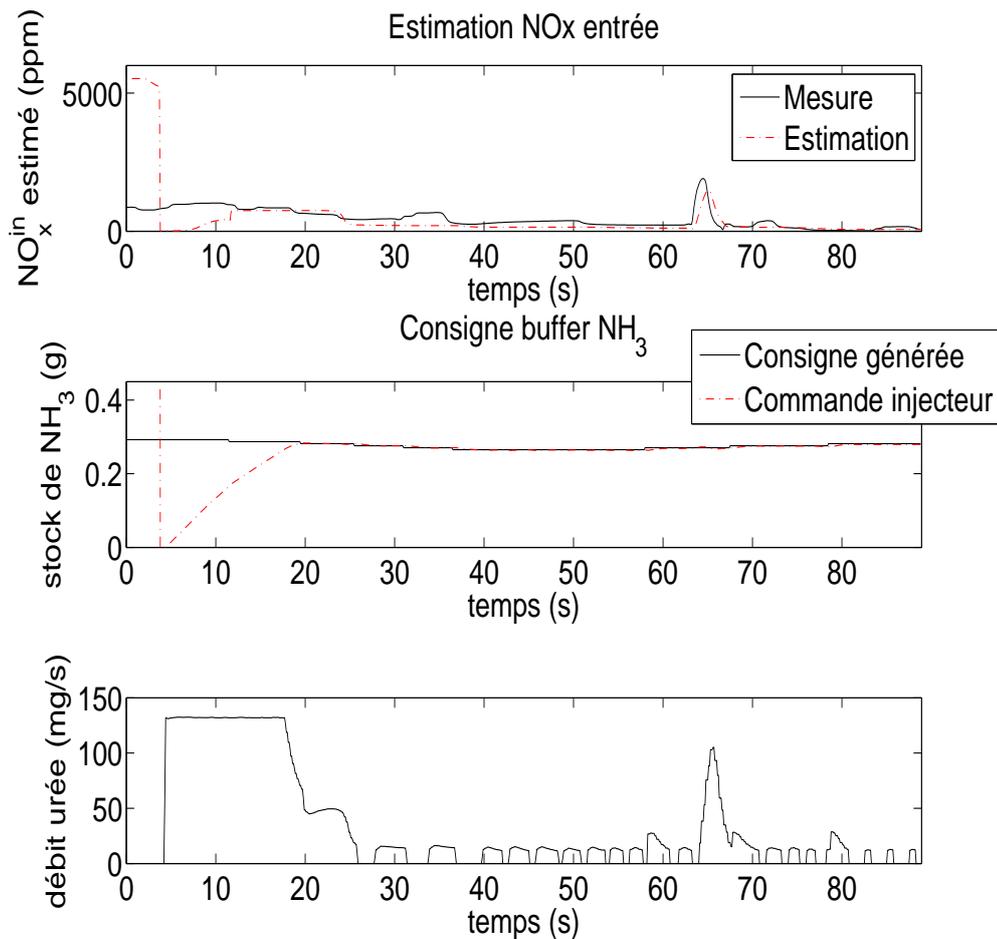


FIGURE 4.11 – Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR en roulage sur piste (1^{er} essai)

La Figure 4.12 montre les résultats dynamiques de la loi de contrôle incorporant l'observateur adaptatif sur un second profil de conduite. On observe des estimations satisfaisantes et une régulation du stock de NH_3 autour de la valeur de consigne correcte. On peut cependant observer des décrochages de la valeur des estimations par rapport aux valeurs mesurées. Nous supposons que ces phénomènes peuvent être dûs à la lenteur de notre algorithme, auquel cas il faudrait accélérer la convergence sur le paramètre (ici C_{nox}^{in}) à observer. Ou encore, comme il peut arriver, cela peut provenir de pertes (brèves) de signal capteur, dans ce cas, il faudrait optimiser la mise en place de l'instrumentation.

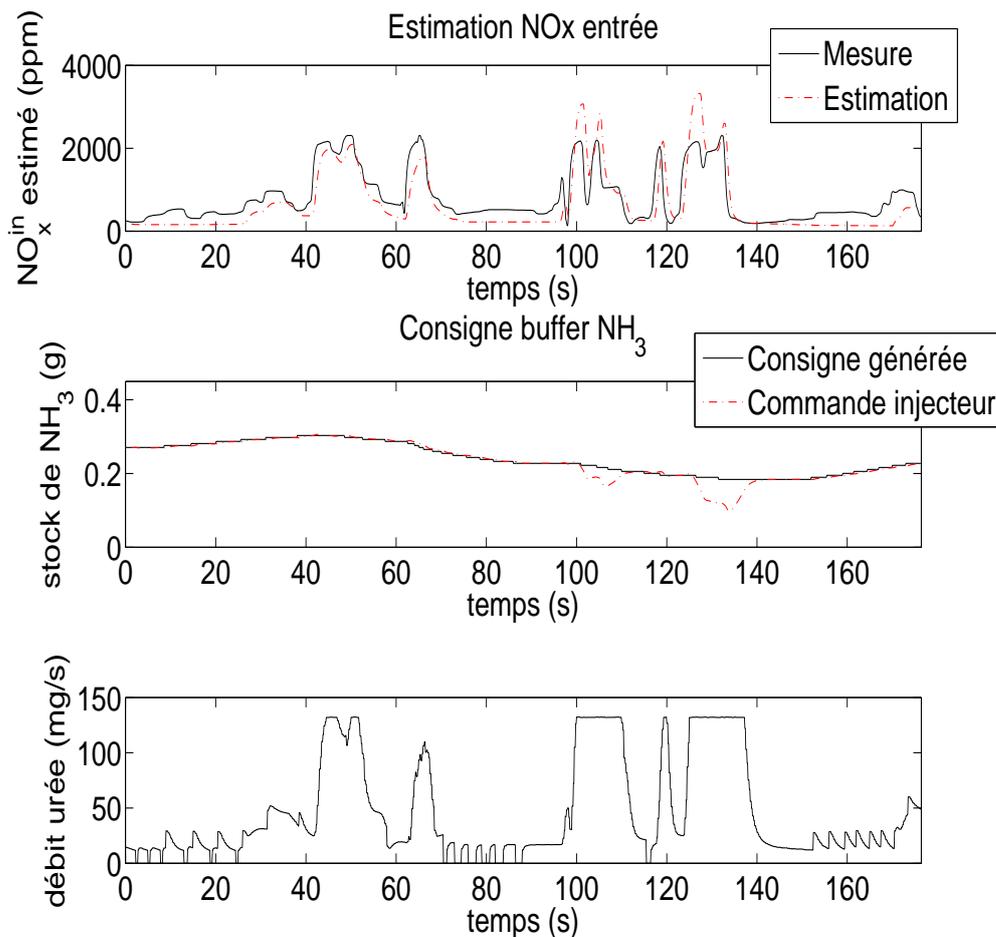


FIGURE 4.12 – Loi de contrôle embarquée incorporant un observateur adaptatif pour le SCR en roulage sur piste (2^{eme} essai)

4.6 Conclusion et perspectives sur l'étude du système SCR

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la modélisation réduite d'un procédé catalytique de type SCR alimenté en ammoniac, issu de l'hydrolyse d'urée liquide, en vue d'une application automobile.

La mise en équation des phénomènes physico-chimiques (grâce, notamment, à la structure commune développée en Chapitre 2) a abouti à la proposition d'un modèle dynamique réduit du catalyseur, particulièrement bien adapté à la problématique de gestion de masse d'ammoniac stockée au sein du catalyseur. Après avoir vérifié la cohérence des propriétés mathématiques avec les phénomènes physiques en jeu, ce modèle a été calibré puis correctement validé avec des essais expérimentaux.

Enfin, afin de surveiller le stock de chargement du catalyseur et de pallier à la suppression du capteur NO_x en amont du catalyseur nécessaire aux applications de contrôle, nous

avons développé un observateur adaptatif permettant de reconstruire conjointement les deux quantités. Couplé à un algorithme de recherche des capacités de stockage optimales (par rapport à l'efficacité de traitement des NO_x), cet observateur a été intégré à une stratégie de commande de l'injection d'urée dans la ligne d'échappement. Cette stratégie, qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet, a été implémentée et validée sur un prototype véhicule, sur banc moteur et ensuite sur piste.

L'ensemble de ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet NATURE (voir Section 1.2.2.2 page 40). Il est prévu d'étendre l'ensemble de ces résultats à la deuxième phase de ce projet intégrant entre autres l'étude de filtres à particules catalysés (ou encore SCR-FAP), dont une application est présentée dans le Chapitre 5.

Chapitre 5

Applications industrielles

L'objectif de ce Chapitre est de présenter les premières contributions de cette thèse aux projets HENT (voir Section 1.2.2.1, page 38) et NATURE (voir Section 1.2.2.2, page 40) à travers des applications sur deux des architectures de dépollution développées dans le cadre de ces projets. Dans la Section 5.1 nous présentons les résultats de l'évaluation de l'efficacité de l'architecture LNT-SCR passif¹ et dans la Section 5.2 une application de contrôle sur une architecture de dépollution SCR incluant un Filtre à Particules catalytique.

5.1 Évaluation d'une architecture Piège à NO_x + catalyseur SCR passif

5.1.1 Motivations

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans les chapitres précédents, l'avènement des normes anti-pollution plus strictes au regard des émissions de polluants ont conduit les constructeurs automobiles à revoir la structure des GMP afin d'obtenir des véhicules plus "propres". La mise en œuvre de l'architecture avec double piège à NO_x dans le cadre du projet HENT (cf. Figure 1.8, Section 1.2.2.1 page 38) a amorcé ce processus. Cependant, malgré des résultats concluants, les coûts générés par cette architecture, dûs notamment à la présence de métaux précieux dans le piège à NO_x, doivent être revus à la baisse, étant donné le contexte industriel actuel. Le problème est donc de savoir s'il y a un gain réel en matière d'émission de NO_x, avec un élément supplémentaire en plus de la technologie piège à NO_x, permettant d'éviter d'éventuels surcoûts liés à l'origine des matériaux utilisés.

L'architecture incorporant les catalyseurs piège à NO_x et SCR passif en série illustrée par la Figure 5.1 permet la résolution partielle de ces problèmes. En effet, à première vue, elle permet une réduction du coût de l'architecture par la suppression des volumes supplémentaires de piège à NO_x (qui, pour rappel, contient des métaux précieux) et de H₂S trap. En effet, le catalyseur SCR ne contient pas de métaux précieux et a la capacité de filtrer les particules H₂S issues de la désulfatation du catalyseur pendant les phases de purges.

1. Système SCR sans système d'injection d'urée ni volume d'urée embarqué.

Nous allons présenter les premiers résultats de simulation de cette architecture en comparaison avec l'utilisation d'un piège à NO_x seul sur un cycle de conduite de type Artemis. La loi de commande utilisée a été synthétisée de façon à obtenir une efficacité maximale du piège à NO_x sur ce cycle de conduite.

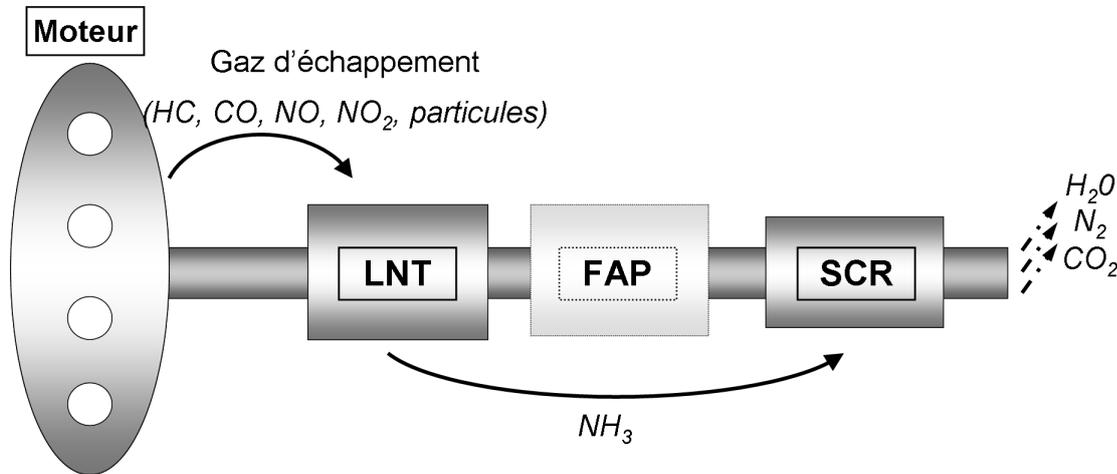


FIGURE 5.1 – Architecture de dépollution “LNT-SCR passive” comprenant un piège à NO_x sous turbo (1.2l), un filtre à particule(FAP) et un catalyseur SCR passif (2.5l)

5.1.2 Résultats numériques

5.1.2.1 Mise en œuvre

Dans un premier temps, pour la modélisation de cette architecture de dépollution, nous avons considéré les catalyseurs piège à NO_x et SCR en série². Ainsi, après calibration et validation à l’aide de données d’essais dynamiques, les modèles de piège à NO_x et système SCR développés aux Chapitres 3 et 4, ont été implémentés pour la simulation de l’architecture sur un cycle Artemis.

Nous avons ensuite synthétisé une commande afin de contrôler au mieux les éléments catalytiques pour la dépollution des gaz d’échappement. En effet, le contrôle de l’architecture repose sur une commande optimale du piège à NO_x sur cycle Artemis. Cette commande, fournie par un automate de gestion du déclenchement et de l’arrêt des purges, a été élaborée par le biais d’un algorithme d’optimisation sous contrainte permettant de maximiser l’efficacité du piège à NO_x . C’est donc une commande différente de celle que nous avons synthétisée au Chapitre 3. Cet algorithme fournit les seuils de déclenchement et d’arrêt des purges correspondant aux masses de NO_x et de NH_3 optimales permettant la meilleure efficacité de l’architecture dans le respect des normes anti-pollution. Pour plus de détails sur cet algorithme, nous renvoyons le lecteur à [65].

En dernier lieu, nous avons appliqué cette commande en simulation à l’architecture concernée puis à un système comprenant un unique piège à NO_x sur un cycle de roulage Artemis. Ceci, afin de comparer les résultats de simulation et d’évaluer ainsi le potentiel

de cette architecture. Les résultats de simulation permettant la comparaison des deux architectures de dépollution sont présentés dans le paragraphe suivant.

5.1.2.2 Résultats

L'algorithme de contrôle a fourni une commande sur cycle Artemis comprenant une quinzaine de purges. Appliquée au piège à NO_x seul puis à l'architecture piège à NO_x +SCR passif, nous obtenons les résultats illustrés par la Figure 5.2.

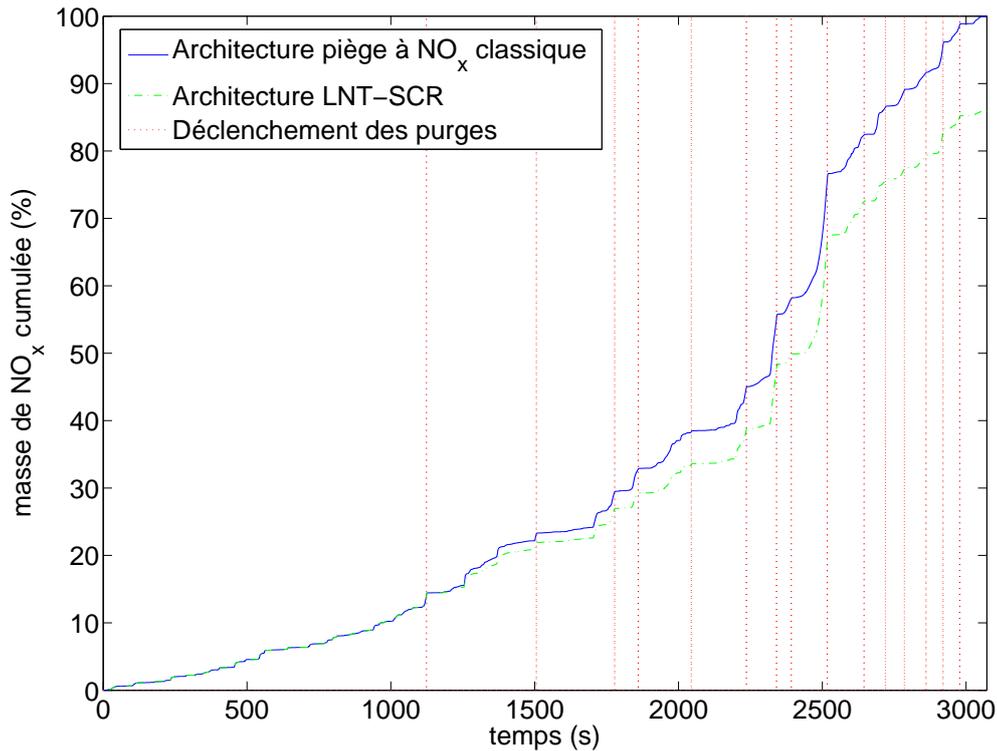


FIGURE 5.2 – Illustration du gain en dépollution NO_x de l'architecture LNT-SCR par rapport à une architecture classique utilisant un seul piège à NO_x . Les lignes verticales représentent les différents instants de purge.

On remarque qu'il y a un gain de 15% en termes de réduction des NO_x par rapport à une architecture classique ne comprenant qu'un seul piège à NO_x . C'est un résultat très satisfaisant qui renforce l'idée d'une meilleure efficacité de cette architecture par rapport à celles utilisées usuellement. Néanmoins pour produire de l'ammoniac en quantité suffisante afin d'alimenter le système SCR, les phases de purges doivent être plus longues, augmentant d'autant la consommation globale du véhicule. Les futures normes Euro 6 imposent le diagnostic de chaque procédé de dépollution présent dans la ligne d'échappement, induisant nécessairement l'ajout de nouveaux capteurs et par conséquent une augmentation du prix de revient de l'architecture globale. On peut également mentionner

2. Dans cette application, le phénomène de régénération passive du FAP a été négligé, nous renvoyons le lecteur à [8].

la nécessité d'optimiser le dimensionnement des éléments catalytiques de la ligne d'échappement afin de continuer à dépolluer de façon efficace tout en utilisant des volumes minima pour les organes de dépollution. Il serait intéressant de mener une étude plus approfondie permettant de quantifier la rentabilité de cette architecture compte tenu des différentes contraintes énoncées.

5.2 Stratégie de contrôle d'un Filtre à particules catalytique

5.2.1 Motivations

Dans le domaine de la dépollution Diesel, le Filtre à Particules catalytique (ou SCR-FAP) est une solution alternative pour le traitement des émissions polluantes issues des gaz d'échappement. Contrairement aux architectures conventionnelles consistant à la mise en série d'un catalyseur SCR (Réduction Catalytique Sélective) et d'un Filtre à Particules (FAP), ce filtre intégrant une technologie SCR permet de contrôler à la fois les émissions d'oxydes d'azote (nitrates et nitrites) et les particules Diesel (suies). Cela permet à la fois une réduction de coût et d'encombrement par rapport à une architecture SCR classique.

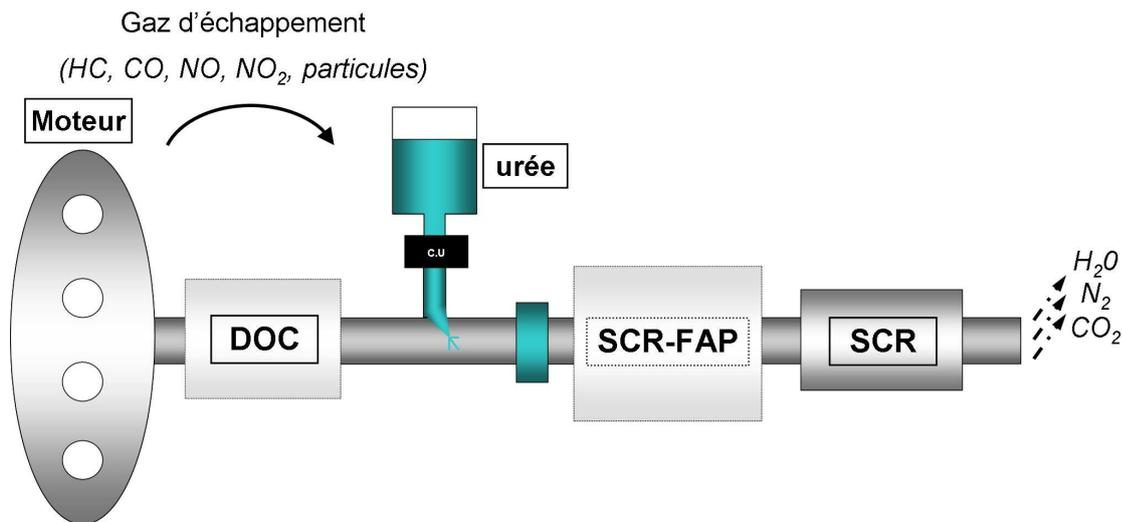


FIGURE 5.3 – Architecture SCR comprenant un catalyseur d'oxydation (DOC), un filtre à particule Catalysé (SCR-FAP) et un catalyseur SCR

Chimiquement, le système SCR-FAP stocke à la fois l'ammoniac (NH_3) et les suies. Le stock de NH_3 permet la réduction des oxydes d'azotes (NO_x). Comme pour un système SCR classique, l'ammoniac peut être injecté sous sa forme moléculaire ou sous forme d'urée. Le cas échéant, ce système nécessitera donc l'adjonction d'un réservoir contenant l'agent réducteur, d'un système d'injection spécifique et d'un système permettant de mélanger l'agent réducteur aux gaz d'échappement (afin d'avoir un mélange le plus homogène possible à l'entrée du système).

Afin d'assurer la réduction des suies et éviter des pertes de charge importantes dans la ligne d'échappement, il faut également régénérer le catalyseur (combustion des suies).

Dans les véhicules Diesel, cette régénération thermique s'effectue après quelques centaines de kilomètres environ.

Cependant, si les températures à ce niveau de la ligne d'échappement augmentent l'efficacité du catalyseur (température d'activation du catalyseur atteinte plus rapidement), l'exotherme engendré par la régénération provoque des fuites importantes d'ammoniac, composé fortement odorant, très toxique et pressenti pour les futures normes Euro.

Ainsi, un catalyseur SCR (mode passif) de faible volume est ajouté en aval du système afin de capter l'excédent de NH_3 issu du premier catalyseur SCR-FAP et éviter leur rejet dans l'environnement. Une conséquence non négligeable est que l'on pourra de cette façon, réduire également l'excédent de NO_x non traité par le premier élément catalytique et améliorer l'efficacité globale de l'architecture.

Cette architecture nécessite donc un moyen de contrôle spécifique permettant d'éviter les fuites en ammoniac issue des catalyseurs mais aussi d'en optimiser le fonctionnement global à travers la gestion des stocks de chargement des deux catalyseurs en présence.

5.2.2 État de l'art : Brevet de la société BOSCH

Jusqu'à maintenant la seule stratégie connue de contrôle du SCR-FAP a été développée par la société BOSCH. Un brevet déposé en 2005 [66] propose une méthode de commande de l'injection d'urée permettant d'éviter la pollution engendrée par l'ammoniac durant les phases de régénérations du catalyseur.

Description de la méthode :

Une stratégie de contrôle du catalyseur SCR-FAP (seul dans l'architecture) est proposée. Elle consiste simplement en la diminution voire l'arrêt de l'injection d'urée dans la ligne d'échappement avant et pendant les phases de régénération permettant de prévenir d'éventuelles fuites d'ammoniac. Un système de mesure de résistance fluidique (cf. [66]) permet d'avoir connaissance des instants opportuns pour le déclenchement des phases de régénération.

Commentaire :

Nous pouvons faire le constat suivant : cette méthode a pour inconvénient d'éviter les émissions polluantes (en diminuant l'apport en NH_3) en dépit des émissions de NO_x . En effet, pendant les phases de régénération où l'on réduit l'apport en ammoniac, l'efficacité du catalyseur est détériorée, et on ne traite plus les NO_x de façon efficace. Les normes étant de plus en plus sévères, il convient donc d'y remédier.

5.2.3 Proposition d'une stratégie de contrôle de l'architecture SCR-FAP + SCR

Nous proposons de tirer profit du catalyseur en aval de l'architecture décrite en Figure 5.3 afin de contrôler au mieux et de façon continue, les NO_x et le NH_3 , en adaptant la stratégie d'injection d'urée suivant les plages de température d'entrée dans lesquelles on se trouve. Cette procédure s'effectue en régulant de manière précise chacun des stocks de NH_3 des catalyseurs SCR-FAP et SCR de la ligne d'échappement. Cela permet d'éviter la pollution en NH_3 tout en préservant l'efficacité de traitement des NO_x .

Dans cette application, les données de stock de chargement sont fournies par un observateur de Kalman étendu (voir synthèse en Section 3.3.2, page 84). Les lois de régulation en

boucle fermée utilisées sont des commandes linéarisantes incorporant donc l'observateur décrit précédemment et un générateur de consigne (respectivement pour chaque élément catalytique) conforme à celui décrit dans la Section 4.5.3 permettant alors de maximiser l'efficacité de traitement des polluants.

La stratégie synthétisée est donnée dans la Section 5.2.3.1 et les résultats numériques dans la Section 5.2.3.2.

5.2.3.1 Description de la stratégie

Le principe de fonctionnement de cette stratégie de contrôle, basée sur l'observation de la mesure de la température en amont de l'architecture, peut se résumer de la façon suivante : tant que l'on n'a pas atteint une température critique (ici T_{seuil} , à définir selon la technologie utilisée), on règle le stock de chargement du catalyseur SCR-FAP en l'utilisant au maximum de son efficacité, suivant une loi de commande identique à celle développée en Section 4.5.4, page 144. De cette façon, même si le SCR en aval n'a pas encore atteint sa température d'activation, on peut tout de même traiter les NO_x de façon efficace et dans le cas contraire traiter le NH_3 excédentaire. Une fois cette température critique atteinte (par exemple déclenchement d'une régénération ou température de désorption atteinte), il y a fuite de NH_3 et nécessité de contrôler les fuites. On bascule alors sur la régulation du stock de chargement du SCR en aval. On maximise ainsi le potentiel de traitement du second catalyseur. La Figure 5.4 illustre ce principe.

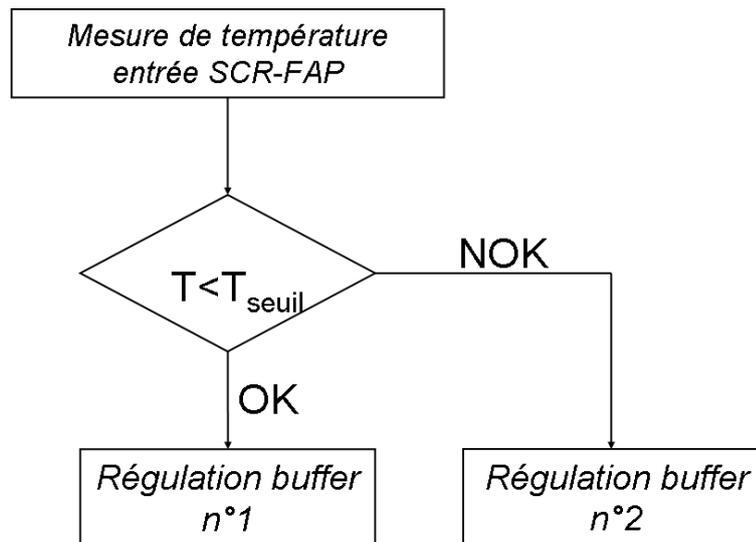


FIGURE 5.4 – Principe de la stratégie de contrôle développée

Remarque 5.1. *On notera que la régulation du stock de chargement du catalyseur en aval est indirectement liée au contrôle des fuites de NH_3 du catalyseur amont.*

La Figure 5.5 illustre le schéma de résolution proposé incluant un estimateur de Kalman et un bloc de contrôle détaillé dans la Figure 5.6. Celui-ci est basé sur la même structure que celle décrite en Section 4.5.4 avec des générateurs de consigne permettant de déterminer les niveaux de stocks optimaux permettant de traiter les polluants sous contraintes de fuite en ammoniac et de consommation d'urée et un bloc "superviseur" permettant, à partir de la mesure de température de switcher entre chaque régulateur.

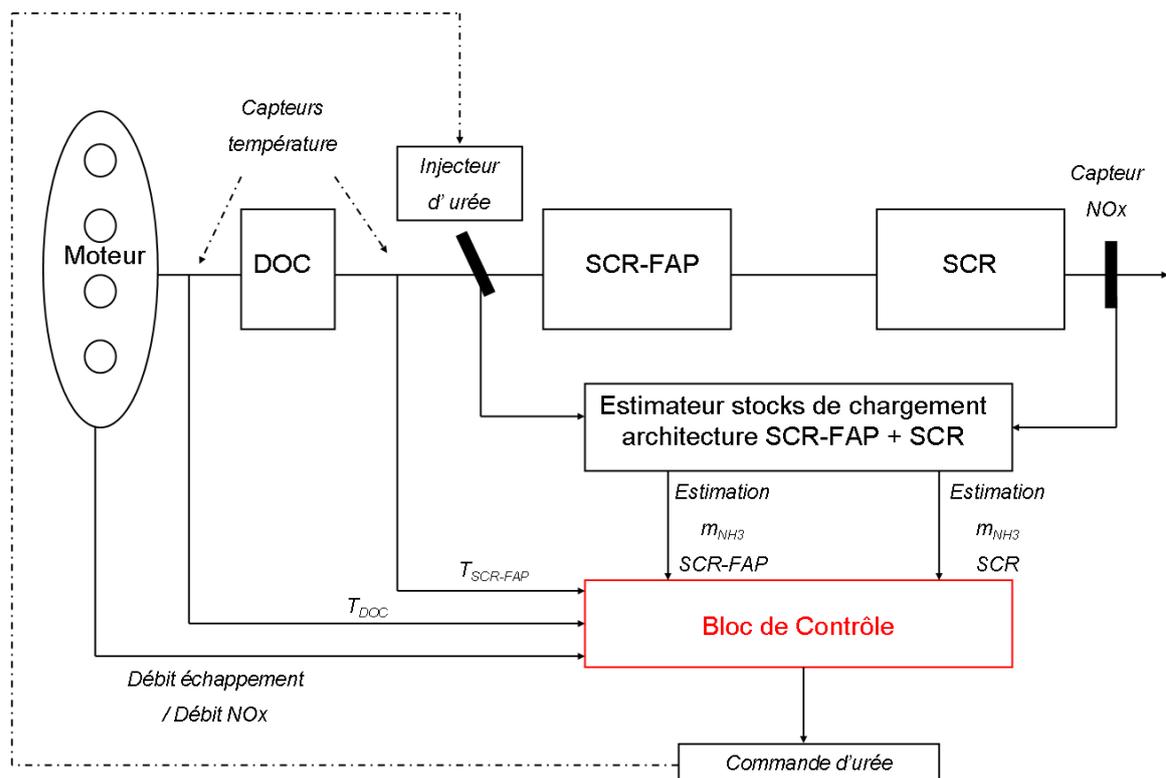


FIGURE 5.5 – Schéma de résolution proposé

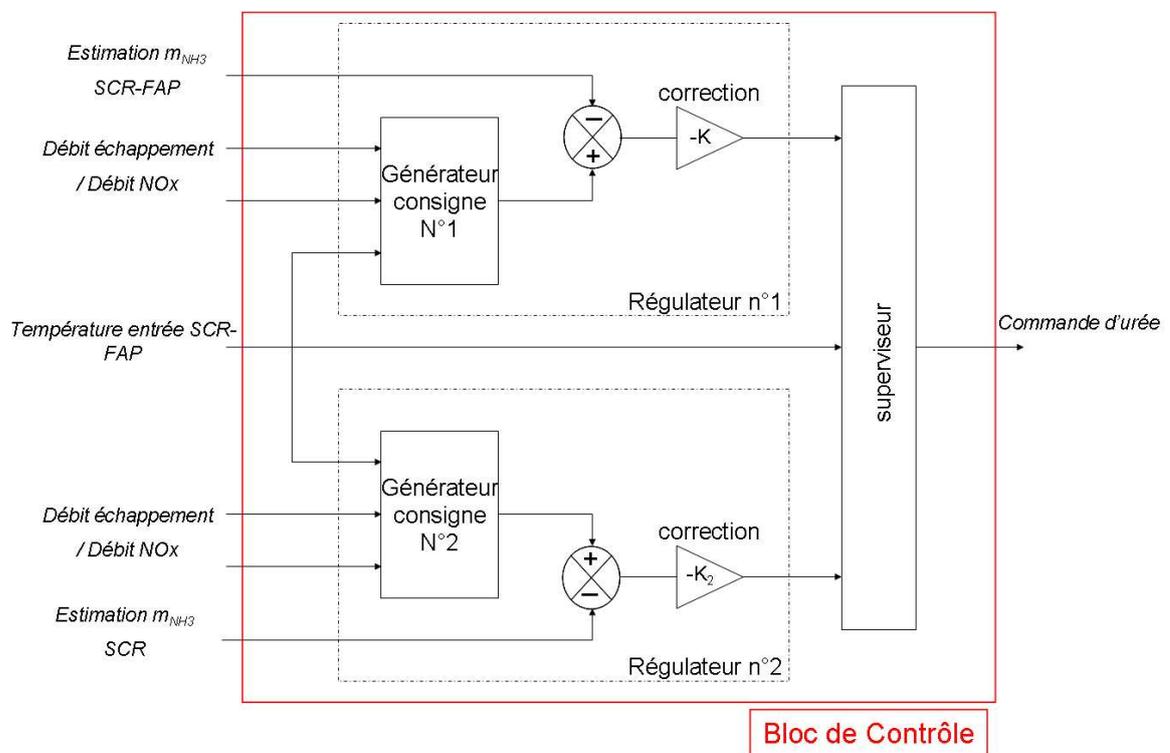


FIGURE 5.6 – Détail du bloc de contrôle

5.2.3.2 Résultats de simulation

La Figure 5.7 illustre le résultat de la stratégie appliquée à une architecture SCR-FAP + SCR simulée. Pour l'exemple, nous avons arbitrairement fixé une température $T_{seuil} = 260^{\circ}C$, le niveau de régulation optimal pour chacun des stocks de chargement étant fourni par le générateur de consigne associé.

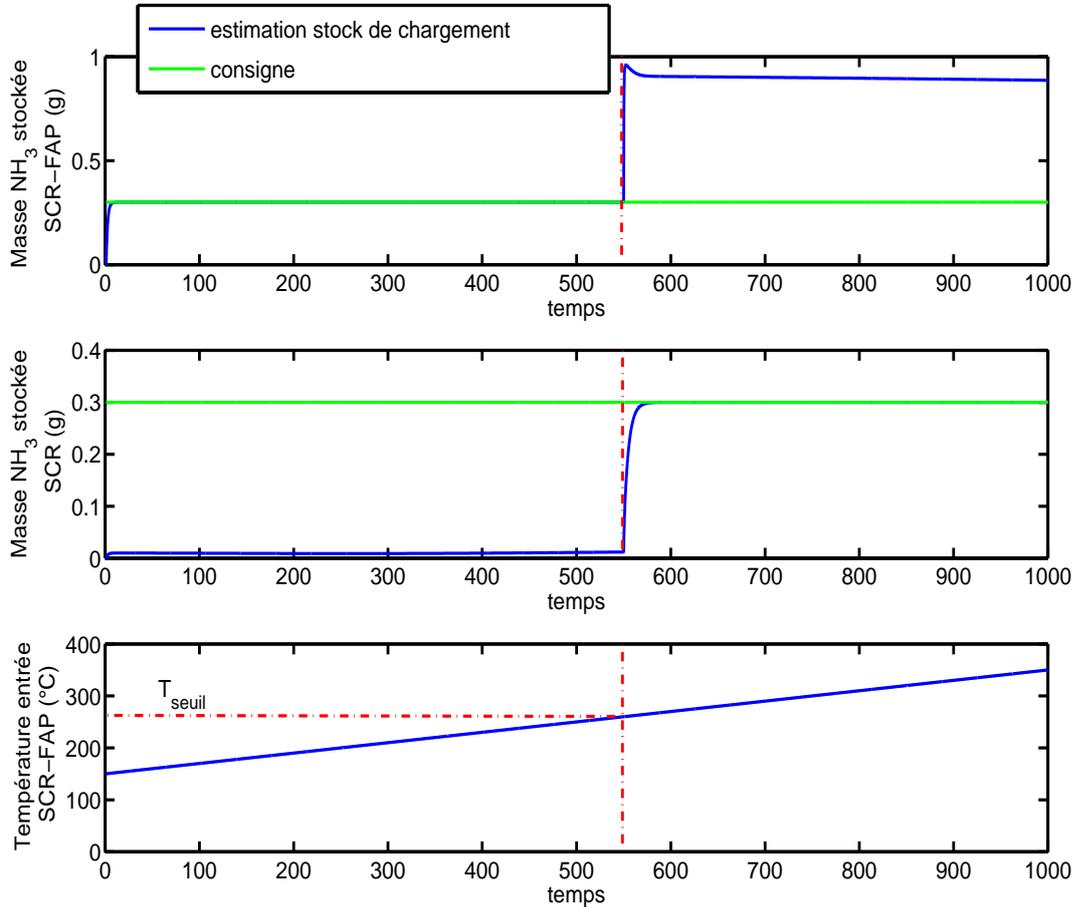


FIGURE 5.7 – Résultats de la stratégie en simulation. La ligne verticale représente l'instant de commutation entre les régulateurs

Les résultats sont conformes à nos attentes, on remarque qu'effectivement, avant d'atteindre la température critique T_{seuil} , on régule le premier stock de chargement correspondant au catalyseur SCR-FAP. Les fuites sont peu importantes et aisément traitées par le second procédé. Lorsque la température critique est atteinte, on bascule sur une régulation du stock de chargement du deuxième catalyseur par le contrôle des fuites du catalyseur situé en amont.

5.3 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la simulation de deux architectures de dépollution automobiles utilisant les modèles réduits, lois de commande et observateurs développés dans les Chapitre 3 et 4.

Les stratégies développées dans le cadre des projets HENT et NATURE, ayant contribué à l'élaboration de cette thèse, ont permis de valider et confirmer les premiers résultats obtenus dans les chapitres précédents en terme de modélisation et de commande. Elles ont notamment fait l'objet, dans le cas de la stratégie de contrôle de l'architecture SCR-FAP + SCR, d'un dépôt de brevet.

Par manque de temps, ces résultats n'ont pu être approfondis, aussi, serait-il intéressant de compléter l'évaluation de l'architecture piège à NO_x + SCR passif par une optimisation du dimensionnement des procédés de dépollution présents dans la ligne d'échappement et d'y ajouter les éléments issus de l'étude économique complète rendant compte du ratio efficacité/coût de l'architecture et nécessaire à sa mise en œuvre. De même, on pourrait améliorer la stratégie de contrôle de l'ensemble SCR-FAP + SCR en utilisant des lois de commande un peu plus évoluées ou à défaut une stratégie de supervision plus élaborée dans le basculement entre les régulateurs de stocks de chargement des catalyseurs respectifs.

Conclusion générale

Dans un contexte de sévèrisation des normes anti-pollution, et avec une prise de conscience générale sur les émissions de CO_2 , la principale motivation de cette thèse était le développement de modèles mathématiques réduits adaptés à la synthèse de procédés d'estimation et de contrôle d'éléments des systèmes de dépollution des GMP Diesel. Il s'agit de systèmes chimiques contenant des sites catalytiques permettant d'augmenter les rendements de réaction. De par leur fonctionnement complexe, ces procédés font apparaître des problématiques spécifiques de commande, liées à la gestion des stock de polluants sur leurs sites catalytiques respectifs, affectant notamment leurs rendements.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux systèmes piège à NO_x et SCR. À partir de l'étude thermochimique et cinétique des réseaux réactionnels [11], nous avons proposé dans le Chapitre 2 un modèle générique réduit de réacteurs continus avec réactions catalytiques, composé d'un système d'équations algèbro-différentielles. Ce modèle exhibe un certain nombre de propriétés que nous avons démontrées. Nous avons ensuite appliqué ces résultats dans le cadre des travaux de modélisation réduite et de contrôle du système piège à NO_x dans le Chapitre 3 et du système SCR, dans le Chapitre 4. Par ailleurs les stratégies développées ont été simulée pour l'une, et validée sur banc d'essais et sur piste pour l'autre. Nous nous sommes ensuite intéressés dans le Chapitre 5 à deux applications industrielles utilisant les travaux de modélisation et de commande de ces éléments afin d'évaluer et de contrôler de façon efficace des architectures de dépollution avancées utilisant des combinaisons de ces procédés catalytiques en série. Les conclusions et perspectives d'études sont détaillés dans les Chapitres correspondants.

Les méthodologies développées peuvent potentiellement être généralisées à d'autres types de systèmes avec un mode de fonctionnement stockage/purge et plus généralement aux systèmes avec gestion de stock. On pense notamment aux autres procédés de dépollution automobile cités dans le Chapitre 1 ou encore le niveau d'état de charge des batteries d'un véhicule électrique.

Annexe A

Démonstration du Théorème 3.2

Soit \mathcal{J} la matrice Jacobienne du sous-système rapide défini à partir de (3.40) et évaluée au point d'équilibre $(\mathbf{C}^{\text{out}}, \theta_o^+)$. On montrera alors que \mathcal{J} est une matrice Hurwitz.

À l'aide des équations (3.35) à (3.37)) on montre que \mathcal{J} s'exprime comme la matrice diagonale par bloc suivante :

$$\mathcal{J} = \begin{pmatrix} J_a & 0_{2 \times 4} \\ 0_{4 \times 2} & J_b \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

avec,

$$J_a = \begin{pmatrix} j_{a11} & j_{a12} \\ j_{a21} & j_{a22} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2a})$$

$$J_b = \begin{pmatrix} j_{b11} & 0 & 0 & j_{b14} \\ 0 & j_{b22} & 0 & j_{b24} \\ 0 & j_{b32} & j_{b33} & 0 \\ j_{b41} & j_{b42} & 0 & j_{b44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2b})$$

et où les j_{ai} et les j_{bi} sont définis ci-après :

$$j_{a11} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - k_{oxno} - k_{ano}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano}} \quad (\text{A.3a})$$

$$j_{a12} = k_{rno2} \quad (\text{A.3b})$$

$$j_{a21} = k_{oxno} \quad (\text{A.3c})$$

$$j_{a22} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - k_{rno2} - \frac{k_{ano2}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano2}}}{1 + k_{inhibno2}\theta_n} \quad (\text{A.3d})$$

$$j_{b11} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - k_{ao}(\rho_o(1 - \theta_o))^{\beta_{ao}} \quad (\text{A.3e})$$

$$j_{b14} = k_{ao}\beta_{ao}\rho_o^{\beta_{ao}}(1 - \theta_o)^{\beta_{ao}-1}C_o^{\text{out}} \quad (\text{A.3f})$$

$$j_{b22} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - k_{rn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}} - k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} - k_{rao}(\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}} \quad (\text{A.3g})$$

$$j_{b24} = -k_{rao}\beta_{rao}\rho_o^{\beta_{rao}}\theta_o^{\beta_{rao}-1}C_{red}^{\text{out}} \quad (\text{A.3h})$$

$$j_{b32} = s_{ra}k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} \quad (\text{A.3i})$$

$$j_{b33} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \frac{k_{rna}}{3}(\rho_n \theta_n)^{\beta_{rna}} \quad (\text{A.3j})$$

$$j_{b41} = \frac{k_{ao}}{\rho_o}(\rho_o(1 - \theta_o))^{\beta_{ao}} \quad (\text{A.3k})$$

$$j_{b42} = -\frac{k_{rao}}{\rho_o}(\rho_o \theta_o)^{\beta_{rao}} \quad (\text{A.3l})$$

$$j_{b44} = -k_{ao}\beta_{ao}(\rho_o(1 - \theta_o))^{\beta_{ao}-1}C_o^{out} - k_{rao}\beta_{rao}(\rho_o \theta_o)^{\beta_{rao}-1}C_{red}^{out} \quad (\text{A.3m})$$

Notons que le signe de ces quantités se déduit aisément du fait que toutes les constantes cinétiques et autres variables impliquées sont supposées strictement. Cette propriété sera utilisée ci-après.

• On montre de façon triviale que :

$$\begin{aligned} \det(J_a) &= \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + k_{ano}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano}}\right)\left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + k_{rno2} + \frac{k_{ano2}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano2}}}{1 + k_{inhibno2}\theta_n}\right) \\ &\quad + k_{oxno}\left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \frac{k_{ano2}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano2}}}{1 + k_{inhibno2}\theta_n}\right) \\ \text{tr}(J_a) &= -2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - k_{oxno} - k_{ano}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano}} - k_{rno2} - \frac{k_{ano2}(\rho_n(1 - \theta_n))^{\beta_{ano2}}}{1 + k_{inhibno2}\theta_n} \end{aligned}$$

et sous les hypothèses du théorème $\det(J_a) > 0$ et $\text{tr}(J_a) < 0$. Ainsi, J_a est une matrice Hurwitz.

• D'autre part on a :

$$\begin{aligned} \det(\lambda I_4 - J_b) &= \begin{vmatrix} \lambda - j_{b11} & 0 & 0 & -j_{b14} \\ 0 & \lambda - j_{b22} & 0 & -j_{b24} \\ 0 & -j_{b32} & \lambda - j_{b33} & 0 \\ -j_{b41} & -j_{b42} & 0 & \lambda - j_{b44} \end{vmatrix} \\ &= (\lambda - j_{b33})((\lambda - j_{b11})(\lambda - j_{b22})(\lambda - j_{b44}) - (\lambda - j_{b22})j_{b14}j_{b41} - (\lambda - j_{b11})j_{b24}j_{b42}) \\ &= (\lambda - j_{b33})\mathcal{P}(\lambda) \end{aligned}$$

avec

$$\mathcal{P}(\lambda) = \lambda^3 + p_1\lambda^2 + p_2\lambda + p_3$$

et où,

$$p_1 = -(j_{b11} + j_{b22} + j_{b44}) \quad (\text{A.4a})$$

$$p_2 = (j_{b11}j_{b22} - j_{b14}j_{b41} - j_{b24}j_{b42} + j_{b44}(j_{b11} + j_{b22})) \quad (\text{A.4b})$$

$$p_3 = -(j_{b11}j_{b22}j_{b44} + j_{b22}j_{b14}j_{b41} + j_{b11}j_{b24}j_{b42}) \quad (\text{A.4c})$$

Sous les hypothèses du théorème, j_{b33} est strictement négatif (voir (A.3j)), et, tout ce qu'il faut montrer est que \mathcal{P} est un polynôme Hurwitz.

Le critère de Routh-Hurwitz requiert la positivité stricte de p_1 , p_2 , p_3 et $(p_2p_1 - p_3)$ pour la stabilité de \mathcal{P} . C'est ce que nous allons montrer dans ce qui suit. Sous les hypothèses du théorème et à l'aide de (A.3), on déduit que $p_1 > 0$, p_2 et $p_3 > 0$. Ainsi, à l'aide des équations (A.4a) à (A.4c), on obtient que :

$$p_2p_1 - p_3 = -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41}(j_{b11} + 2j_{b22} + j_{b44}) + j_{b24}j_{b42}(j_{b22} + 2j_{b11} + j_{b44})$$

$$- (j_{b11} + j_{b22} + j_{b44})(j_{b44}(j_{b11} + j_{b22})) \quad (\text{A.5})$$

En observant que :

$$\begin{aligned} j_{b44} &= \frac{1}{\rho_o} (-j_{b14} + j_{b24}) \\ j_{b11} &= -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - j_{b41}\rho_o \\ j_{b22} &= -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + j_{b42}\rho_o, \text{ où } \mathcal{X}(\theta_n) \text{ est défini par (3.46)} \end{aligned}$$

on développe puis simplifie (A.5). Et après avoir ordonné chaque termes, cela mène à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) \\ &+ j_{b14} \left(j_{b42} - \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \right) \left(-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + j_{b42}\rho_o + j_{b44} \right) \\ &+ j_{b24} \left(j_{b41} + \frac{1}{\rho_o} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \right) \left(-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) - j_{b41}\rho_o + j_{b44} \right) \\ &+ \left(j_{b44} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + j_{b24} \frac{\mathcal{X}(\theta_n)}{\rho_o} \right) (j_{b11} + j_{b22} + j_{b44}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

La démonstration de cette formule est donnée dans le paragraphe suivant. Sous les hypothèses du théorème et à l'aide de (A.3), on vérifie que :

$$\begin{aligned} -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) &> 0 \\ j_{b14} \left(j_{b42} - \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \right) &< 0 \\ \left(-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + j_{b42}\rho_o + j_{b44} \right) &< 0 \\ j_{b24} \left(j_{b41} + \frac{1}{\rho_o} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \right) &< 0 \\ \left(-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) - j_{b41}\rho_o + j_{b44} \right) &< 0 \\ \left(j_{b44} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + j_{b24} \frac{\mathcal{X}(\theta_n)}{\rho_o} \right) &< 0 \\ (j_{b11} + j_{b22} + j_{b44}) &< 0 \end{aligned}$$

Ainsi, la comparaison des signes de chaque terme implique que $p_2p_1 - p_3 > 0$. Et à partir du critère de Routh-Hurwitz on déduit que \mathcal{P} est un polynôme Hurwitz et finalement, \mathcal{J} est asymptotiquement stable. Ceci achève la démonstration du Théorème 3.2.

Démonstration de (A.6) :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41}(j_{b11} + 2j_{b22} + j_{b44}) + j_{b24}j_{b42}(j_{b22} + 2j_{b11} + j_{b44}) \\ &- (j_{b11} + j_{b22} + j_{b44})j_{b44}(j_{b11} + j_{b22}) \end{aligned}$$

En observant que :

$$j_{b44} = \frac{1}{\rho_o} (-j_{b14} + j_{b24}) \quad (\text{A.7a})$$

$$j_{b11} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - j_{b41}\rho_o \quad (\text{A.7b})$$

$$j_{b22} = -\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + j_{b42}\rho_o, \text{ où } \mathcal{X}(\theta_n) \text{ est défini par (3.46)} \quad (\text{A.7c})$$

on obtient alors :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) \\ &+ j_{b14}j_{b41} \left[-3\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - 2\mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (2j_{b42} - j_{b41}) \right] \\ &+ j_{b24}j_{b42} \left[-3\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - 2j_{b41}) \right] \\ &- \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\ &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) \\ &+ j_{b14}j_{b41} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) \\ &+ j_{b24}j_{b42} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\ &+ \left[\left(2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - j_{b24}j_{b42} + j_{b24}j_{b41} + j_{b14}j_{b42} - j_{b14}j_{b41} \right] \times \\ &\quad \times \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \end{aligned}$$

Une première simplification donne :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\ &+ \left[\left(2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + j_{b24}j_{b41} + j_{b14}j_{b42} \right] \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \end{aligned}$$

Alors, en développant les quatre termes de l'expression précédente, on obtient :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\ &+ \left(2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\ &+ j_{b24}j_{b41} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\ &+ j_{b14}j_{b42} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \end{aligned}$$

On réécrit l'expression précédente sous la forme (le changement est visible dans deuxième ligne) :

$$\begin{aligned} p_2p_1 - p_3 &= -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\ &+ \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \right) \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + j_{b24}j_{b41} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\
& + j_{b14}j_{b42} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right]
\end{aligned}$$

Et des développement supplémentaires donnent :

$$\begin{aligned}
p_2p_1 - p_3 = & -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\
& + \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} j_{b24} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] + \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} j_{b24}j_{b42} \\
& + \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \frac{1}{\rho_o} j_{b24} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - \rho_o j_{b41} \right] \\
& + \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) j_{b14}j_{b41} + \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} j_{b14} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o j_{b42} \right] \\
& - \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \frac{1}{\rho_o} j_{b14} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\
& + j_{b24}j_{b41}\rho_o j_{b42} + j_{b24}j_{b41} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - \rho_o j_{b41} \right] \\
& - j_{b14}j_{b42}\rho_o j_{b41} + j_{b14}j_{b42} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o j_{b42} \right]
\end{aligned}$$

En rassemblant les derniers termes de la 2^{eme} et la 5^{eme} ligne, et les premiers termes 4^{eme} et de la dernière ligne, on peut factoriser cette expression comme suit :

$$\begin{aligned}
p_2p_1 - p_3 = & -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) + j_{b14}j_{b41} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(-\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \rho_o j_{b41} \right) \\
& + \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} j_{b24} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\
& + \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \frac{1}{\rho_o} j_{b24} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - \rho_o j_{b41} \right] \\
& + \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \frac{1}{\rho_o} j_{b14} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o j_{b42} \right] \\
& - \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \frac{1}{\rho_o} j_{b14} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right] \\
& + j_{b24}j_{b41} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - \rho_o j_{b41} \right] \\
& + j_{b14}j_{b42} \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o j_{b42} \right] \\
& + j_{b14}j_{b41} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) - \rho_o j_{b42} \right) + j_{b24}j_{b42} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \rho_o j_{b41} \right)
\end{aligned}$$

Puis, après simplifications des termes de la première à la dernière ligne et une factorisation supplémentaire, on obtient :

$$\begin{aligned}
p_2p_1 - p_3 = & -j_{b11}j_{b22}(j_{b11} + j_{b22}) \\
& + \left[j_{b14}j_{b42} - j_{b14} \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \right] \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o j_{b42} \right] \\
& + \left[j_{b24}j_{b41} + j_{b24} \frac{1}{\rho_o} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \right] \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) - \rho_o j_{b41} \right] \\
& + \left[-j_{b14} \frac{1}{\rho_o} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + j_{b24} \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \right] \left[-2\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + \frac{1}{\rho_o} (j_{b24} - j_{b14}) + \rho_o (j_{b42} - j_{b41}) \right]
\end{aligned}$$

Finalement, à l'aide de (A.7a), on obtient :

$$\begin{aligned}
p_2 p_1 - p_3 &= -j_{b11} j_{b22} (j_{b11} + j_{b22}) \\
&+ j_{b14} \left(j_{b42} - \frac{1}{\rho_o} \left(\frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + \mathcal{X}(\theta_n) \right) \right) \left(-2 \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) + j_{b42} \rho_o + j_{b44} \right) \\
&+ j_{b24} \left(j_{b41} + \frac{1}{\rho_o} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} \right) \left(-2 \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} - \mathcal{X}(\theta_n) - j_{b41} \rho_o + j_{b44} \right) \\
&+ \left(j_{b44} \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{pn}} + j_{b24} \frac{\mathcal{X}(\theta_n)}{\rho_o} \right) (j_{b11} + j_{b22} + j_{b44})
\end{aligned}$$

Ceci achève la démonstration de (A.6).

Annexe B

Estimation des paramètres des modèles de réacteurs

Les modèles synthétisés proviennent de processus de réduction importants. L'aboutissement de cette modélisation peut conduire à des paramètres nouveaux dont le sens physique n'est pas direct et surtout qui ne sont pas mesurés. Avant toute exploitation de ces modèles il est donc nécessaire de les recalibrer, avec un choix optimal de ces paramètres inconnus, à partir des données fournisseurs ou des valeurs données dans la littérature existante à ce propos.

Chaque modèle réduit est associé à des conditions de fonctionnement et des mesures qui lui sont propres. Le travail d'identification porte donc sur la calibration des variables cinétiques du modèle de réacteur à vieillissement fixé grâce aux mesures obtenues par les baies d'analyse. Les températures sont mesurées et les cinétiques chimiques sont identifiées sur des données standards (cycles normalisés ou essais stabilisés) ou sur des données de laboratoire.

L'objectif de cette procédure d'identification va être de trouver le vecteur de paramètres cinétiques minimisant l'écart σ entre un vecteur de sorties du modèle de réacteur \mathcal{S}^{out} et les mesures des sorties disponibles associées et regroupées dans \mathcal{S}^{mes} (fournies par les différents capteurs et/ou la baie d'analyse), en balayant les valeurs des différentes entrées du système (correspondant aux conditions d'entrées des cycles ou données disponibles). Le sens physique des différents paramètres à calibrer est pris en compte, dans cette stratégie, sous forme de contraintes sur chacun des éléments à optimiser. Soit alors \mathbf{p} le vecteur de calibration contenant les différents paramètres cinétiques du modèle à calibrer, p_{\min} et p_{\max} sont les contraintes sur les valeurs admissibles de \mathbf{p} . Le processus d'identification consiste à la résolution du problème de minimisation sous contraintes suivant :

$$\begin{cases} \min_{\mathbf{p}} \sigma^2(\mathbf{p}) = \min_{\mathbf{p}} \int_0^T (\mathcal{S}^{mes}(t) - \mathcal{S}^{out}(\mathbf{p}, t))^2 dt \\ p_{\min} \leq \mathbf{p} \leq p_{\max} \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

où T représente la durée de la séquence d'identification.

La résolution de ce problème d'optimisation est réalisé à l'aide d'outils ingénierie numériques classiques.

Annexe C

Note sur les observateurs adaptatifs

C.1 Observateur adaptatif pour les systèmes linéaires

C.1.1 De l'observateur à l'observateur adaptatif

Soit un système linéaire non-invariant multi-entrées multi-sorties(MIMO) avec des paramètres inconnus linéaires :

$$\dot{x}(t) = A(t)x(t) + B(t)u(t) + \Psi(t)\theta + w(t) \quad (\text{C.9})$$

$$y(t) = C(t)x(t) + v(t) \quad (\text{C.10})$$

où :

- $u(t), y(t)$: entrées et sorties (variables connues ou mesurées)
- θ : vecteur de paramètres
- $A(t), B(t), C(t), \Psi(t)$: matrices connues non-invariantes
- $w(t), v(t)$: bruits

Afin de nous concentrer sur les points essentiels, omettons le terme $B(t)u(t)$ qui ne constitue pas une difficulté supplémentaire dans la construction d'un observateur, et les bruits $w(t)$ et $v(t)$ que nous considérerons plus tard. Afin d'alléger l'écriture, on omettra également de rappeler la dépendance en temps des variables.

On a finalement le système suivant :

$$\dot{x} = Ax + \Psi\theta \quad (\text{C.11})$$

$$y = Cx \quad (\text{C.12})$$

Pour θ connu, un observateur de Luenberger ou un filtre de Kalman s'écrit :

$$\dot{\hat{x}} = A\hat{x} + \Psi\theta + K(y - C\hat{x}) \quad (\text{C.13})$$

Si θ n'est pas connu, il faut remplacer θ par $\hat{\theta}$, ce qui nécessite un terme correctif ω dans la nouvelle expression de l'observateur :

$$\dot{\hat{x}} = A\hat{x} + \Psi\hat{\theta} + K(y - C\hat{x}) + \omega \quad (\text{C.14})$$

$$\dot{\hat{\theta}} = \xi \quad (\text{C.15})$$

On définit :

$$\tilde{x} = x - \hat{x} \quad (\text{C.16})$$

$$\tilde{\theta} = \theta - \hat{\theta} \quad (\text{C.17})$$

alors

$$\dot{\tilde{x}} = [A - KC]\tilde{x} + \Psi\tilde{\theta} - \omega \quad (\text{C.18})$$

On définit la combinaison linéaire des erreurs d'estimation :

$$\eta = \tilde{x} - \Upsilon\tilde{\theta} \quad (\text{C.19})$$

pour une matrice Υ à déterminer.

On a alors,

$$\dot{\eta} = [A - KC]\eta + \{[A - KC]\Upsilon + \Psi - \dot{\Upsilon}\}\tilde{\theta} + \omega - \Upsilon\dot{\hat{\theta}} \quad (\text{C.20})$$

Les deux variables ω et Υ doivent être choisies pour simplifier l'équation de l'erreur. Un choix évident est :

$$\dot{\Upsilon} = [A - KC]\Upsilon + \Psi \quad (\text{C.21})$$

$$\omega = \Upsilon\dot{\hat{\theta}} \quad (\text{C.22})$$

pour lequel on obtient :

$$\dot{\eta} = [A - KC]\eta \quad (\text{C.23})$$

C.1.2 Analyse de l'erreur d'estimation

Si K a été synthétisé tel que $[A - KC]$ soit stable, alors $\eta \rightarrow 0$ quand $t \rightarrow \infty$:

$$\eta = \tilde{x} - \Upsilon\tilde{\theta} \rightarrow 0 \quad (\text{C.24})$$

On a donc montré qu'une combinaison linéaire des deux erreurs tend vers zéro, mais cela n'est pas suffisant pour assurer la convergence des deux erreurs. Pour aller plus loin dans l'analyse, l'équation d'estimation du paramètre θ doit être explicitée.

Une équation classique d'estimation linéaire en erreur de sortie est de la forme :

$$\dot{\hat{\theta}} = M(y - C\hat{x}) \quad (\text{C.25})$$

où la matrice M reste à être choisie.

or,

$$\dot{\hat{\theta}} = \frac{d}{dt}(\theta - \hat{\theta}) \quad (\text{C.26})$$

$$= -\dot{\hat{\theta}} \quad (\text{C.27})$$

$$= -M(y - C\hat{x}) \quad (\text{C.28})$$

$$= -MC\tilde{x} \quad (\text{C.29})$$

finalement

$$\dot{\hat{\theta}} = -MC(\Upsilon\tilde{\theta} + \eta) \quad (\text{C.30})$$

On a déjà montré que $\eta \rightarrow 0$, il faut maintenant choisir M tel que $\dot{\hat{\theta}} = -MC\Upsilon\tilde{\theta}$ soit stable. Un choix simple est $M = \Gamma\Upsilon^T C^T$.

Avec la matrice Γ définie positive telle que $\dot{\hat{\theta}} = -\Gamma\Upsilon^T C^T C\Upsilon\tilde{\theta}$ soit stable.

C.1.3 Formulation de l'observateur adaptatif et propriétés

Pour le système :

$$\dot{x}(t) = A(t)x(t) + \Psi(t)\theta \quad (\text{C.31})$$

$$y(t) = C(t)x(t) \quad (\text{C.32})$$

L'observateur adaptatif s'écrit :

$$\dot{\Upsilon} = [A - KC]\Upsilon + \Psi \quad (\text{C.33})$$

$$\dot{\hat{x}} = A\hat{x} + \Psi\hat{\theta} + K(y - C\hat{x}) + \Upsilon\dot{\hat{\theta}} \quad (\text{C.34})$$

$$\dot{\hat{\theta}} = \Gamma\Upsilon^T C^T (y - C\hat{x}) \quad (\text{C.35})$$

où Γ est une matrice définie positive.

On peut aussi utiliser un gain variant dans le temps via l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\Gamma} = -\Gamma\Upsilon^T C^T C \Upsilon + \lambda\Gamma \quad (\text{C.36})$$

où λ est appelé le facteur d'oubli.

Théorème de convergence

Si K est synthétisé tel que $[A - KC]$ soit exponentiellement stable (typiquement, calculé en résolvant l'équation de Riccati quand le couple (A, C) est uniformément observable), et si Ψ est excité de façon persistante, i.e., il existe les constantes positives α et T telles que

$$\int_t^{t+T} \Upsilon^T(\tau) C^T(\tau) C(\tau) \Upsilon(\tau) d\tau \geq \alpha I \quad (\text{C.37})$$

reste vrai pour tout t , alors les erreurs d'estimation de l'état et du paramètre convergent vers zéro exponentiellement.

Enfin, reconsidérons le système avec les bruits w et v :

$$\dot{x} = Ax + Bu + \Psi\theta + w \quad (\text{C.38})$$

$$y = Cx + v \quad (\text{C.39})$$

Si les bruits w et v sont bornés, alors l'observateur adaptatif proposé précédemment fournit des estimations de l'état et du paramètre avec une erreur bornée. Et si de plus, les bruits sont centrés, alors les estimations de l'état et du paramètre convergent vers zéro en moyenne.

C.2 Extension de l'observateur adaptatif aux systèmes non-linéaires

On peut étendre la formule de l'observateur adaptatif aux systèmes non-linéaires.

Soit le système :

$$\dot{x}(t) = f(x(t), u(t), \theta) + w(t) \quad (\text{C.40})$$

$$y(t) = h(x(t), u(t), \theta) + v(t) \quad (\text{C.41})$$

avec

- $u(t), y(t)$: entrées et sorties (variables connues ou mesurées)
- θ : vecteur de paramètres
- $w(t), v(t)$: bruits

Soit l'observateur pour θ connu :

$$\dot{\hat{x}} = g(\hat{x}, u, y, \theta) \quad (\text{C.42})$$

L'observateur adaptatif s'écrit alors dans le cas général :

$$\dot{\Upsilon} = G\Upsilon + N \quad (\text{C.43})$$

$$\dot{\hat{x}} = g(\hat{x}, u, y, \hat{\theta}) + \Upsilon\hat{\theta} \quad (\text{C.44})$$

$$\dot{\hat{\theta}} = \Gamma(H\Upsilon + L)^T(y - h(\hat{x}, u, \hat{\theta})) \quad (\text{C.45})$$

$$\dot{\Gamma} = -\Gamma(H\Upsilon + L)^T(H\Upsilon + L)\Gamma + \lambda\Gamma \quad (\text{C.46})$$

avec :

$$G = \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{\hat{x}, \hat{\theta}}, \quad H = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{\hat{x}, \hat{\theta}}, \quad N = \left. \frac{\partial g}{\partial \theta} \right|_{\hat{x}, \hat{\theta}}, \quad L = \left. \frac{\partial h}{\partial \theta} \right|_{\hat{x}, \hat{\theta}} \quad (\text{C.47})$$

Annexe D

Publications

“Control-oriented modeling of a LNT-SCR after-treatment architecture”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel SORINE, SAE International Journal of Engines, Juin 2011, pp.1764-1775.

“Reduced-Order models for a LNT-SCR Diesel After-treatment Architecture with NO/NO₂ Differentiation”, David MARIE-LUCE, Pierre-Alexandre BLIMAN, Damiano DI-PENTA, Michel SORINE, 16th IFAC Symposium on System Identification, Brussels Belgium july 11-13 2012.

Control-Oriented Modeling of a LNT-SCR Diesel After-Treatment Architecture

2011-01-1307

Published
04/12/2011

David Marie-Luce and Damiano Di-penta
Renault

Pierre-Alexandre Bliman and Michel Sorine
INRIA

Copyright © 2011 SAE International

doi:10.4271/2011-01-1307

ABSTRACT

Lean NO_x trap (LNT) and Selective Catalytic Reduction catalysts (SCR) are two leading candidates for Diesel NO_x after-treatment. Each technology exhibits good properties to reduce efficiently Diesel NO_x emissions in order to match the forthcoming EURO 6 standards.

NO_x reduction in LNT is made through a two-step process. In normal (lean) mode, Diesel engine exhausts NO_x is stored into the NO_x trap; then when necessary the engine runs rich during limited time to treat the stored NO_x. This operating mode has the benefit of using onboard fuel as NO_x reducer. But NO_x trap solution is restrained by limited active temperature windows. On the other hand, NH₃-SCR catalysts operate in a wider range of temperature and do not contain precious metals. However, NH₃-SCR systems traditionally use urea-water solution as reducing agent, requiring thus additional infrastructure to supply the vehicles with enough reducer. These pros and cons are quite restrictive in classical LNT or NH₃-SCR architecture.

The present paper presents an after-treatment architecture combining a NO_x trap and a passive NH₃-SCR. Synergy of the two systems is possible if the SCR takes advantage of the LNT ability to produce Ammonia (NH₃). Indeed, during the rich phases (purges), small amounts of Ammonia are formed as by-product, which can be used in the downstream catalyst as the NO_x reducing agent.

A major difficulty to operate the proposed architecture is the real-time management of the NO_x purge: for future control

and diagnosis applications, it is crucial to have accurate but low-complexity models. A complete reduced model of the physicochemical phenomena involved is proposed in the present paper. Based on simplified chemical assumptions and time scale separation, the latter is suitable for on-board diagnostics and model-based control. Validation has been achieved through extensive experiments.

INTRODUCTION

After-treatment systems using various catalyst systems have been used in vehicles to convert carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides produced during engine operations into non-polluting gases, namely, water, nitrogen and carbon dioxide. Because of the stricter fuel economy and emissions standards (Figure 1), it becomes increasingly desirable to work under lean condition, in spite of a growing difficulty to treat the NO_x. Moreover, automotive technologies are tremendously changing, becoming more restrictive. Thus, NO_x reduction in a wide range of conditions is becoming a true challenge.

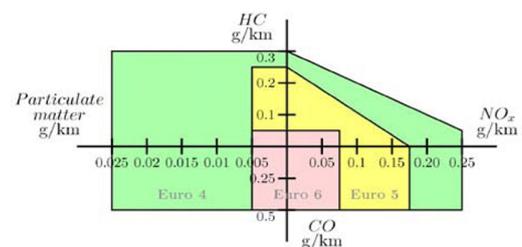


Figure 1. Evolution of the Euro standards for Diesel engine vehicles

LNT and SCR catalyst have proven to be the technologies the more competitive concerning NO_x control in diesel exhaust emissions. There is a large amount of papers on chemical principles and experimental studies of hybrid catalytic systems composed of LNT and SCR (see for example [1],[2],[3],[4]). Fewer papers are on modeling and unfortunately, the available models are either incomplete or too complex for control applications.

In the LNT-SCR architecture of this study, formation of ammonia during the rich phases is considered. The ammonia formed is used over the downstream SCR catalyst to further reduce the NO_x emissions through the selective reduction property. The LNT-SCR architecture improves the performance over traditional LNT systems with a good NO_x and NH₃ control. Indeed this strategy permits to reduce both NO_x and NH₃ at the same time. Furthermore, potential cost reduction can be obtained by elimination of the onboard urea storage and delivery system or reduction of the size of the LNT which contains precious metals. The SCR also serves as a smell filter for the H₂S emissions during regeneration periods, avoiding the need for H₂S trap.

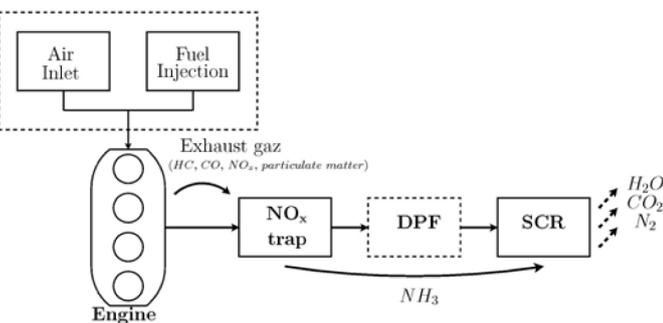


Figure 2. Principle of a combined exhaust gas after-treatment system consisting of NO_x storage reduction catalyst (LNT) and selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ (SCR)

This paper describes, in a first part, a NO_x after-treatment system (Figure 2) for diesel engines including (from upstream to downstream): a lean NO_x trap, a Diesel Particulate Filter (DPF) to treat the particulate matter, and a SCR catalyst. In the following, the passive regeneration of the DPF ([5], [6]) is neglected. Moreover, the temperature of the inlet and outlet gas of each catalyst being measured, it is possible to take into account the thermal capacitance induced by the DPF is taken in account through the kinetic terms of the SCR, obtained from calibration. Another solution would be to give a simplified thermal model representing this effect of the DPF. So, in our modeling, only the LNT-SCR architecture as the two after-treatment subsystems in series is considered (see Figure 3).

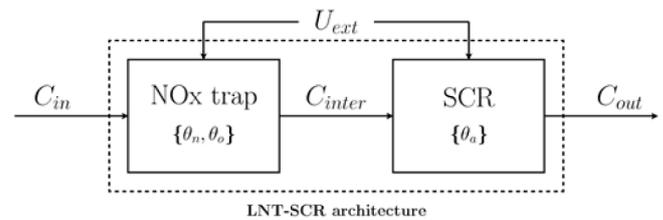


Figure 3. Scheme of the studied architecture. The subscripts “in”, “inter” and “out” refers respectively to the LNT catalyst input, the LNT output/SCR input and the SCR output; U_{ext} corresponds to the exogenous inputs, namely the inlet gas temperature and the exhaust speed.

Models of LNT and SCR have been developed independently, based on global reaction kinetics. Focus is put on model reduction for the whole system, one of the valuable features of this study. Model reduction is a need for real-time automotive applications in order to reduce the computational burden. The reduction process proposed here consists in time scale separation between the dynamics of the various state components, and use of Perturbation theory. Finally, the main model proposed herein is a system of two coupled scalar ODEs, see (32).

The model was calibrated according to experimental data obtained with catalyst samples, and validated on a standard driving cycle data, namely, the New European Driving Cycle (NEDC).

In a last stage, a single LNT model and our LNT-SCR model have been simulated separately on an ARTEMIS cycle (Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems) to evaluate qualitatively the gain of the architecture as far as NO_x reduction is concerned and highlight the interest of such a combination, comparatively to classical LNT architectures. The model (32) is able to reproduce with quite good accuracy the experimental behavior.

OPERATION OF A NO_x TRAP

Many studies have been completed to identify and model chemical mechanisms and kinetics of NO_x trap catalysts during both lean and rich operation ([7], [8], [9]). However, until now, most of the mechanisms described do not include the formation of ammonia during rich phases. Recently, ammonia formation in Lean NO_x trap catalyst has gained more attention ([10], [11], [12]).

In the context of the present paper, a simplified description of the NO_x trap will be considered. The NO_x trap is essentially a three-way catalyst with additive metals to increase its capacity to store NO_x under lean conditions. The range of temperature wherein LNT is able to provide good NO_x

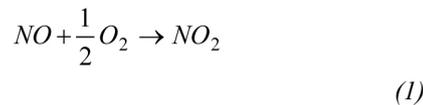
control, known as the “temperature window”, depends on many parameters but is generally situated between 250°C and 450°C. So, in spite of a good efficiency at this range of temperature, it is difficult to maintain high NOx conversion below 250°C and particularly with aged catalyst.

Lean NOx trap need to be operated in two operation conditions: *storage* and *regeneration*, which is now presented.

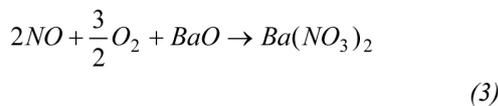
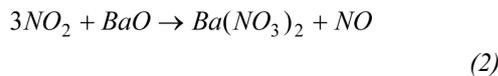
STORAGE

During the lean (or loading) mode, NOx is stored on the catalyst in form of nitrate through a two-step process. Firstly, NO is oxidized on Pt sites to form NO₂ and then adsorbed on metal (Barium) oxide sites. The mechanism is described by the following equations:

Oxidation of NO to NO₂

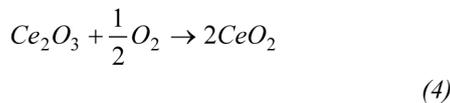


NO and NO₂ Storage During the Lean Time



Adding of Cerium Oxides onto the catalyst gives the catalyst the ability to store Oxygen, and this is taken into account in this process:

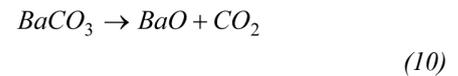
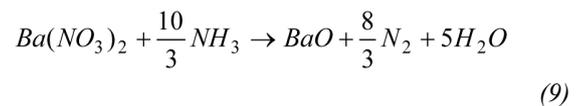
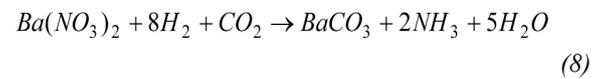
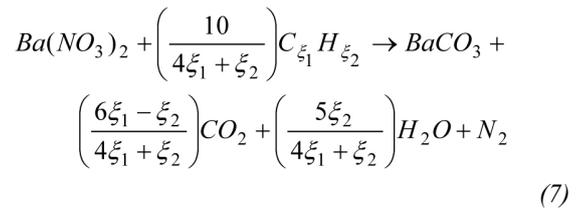
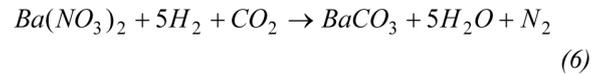
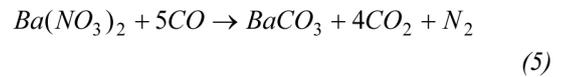
Oxygen Storage



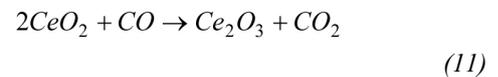
REGENERATION

During the rich (or regeneration) mode, the Air Fuel Ratio (AFR) is driven rich to achieve reducing conditions (introduction of HC, CO and H₂). The stored NOx and Oxygen are treated by the reducing species according to the following reactions:

Decomposition of the Stored NOx During Rich Time with the Reducer



Oxygen Reduction



The focus of this study is that we take in consideration the formation of small amount of ammonia as byproducts during the regeneration mode (equation (8)). The so-called NH₃ slip efficiently supplies the downstream SCR to further reduce the stock of NOx. Ammonia formation only takes place at the end of long rich periods, when most of the NOx has been reduced to N₂ or desorbed. This points out two interesting features about ammonia during the regeneration period: Ammonia formation is delayed compared to the NOx desorption and has a characteristic shape during rich period, which will be discussed in more detail later. This phenomenon was also reported in [17] and [18].

Figure 4 gives an illustration of the previous mechanisms:

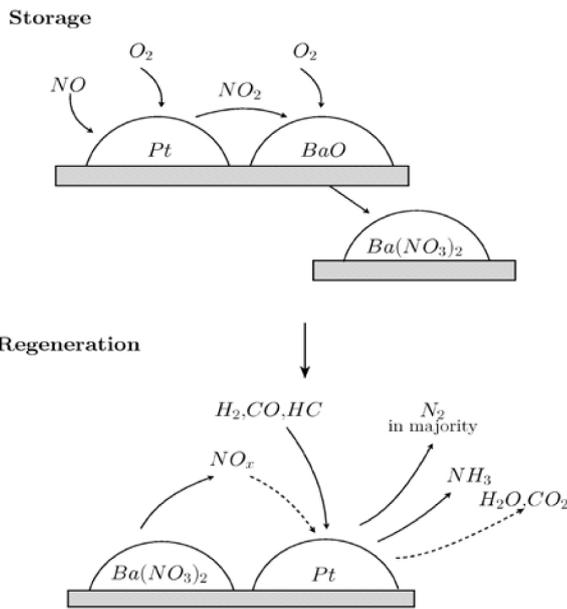


Figure 4. Operation of a NOx trap

During the purges, high temperatures result in the release of some SO₂ but also large quantities of H₂S. Though it is not a regulated pollutant, it is a source of consumer dissatisfaction and must be diminished, and in fact eliminated. This requires an additional catalyst that is not considered in this work. This point will be discussed further in the sequel.

OPERATION OF A SCR

The Selective catalytic Reduction with urea as the reducing agent, has become an efficient technology for NO_x emission reduction of diesel heavy-duty vehicles and has allowed many others to meet European standards ([13], [14]).

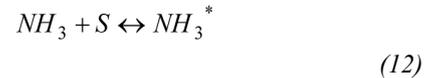
In standard configuration, the NH₃-SCR technology needs an additional reducing agent (ammonia) along with a dosing system to meter the desired amount of reductant. Ammonia is generated from urea solution injected in a controlled way in the exhaust line. Ammonia then reacts selectively with NO_x under lean conditions, giving mostly N₂ as a final product. The ability of SCR catalysts to reduce NO_x even below 200°C makes them particularly suitable for NO_x control on diesel engines. Although not limited by the legislation yet, ammonia emissions are undesirable, notably because of their toxicity. Therefore, the ability of the SCR catalyst to store NH₃ could help prevent NH₃ slip from upstream LNT catalyst and limit its emission.

Automotive applications led to a fundamental investigation of SCR reaction mechanisms ([15]). The three main SCR reactions used in the model are shown from equations (14), (15), (16). NH₃ adsorption (denoted by *) and desorption on a

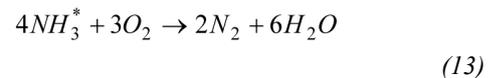
free active site denoted *S* (equation (12)) have been included, as well as oxidation of NH₃, only into N₂ (equation (13)).

AMMONIA STORAGE

Adsorption/Desorption Process



Oxidation Process



SELECTIVE REDUCTION PRINCIPLE

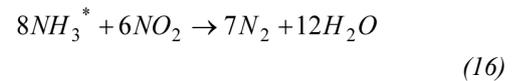
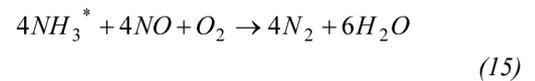
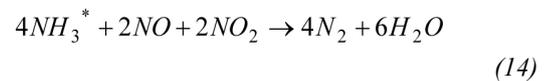


Figure 5 illustrates this principle:



Figure 5. Principle of the Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃

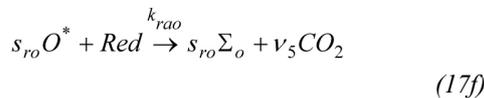
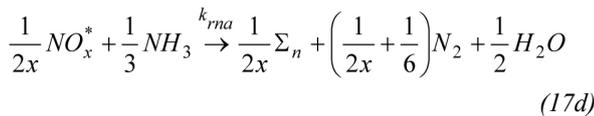
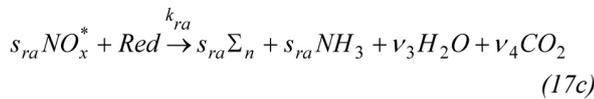
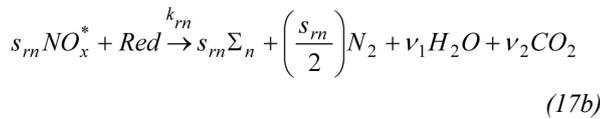
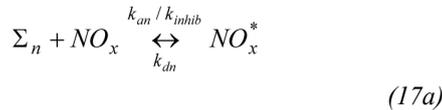
AFTER-TREATMENT MODELING

In this part, the principle of modeling respectively for a LNT and a SCR catalyst is described. All models are 0D and developed using a Matlab/Simulink platform. The different steps of simplification of the LNT and SCR models for on-line control application are detailed. Being further reduced, the LNT model is more detailed than the SCR, which corresponds to classical model for control application (without taking in account NO/NO₂ ratio). Firstly, the physicochemical laws governing the main phenomena are provided. Then, under few assumptions and mathematical technique, this leads to ODE-based models. They are next submitted to reduction, identified and validated.

PHYSICAL AND CHEMICAL PHENOMENA

Lean NOx Trap Chemical Reactions

A simplified chemical scheme composed of reactions representing NOx and Oxygen storage and reduction with production of ammonia is considered:



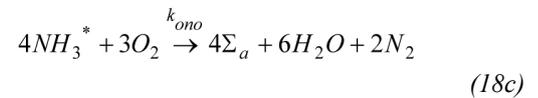
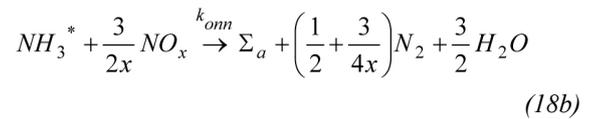
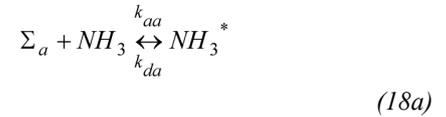
Where :

- NO_x corresponds to NO and/or NO₂
- Σ_n, Σ_o denotes respectively free NO_x and O_2 adsorption sites
- NO_x^*, O^* denotes respectively occupied NO_x and O_2 adsorption sites
- Red is a fictive species referring to the equivalent reducer throughout this paper (HC, CO, H_2)

In summary, reactions (17a) represent the storage process (cf. (1), (2), (3)) and reactions (17b), (17c), (17d) refer to the regeneration process with ammonia production (cf. (5), (6), (7), (8), (9), (10)). The oxygen storage/reduction process is represented by equations (17e) and (17f) (cf. (4) and (11)).

SCR Chemical Mechanism

Under the previous assumptions, the following chemical scheme is proposed for the SCR



Where :

- NH_3^* denotes an occupied NH_3 adsorption site
- Σ_a denotes a free NH_3 adsorption site

The authors are aware of the fact that equations (14), (15), (16) do not have the same kinetics but, to be suitable for control application, a single equation representative of the NOx reduction is sufficient, namely (18b). In summary, reactions (18a) represents the storage and desorption process and equation (18c) oxidation of NH₃ into N₂.

Assumptions

- The studied catalysts are considered as CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) and isothermal reactors.
- The rates of reaction of species are expressed following the kinetic laws:

$$r_i = k_i \prod_j C_j^{\beta_{i,j}} \quad (19)$$

Where the $\beta_{i,j}$ are reaction orders, which will be determined by means of optimization or fixed according to the existing literature. It is assumed that the kinetic coefficients k_i follow the Arrhenius law:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (20)$$

The list of indexes introduced in (19), (20) is the following (all the notations are defined at the end of the article):

$$i \in \{an, inhib, dn, rn, ra, rna, ao, rao, aa, da, onn, ono\}$$

Remark : The first assumption is useful for the development of our simplified model, in order to pass from a 1D to a 0D problem. Following a popular approach in chemical engineering, if more precision is needed for this input-output model, the orthogonal collocation method can be used to build a multi-tank model without using too many inner discretization points.

Kinetics

The rates of reaction of species in the two subsystems are defined hereafter:

$$\begin{aligned} r_{an} &= \frac{k_{an}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{an}}}{1+k_{inhib}\theta_n} C_{nox}^{inter} \\ r_{dn} &= k_{dn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{dn}} \\ r_{rn} &= k_{rn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}} C_{red}^{inter} \\ r_{ra} &= k_{ra}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} C_{red}^{inter} \\ r_{rna} &= k_{rna}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rna}} C_a^{inter} \\ r_{ao} &= k_{ao}(\rho_o(1-\theta_o))^{\beta_{ao}} C_o^{inter} \\ r_{rao} &= k_{rao}(\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}} C_{red}^{inter} \\ r_{aa} &= k_{aa}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}} C_a^{inter} \\ r_{da} &= k_{da}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}} \\ r_{onn} &= k_{onn}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{onn}} C_{nox}^{out} \\ r_{ono} &= k_{ono}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{ono}} \end{aligned}$$

GLOBAL DYNAMIC MODEL

Model Expression

From the equation sets (17) and (18), using the conservation equations, one may write the rate of change for each species in the NOx trap and then the SCR. Thus, for the LNT the following equations are considered:

$$\frac{dC_{nox}^{inter}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{pn}} (C_{nox}^{in} - C_{nox}^{inter}) - r_{an} + r_{dn} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{red}^{inter}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{pn}} (C_{red}^{in} - C_{red}^{inter}) - r_{rn} - r_{ra} - r_{rao} \quad (22)$$

$$\frac{dC_a^{inter}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{pn}} (C_a^{in} - C_a^{inter}) + s_{ra}r_{ra} - r_{rna} \quad (23)$$

$$\frac{dC_o^{inter}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{pn}} (C_o^{in} - C_o^{inter}) - r_{ao} \quad (24)$$

$$\rho_n \frac{d\theta_n}{dt} = r_{an} - r_{dn} - s_{rn}r_{rn} - s_{ra}r_{ra} - r_{rna} \quad (25)$$

$$\rho_o \frac{d\theta_o}{dt} = r_{ao} - s_{ro}r_{rao} \quad (26)$$

And for the SCR:

$$\frac{dC_{nox}^{out}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{scr}} (C_{nox}^{inter} - C_{nox}^{out}) - s_{onn}r_{onn} \quad (27)$$

$$\frac{dC_a^{out}}{dt} = \frac{v_{ech}}{L_{scr}} (C_a^{inter} - C_a^{out}) - r_{aa} + r_{da} \quad (28)$$

$$\rho_a \frac{d\theta_a}{dt} = r_{aa} - r_{da} - r_{onn} - r_{ono} \quad (29)$$

Hypothesis on Oxygen Formation

It is assumed that on average, the inlet and outlet concentration of oxygen are equal:

$$C_o^{inter} = C_o^{out}$$

Time-Scale Reduction

A first reduction of the model is possible considering that the dynamics of C_{nox} , C_{red} , C_a , are fast, compared to the dynamics of θ_i .

In chemical engineering, this assumption is called “non-accumulation of gaseous species”. The use of this assumption implies the quasi-static condition obtained when equating to zero the right hand sides of (21), (22), (23), (24) and (27)-(28).

The resolution of the previous system coupled with the different assumptions yields the following expressions of the LNT outputs :

$$\begin{cases} C_{nox}^{inter} = \frac{(1+k_{inhib}\theta_n)(v_{ech}C_{nox}^{in} + k_{dn}L_{pn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{dn}})}{v_{ech}(1+k_{inhib}\theta_n) + k_{an}L_{pn}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{an}}} \\ C_{red}^{inter} = \frac{v_{ech}C_{red}^{in}}{v_{ech} + \chi(\theta_n) + k_{rao}L_{pn}(\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}}} \\ C_a^{inter} = \frac{s_{ra}k_{ra}L_{pn}C_{red}^{inter}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}}}{v_{ech} + k_{rna}L_{pn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rna}}} \end{cases} \quad (30)$$

where by definition $\chi(\theta_n) = k_{rn}\theta_n^{\beta_{rn}} + k_{ra}\theta_n^{\beta_{ra}}$. The resulting output equations of the SCR are the following :

$$\begin{cases} C_{nox}^{out} = \frac{v_{ech}C_{nox}^{inter}}{v_{ech} + k_{onn}s_{onn}L_{scr}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{onn}}} \\ C_a^{out} = \frac{v_{ech}C_a^{inter} + k_{da}L_{scr}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}}}{v_{ech} + k_{aa}L_{scr}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}}} \end{cases} \quad (31)$$

Ceria is a key component for the treatment of the exhaust emission, as it acts as an oxygen buffer, releasing oxygen for CO and hydrocarbons in rich environment and storing oxygen from O₂ and NO in lean environment. Its ability to react fast with oxygen ([20]) makes the state parameter θ_o dynamically faster than θ_n and θ_a . This could lead to numerical conditioning issues and increase the difficulty to synthesize future control laws. In order to avoid these problems of numerical integration, it is proposed in this part to simplify and justify a more useful expression of θ_o .

Perturbation theory implies that $r_{ao} - s_{ro} r_{rao} = 0$. From (26) one obtains :

$$\frac{k_{ao}}{\rho_o} C_o^{in} (\rho_o(1-\theta_o))^{\beta_{ao}} - \frac{s_{ro}}{\rho_o} k_{rao} C_{red}^{inter} (\rho_o\theta_o)^{\beta_{rao}} = 0$$

According to the related literature [9], [10], it is imposed that $\beta_{ao} = \beta_{rao} = 1$, in such a way that

$$k_{ao}C_o^{in}(1-\theta_o) - s_{ro}k_{rao} \frac{v_{ech}C_{red}^{in}\theta_o}{v_{ech} + \chi(\theta_n) + k_{rao}\rho_o\theta_o} = 0$$

This implies that the oxygen coverage fraction θ_o can be eliminated and replaced by the unique positive solution $\theta_{o,sol}^+$ of the following algebraic equation :

$$k_{ao}C_o^{in}(1-\theta_o)(v_{ech} + \chi(\theta_n) + k_{rao}\rho_o\theta_o) - s_{ro}k_{rao}v_{ech}C_{red}^{in}\theta_o = 0$$

From the previous expression, one is thus able to write the new differential algebraic system as follows :

$$\begin{cases} \rho_n\dot{\theta}_n = k_{an} \frac{C_{nox}^{inter}(\rho_n(1-\theta_n))^{\beta_{an}}}{1+k_{inhib}\theta_n} - k_{dn}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{dn}} \\ - s_{rn}k_{rn}C_{red}^{inter}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rn}} - s_{ra}k_{ra}C_{red}^{inter}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{ra}} \\ - k_{rna}C_a^{inter}(\rho_n\theta_n)^{\beta_{rna}} \\ \rho_a\dot{\theta}_a = k_{aa}(\rho_a(1-\theta_a))^{\beta_{aa}}C_a^{out} - k_{da}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{da}} \\ - k_{onn}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{onn}}C_{nox}^{out} - k_{ono}(\rho_a\theta_a)^{\beta_{ono}} \\ \theta_o = \theta_{o,sol}^+ \end{cases} \quad (32)$$

(32) is the final form of the model proposed here. It has been calibrated and validated against experimental data, see the following section. The variable related to the LNT are θ_n and θ_o , the coverage fractions of the NOx and oxygen catalyst sites; while θ_a is the coverage fraction of ammonia catalyst sites in the SCR. The variable θ_o appears as a static output of the model. The concentration variables present in (32) are also static expressions in the state variables (θ_n, θ_a) and the input concentration variables, see (30) and (31): the former ones are responsible for the unilateral coupling between the two catalytic subsystems.

EXPERIMENTAL RESULTS

In this part, the different tests used for the calibration of the models are presented. The two models have been calibrated separately. Each calibration was performed with laboratory data and then validated in real conditions with a standard driving cycle, the New European Driving Cycle (NEDC).

LEAN NOx TRAP CATALYST

Data for Identification

Calibration of the model by laboratory tests on catalyst sample cores of monolith has been tested. Therefore, the challenge of this work was to obtain a reduced but predictive model under real condition tests with the only use of lab test for calibration.

The laboratory bench scale runs are stabilized test under specific composition, temperature (280°C and 350°C). A lambda sensor is at disposal, which provides supplementary information about λ the air fuel ratio (AFR) defined according to the formula given in [19].

For this work the equivalent Fuel-Air Ratio has been used,

related to lambda as follows: $\phi = \frac{1}{\lambda}$. This is the commonly used expression in studies of internal combustion engines.

The advantage of this notation is that ratios greater than one always represent excess of reducing species in the exhaust, and conversely for ratios less than one. The catalyst sample volume used is 0.081. The gas used for these tests are similar to real condition tests, namely CO₂, H₂O, C₃H₆, CO, H₂, O₂, NO_x. For these tests, NO_x and NH₃ measurements are available, so the calibration references would be both the amount of NO_x and NH₃.

Calibration

Method

Referring to the equation set (28), one can notice that the model is a highly nonlinear function of numerous parameters (25 kinetic parameters to adjust). The simultaneous identification of the kinetic parameters turns out to be complex. In order to overcome this difficulty, the reaction orders (β_i) are first fixed according to the related literature [9], [10]. The laboratory test consisted in series of loading periods followed by regeneration periods with the following compositions: CO₂: 10%, H₂O: 8.75%, C₃H₆: 230ppmC-3675ppmC, CO: 890ppm-2.5%, H₂: 250ppm-6900ppm, O₂: 9%-1%, NO_x: 80ppm-0ppm (see figure 6).

Results

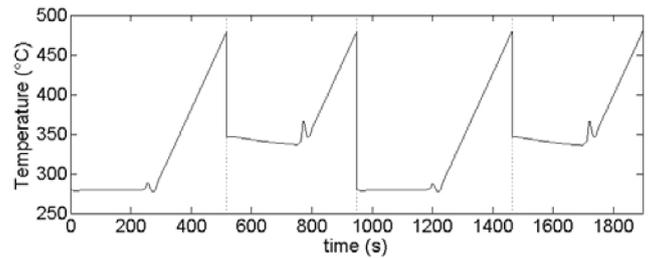
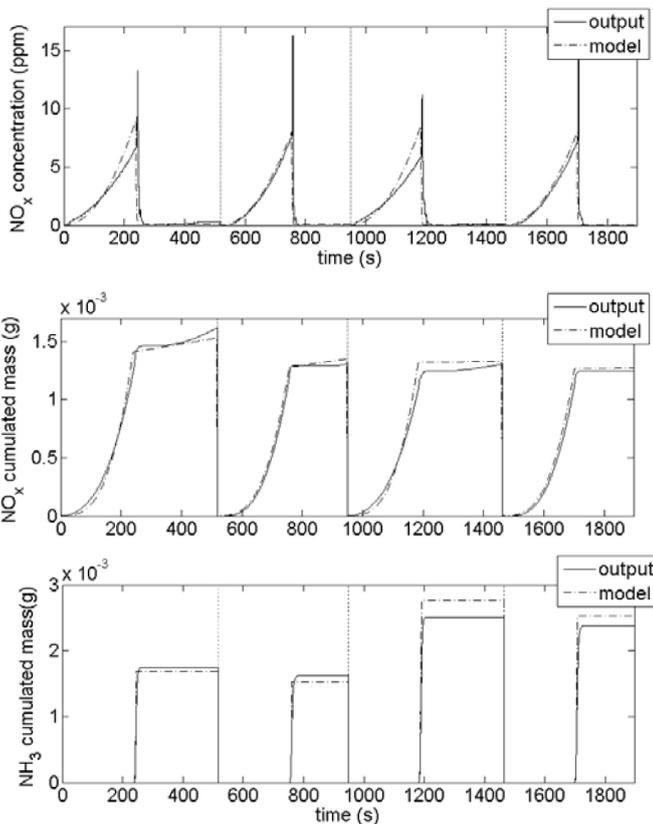


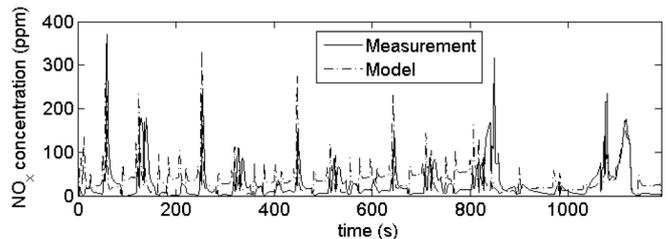
Figure 6. Comparison between experimental and simulated values of NO_x output in lean/rich conditions. The experiment is characterized by the concatenation of four stabilized tests at different temperatures, NO_x and Ammonia concentrations. During the loading/regeneration periods, the space velocity is varying from 44000 to 90000 h⁻¹.

Figure 6 represents the laboratory protocol used for calibration, exhibiting the simulated and experimental values of NO_x. Notice that the model displays quite a good correlation with the experiment. The peaks on the measurement are due to sensor backflow during the change from lean to rich period and do not really affect the calibration.

Validation

The model has been validated with a real condition test made on an engine test bench with a New European Driving Cycle (NEDC) which is the homologation cycle for European vehicles. Both catalysts used in laboratory and in real conditions had the same characteristics and ageing. The catalyst used is the same as the laboratory one, same ageing, with a volume of 1.2l. We have at our disposal measurements of NO_x and NH₃. Moreover, pollutants are analyzed before and after the catalyst.

With satisfying results in laboratory conditions, the important point is to determine whether good model is obtained under real driving conditions. According to Figure 7 a good correlation between the model and the experiment is obtained.



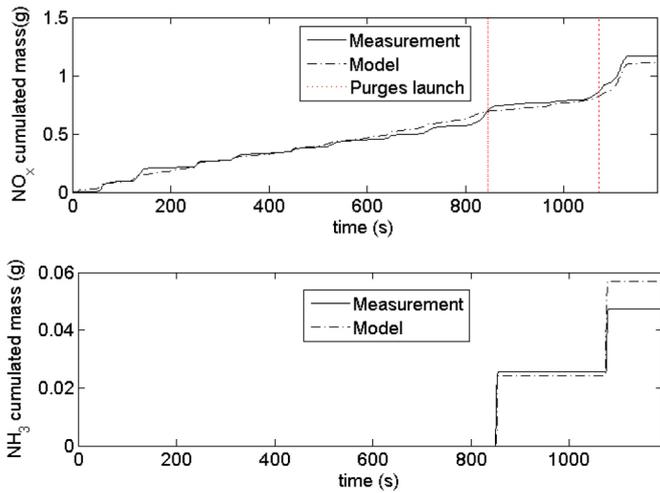


Figure 7. Comparison between experimental and simulated values of NOx output in lean rich conditions for a NEDC experiment, the vertical lines corresponding to the beginning of the purges.

The second satisfying point is the ammonia formation (Figure 8), which corresponds to our expectations. As mentioned before, ammonia formation is effectively observed at the end of the regeneration period, when most of the NOx have been reduced or desorbed. It may be possible to cut off at least part of this ammonia formation by reducing the regeneration time or diminishing the inlet amount of NOx and reducers. All these effects are described in [18]. The model appears as providing good predictions in real driving conditions.

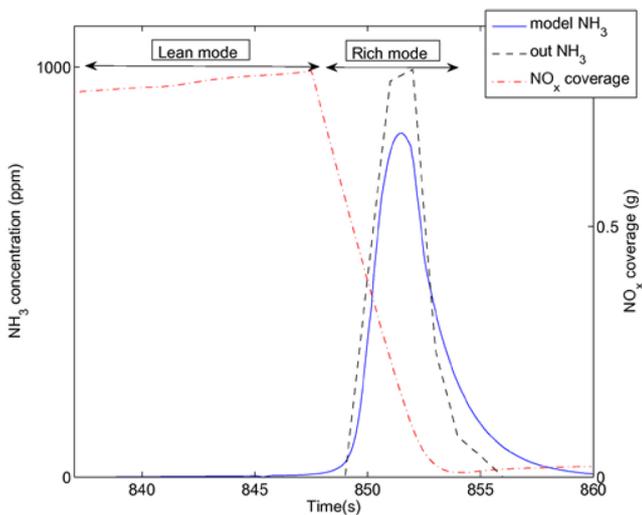


Figure 8. Zoom in on Ammonia formation (characteristic shape) during LNT regeneration.

SCR CATALYST

As done in the previous part, one attempted to calibrate the model with laboratory data from a full monolith. The challenge is the same: to obtain a predictive model under real driving condition, also represented by a NEDC cycle. The catalyst used has a volume of 2.5l. The experiment was performed with data under stabilized conditions. The gas used for this tests are similar to real condition tests. For these tests, the calibration targets are both NOx and NH₃.

Calibration

Method

The calibration of the SCR catalyst requires less parameter than the LNT. Therefore, one has been able to define one vector of the kinetic parameters to be identified. Similarly to the LNT calibration, the results of A. Joshi *et al* ([15]), which are the basics of this work on SCR modeling, have been taken as starting point.

Results

Figure 9 compares measured and calculated NOx concentration. Notice that the model displays quite a good correlation with the experiments.

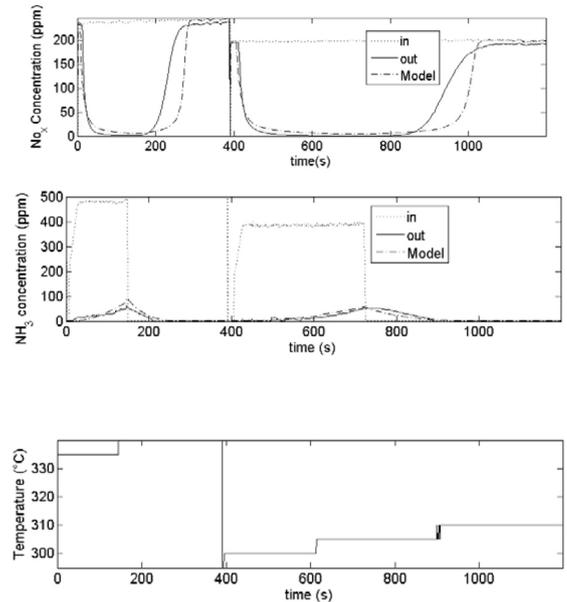


Figure 9. Comparison between experimental and simulated values of NOx and ammonia output in laboratory conditions. The test is composed of the concatenation of two stabilized tests at different temperatures, NOx and ammonia inlet concentrations. The inlet gaz compositions are respectively the following: NOx : 240-198ppm, NH3 : 480-385 ppm and the space velocity are respectively 67000h⁻¹ and 47000 h⁻¹.

Validation

The model has been validated with a NEDC driving cycle. The catalyst used was the same as the laboratory (2.5l with same ageing). The comparison between the measured and the simulated output shows that the model fits quite well the experiments. Figure 10 provides the corresponding results.

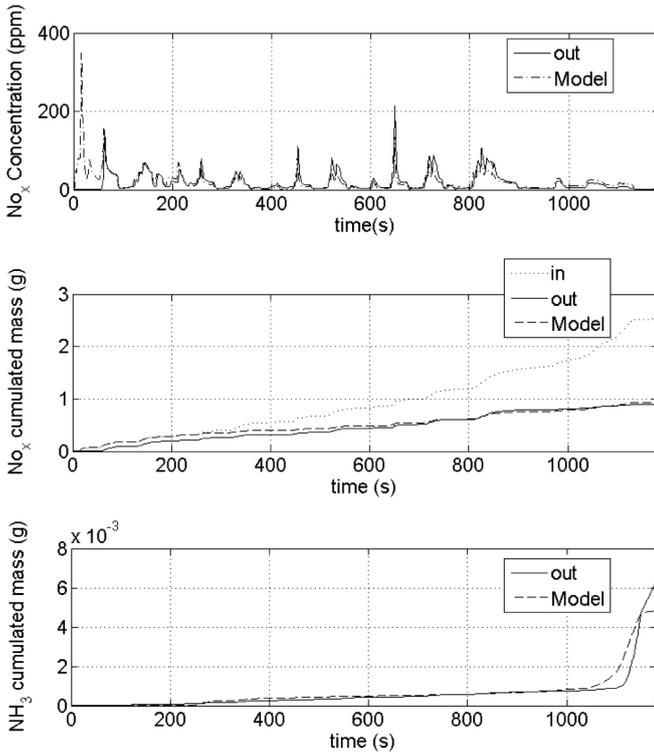


Figure 10. Comparison between experimental and simulated values of NOx and ammonia output for a NEDC experiment.

RESULTS AND DISCUSSION

After calibration of our model, prediction abilities have been tested by simulating its functioning during an Artemis cycle. Such a cycle presents a real advantage as it derives from a very large database: it contains a wider range of speed and driving mode, and, as a consequence, gives a better illustration of real driving conditions. As such, it is a good precursor for the introduction of future off-cycle standards. Contrary to NEDC driving cycles that contain generally few regeneration periods, Artemis cycles illustrates more aggressive driving conditions. For our experiment, an Artemis cycle has been applied with about fifteen regeneration periods. The purges result from a control unit which aims at optimizing the efficiency of the LNT catalyst.

The first positive aspect is that we have a gain of NOx reduction (about 15%) comparatively to a classical LNT architecture, as shown in Figure 11. This is quite good and

two points can be discussed about it. As said before, LNT is also concerned by sulfur poisoning ([22]). Sulfur dioxide (SO₂) is present in the exhaust from diesel engines, resulting from the combustion of sulfur containing compounds present in the fuel. This SO₂ reacts with the NOx storage materials to form sulfates and effectively poison the NOx storage sites. To recover the NOx storage capacity, the LNT must be desulfated periodically by exposing the catalyst to longer rich periods and higher temperatures, resulting in the release of some SO₂ but also large quantities of H₂S. However, care must be taken to minimize, indeed eliminate the release of H₂S into the environment to avoid consumer dissatisfaction. A H₂S trap is then needed.

The SCR catalyst proved useful at converting H₂S ([23]) and can be used as a H₂S trap. Therefore, it is quite interesting to notice that a potential cost reduction is obtained as a byproduct of choosing this architecture, as the SCR catalysts contain no precious metal, and that it also favors more complete NOx reduction.

However, to produce enough NH₃ to feed the downstream SCR catalyst, the rich periods have to be longer, increasing the fuel consumption. Moreover, the forthcoming EURO 6 law lay down On Board Diagnostic (OBD) for each catalyst, which treats pollutants under all driving situation and ambient conditions. Consequently, there will be a cost increase implied by the addition of sensors to apply OBD. But it is also foreseeable that sensors will be imposed with the new standards and at this moment, this architecture would be more interesting.

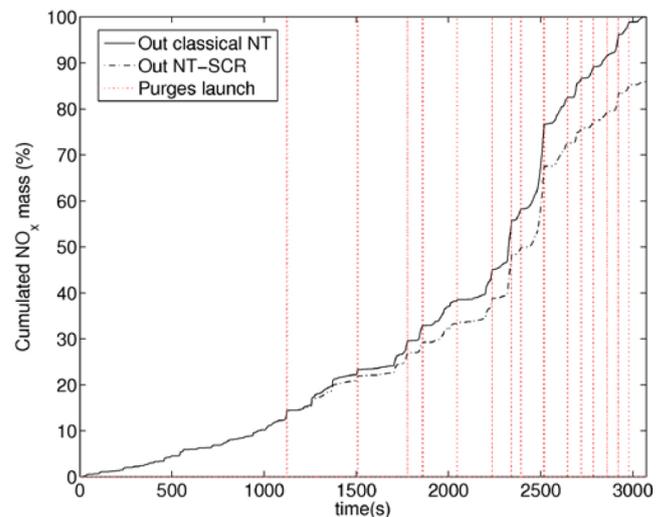


Figure 11. Illustrated gain of the hybrid LNT-SCR architecture comparatively to a classical on LNT architecture. The vertical lines represent the different instants of purges launch.

SUMMARY/CONCLUSIONS

In this paper, a step-by-step construction of reduced-order mathematical model of the LNT-SCR architecture has been presented, composed of the two models in series. Main concluding remarks are as follows:

- The models were first identified under laboratory test conditions and then validated with real driving conditions data. Due to the different pros and cons enumerated previously, it would be interesting to make a cost profitability analysis to evaluate the architecture.
- Thermal ageing of the catalysts has not been taken into account in the model. To take it in consideration in future work would lead to valuable improvement.
- With its simplicity in the form of ordinary differential equations of small order, it is well suited for control applications, and will be in future works used for control and diagnostic applications.

REFERENCES

1. Snow, R., Cavatatio, G., Dobson, D., Montreuil, C. et al., "Calibration of a LNT-SCR Diesel Aftertreatment System," SAE Technical Paper [2007-01-1244](#), 2007, doi: [10.4271/2007-01-1244](#).
2. Theis, J. and Gulari, E., "A LNT+SCR System for Treating the NO_x Emissions from a Diesel Engine," SAE Technical Paper [2006-01-0210](#), 2006, doi: [10.4271/2006-01-0210](#).
3. Parks, J. and Prikhodko, V., "Ammonia Production and Utilization in a Hybrid LNT+SCR System," SAE Technical Paper [2009-01-2739](#), 2009, doi: [10.4271/2009-01-2739](#).
4. Chatterjee, D., Koci, P., Schmeisser, V., Marek, M. et al., "Modelling of NO_x Storage + SCR Exhaust Gas Aftertreatment System with Internal Generation of Ammonia," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **3**(1):500-522, 2010, doi: [10.4271/2010-01-0887](#).
5. Schaefer, M., Hofmann, L., Girot, P., and Rohe, R., "Investigation of NO_x- and PM-reduction by a Combination of SCR-catalyst and Diesel Particulate Filter for Heavy-duty Diesel Engine," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2**(1):386-398, 2009, doi: [10.4271/2009-01-0912](#).
6. York, A.P.E., Ahmadinejad, M., Watling, T.C., Walker, A.P. et al., "Modeling of the Catalyzed Continuously Regenerated Diesel Particulate Filter (CCR-DPF) System: Model Development and Passive Regeneration Studies," SAE Technical Paper [2007-01-0043](#), 2007, doi: [10.4271/2007-01-0043](#).
7. Cao, L., Ratts, J.L., Yezrets, A., Currier, N.W., "Kinetic Modeling of NO_x storage/Reduction on Pt-Ba/Al₂O₃ Monolith Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry*, July 2008
8. Milh, M., Westberg, H., "Reduction of NO₂ Stored in a commercial Lean NO_x Trap at Low Temperatures", *Topics in Catalysis*, May 2007
9. Sharma, M., Kabin, K., Harold, M.P., and Balakotaiah, V., "Modeling of NO_x Storage and Reduction for Diesel Exhaust Emission Control," SAE Technical Paper [2005-01-0972](#), 2005, doi: [10.4271/2005-01-0972](#).
10. Lindholm, A., Currier, N.W., Li, J., Yezerets, A., Olsson, L., "Detailed kinetic modeling of NO_x storage and reduction with hydrogen as the reducing agent and in the presence of CO₂ and H₂O over a Pt-Ba/Al catalyst", *Journal of Catalysis*, 2008
11. Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., "Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap catalyst", *Journal of Catalysis*, June 2008
12. Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., "Mechanistic aspects of the reduction of stored NO_x stored over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap systems", *Catalysis Today*, March 2008
13. Enderle, C., Vent, G., and Paule, M., "BLUETEC Diesel Technology - Clean, Efficient and Powerful," SAE Technical Paper [2008-01-1182](#), 2008, doi: [10.4271/2008-01-1182](#).
14. Schär, C.M., Onder, C.H., Geering, H.P., and Elsener, M., "Control of a Urea SCR Catalytic Converter System for a Mobile Heavy Duty Diesel Engine," SAE Technical Paper [2003-01-0776](#), 2003, doi: [10.4271/2003-01-0776](#).
15. Joshi, A., Jiang, Y., Flörchinger, P., and Ogunwumi, S., "Two-Dimensional Transient Monolith Model for Selective Catalytic Reduction using Vanadia-based Catalyst," SAE Technical Paper [2008-28-0022](#), 2008, doi: [10.4271/2008-28-0022](#).
16. Kokotovic, P., Khalil, H., O'Reilly, J., "Singular Perturbation Methods in Control - Analysis and Design", *Classics in Applied Mathematics*, SIAM, 1999
17. Parks, J., Huff, S., Pihl, J., Choi, J.S. et al., "Nitrogen Selectivity in Lean NO_x Trap Catalysis With Diesel Engine In-Cylinder Regeneration," SAE Technical Paper [2005-01-3876](#), 2005, doi: [10.4271/2005-01-3876](#).
18. Hackenberg, S. and Ranalli, M., "Ammonia on a LNT: Avoid the Formation or Take Advantage of It," SAE Technical Paper [2007-01-1239](#), 2007, doi: [10.4271/2007-01-1239](#).
19. Chatlatanagulchai, W., Yaovaja, K., Rhienprayoon, S., and Wannatong, K., "Air-Fuel Ratio Regulation with Optimum Throttle Opening in Diesel-Dual-Fuel Engine," SAE Technical Paper [2010-01-1574](#), 2010, doi: [10.4271/2010-01-1574](#).
20. Terribile, D., Llorca, J., Boaro, M., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., Trovarelli, A., "Fast Oxygen Uptake/ Release over a new CeO_x phase", *Chemical Communications*, n°17, p.1897-1898, 1998

21. Ketfi-Cherif, A., von Wissel, D., Beurthey, S., and Sorine, M., "Modeling and Control of a NOx Trap Catalyst," SAE Technical Paper [2000-01-1199](#), 2000, doi: [10.4271/2000-01-1199](#).

22. Manigrasso, A., Darcy, P., and Da Costa, P., "Modelling of a Lean NOx-Trap System with NO/NO₂ Differentiation and Sulfur Poisoning," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **3**(2):414-424, 2010, doi: [10.4271/2010-01-1554](#).

23. Theis, J.R., Ura, J.A., and McCabe, R.W., "The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfation Temperature on the NOx Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications," *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **3**(1):1-15, 2010, doi: [10.4271/2010-01-0300](#).

CONTACT INFORMATION

David Marie-Luce
david.marieluca@renault.com
FR TCR RUC T65 - 1 Avenue du Golf - 78288 Guyancourt - France
Phone : +33 1 76 85 76 36

Damiano Di-Penta
damiano.di-penta@renault.com
FR TCR RUC T65 - 1 Avenue du Golf - 78288 Guyancourt - France
Phone : +33 1 76 83 37 56

Pierre-Alexandre Bliman
pierre-alexandre.bliman@inria.fr
INRIA Rocquencourt - Domaine de Voluceau - BP105 - 78153 Le Chesnay cedex - France
Phone : +33 1 39 63 55 68

Michel Sorine
michel.sorine@inria.fr
INRIA Rocquencourt - Domaine de Voluceau - BP105 - 78153 Le Chesnay cedex - France
Phone : +33 1 39 63 56 48

DEFINITIONS/ABBREVIATIONS

an, ao, aa
Respectively NOx, Oxygen and Ammonia adsorption.

dn, da
Respectively NOx and ammonia desorption

inhib
Inhibition of NOx adsorption.

rn, ra, rao
respectively NOx reduction to Nitrogen, to Ammonia and Oxygen reduction

rna
NOx reduction by the ammonia formed during rich period

in, inter, out
Respectively LNT inlet, LNT outlet/SCR inlet, SCR outlet

v_{ech}
exhaust gas speed

s, v
stoichiometric coefficients

θ_n, θ_o, θ_a
Coverage fractions respectively of NOx, Oxygen and Ammonia on the catalyst sites

ρ_n, ρ_o, ρ_a
Density of sites on the catalyst layer respectively for NOx, Oxygen and Ammonia

T
Catalyst temperature

R
Gas constant

L_{pn}, L_{scr}
Length respectively of the LNT and the SCR catalysts

Reduced-Order Models for a LNT-SCR Diesel After-treatment Architecture with NO/NO₂ Differentiation

D. Marie-Luce* P.-A. Bliman** D. Di-Penta* M. Sorine**

* *Technocentre Renault Guyancourt, 1 avenue du golf, 78288 Guyancourt, France (e-mail: david.marie-luce@renault.com).*

** *INRIA Rocquencourt, Domaine de Voluceau, 78153 Le Chesnay cedex, France (e-mail: pierre-alexandre.bliman@inria.fr)*

Abstract: LNT and SCR are two leading candidates for Diesel exhaust nitrogen oxide (NO_x) after-treatment. This paper deals with the modeling of the architecture combining the two systems in series with NO/NO₂ differentiation, induced directly by the widening and hardening of the future standards. Model reduction is performed to allow for real-time automotive applications. Based on simplified chemistry and slow-fast dynamics assumptions, a complete reduced model is proposed, suitable for on-board diagnosis and model-based control. Validation has been achieved through extensive experiments.

Keywords: After-treatment system modeling; Nonlinear system; Model reduction ; Validation.

1. INTRODUCTION

This paper focuses on the control-oriented modeling of a future after-treatment line for Euro 6 or even Euro 7 vehicles. These forthcoming standards lay down stricter boundaries on pollutant emissions and new restricted species notably NO and NO₂. The European manufacturers have thus to integrate the presence of these new species in the modeling of each catalytic feature of the exhaust line.

A large number of articles on chemical principles and experimental studies of hybrid catalytic systems composed of Lean NO_x Trap (LNT) and Selective Catalytic Reduction catalyst (SCR) have appeared recently, see e.g. J. Parks and V. Prikhodko [2009], D. Chatterjee et al. [2010]. Fewer are devoted to modeling and are in general, too complex for control applications. Moreover, the available models are indeed incomplete and unable to cope with the new norms, due to the new species of restricted pollutants that have to be incorporated.

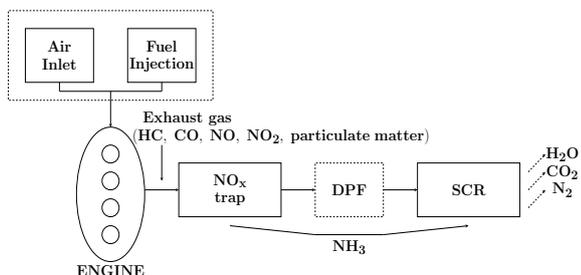


Fig. 1. Principle of a combined exhaust after-treatment system consisting of NO_x storage reduction catalyst (LNT) and selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ (SCR)

The present paper describes, in a first part, a NO_x after-treatment system for diesel engines (Fig. 1) including

(from upstream to downstream): a lean NO_x trap, a Diesel Particulate Filter (DPF) to treat the particulate matter, and a SCR catalyst. In our modeling, one considers the architecture composed of the LNT and SCR in series¹, according to Fig. 2.

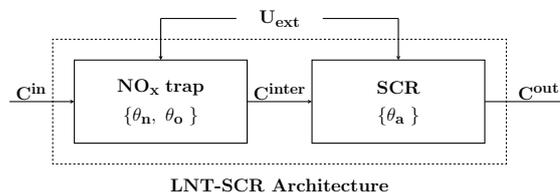


Fig. 2. Scheme of the studied architecture. The subscript “in”, “inter” and “out” refer respectively to the LNT catalyst input, the LNT output/SCR input and the SCR output; U_{ext} corresponds to the exogenous inputs, namely the inlet gas temperature and the exhaust speed

NO_x reduction in LNT is operated cyclically. In normal (lean) mode, Diesel engine exhaust NO_x is stored on the catalyst. If necessary, by active control of the engine operating point, the composition of the exhaust gas is changed in order to treat the stored NO_x (rich mode).

NH₃-SCR systems traditionally use urea-water solution as reducing agent, requiring thus additional infrastructure to supply the vehicles with enough reducer. The NH₃ resulting from the urea solution hydrolysis is stored into the catalyst, allowing to reduce continuously the NO_x contained in the exhaust gas within three main reactions discussed in Section 2.

It turns out that synergy of the two systems is possible if the SCR takes advantage of the LNT ability to produce Ammonia (NH₃). Indeed, during the rich phases (purges),

¹ For our purpose the passive regeneration of the DPF was neglected (see A.P.E. York et al. [2007]).

small amounts of Ammonia are formed as by-product, which can be used in the downstream catalyst as the NO_x reducing agent. Thus, an interesting issue is to analyse whether LNT-SCR architecture may improve the performance over traditional LNT systems, through adequate NO_x and NH_3 control : indeed this strategy would permit to reduce both NO_x and NH_3 at the same time.

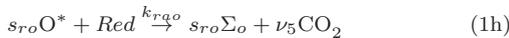
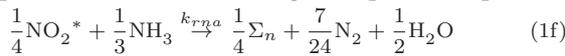
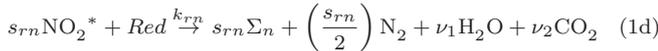
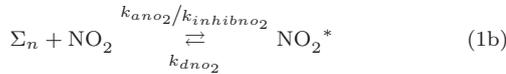
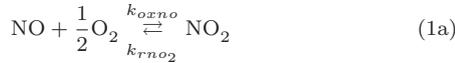
2. CHEMICAL MODELING OF LNT AND SCR

2.1 LNT chemical model

NO_x trap is operated in two operation conditions, namely *storage* (lean period) and *regeneration* (rich period), see e.g. A. Lindholm et al. [2008] and L.Lietti et al. [2008]. Here, a simplified chemical scheme of reactions representing NO , NO_2 and Oxygen storage/reduction with ammonia production in the NO_x trap is considered.

During the lean (or loading) mode, NO_x is stored on the catalyst in form of nitrate through a two-step process. First, NO is oxidized on Pt sites to form NO_2 and then adsorbed on metal oxide sites, (1a)-(1c). Addition of Cerium Oxides on the catalyst also gives it the ability to store Oxygen (J. Parks et al. [2005], D. Terribile et al. [1998]), as shown in (1g).

During the rich (or regeneration) mode, the Air Fuel Ratio (AFR) is increased in order to achieve reducing conditions. This is done by introduction of hydrocarbons in excess, which induce degradation of the combustion and release of reducing species under the form HC , CO and H_2 . During these purge phases the stored NO_x and Oxygen are treated by the reducing species, see (1d)-(1f), (1h).



Here :

- *Red* denotes a fictitious reducing species referring to HC , CO and H_2 ,
- Σ_n , Σ_o denote respectively free NO_2 and O_2 adsorption sites,
- NO_2^* , O^* denote respectively occupied NO_2 and O_2 adsorption sites,
- The constants s , ν are positive integers which denote stoichiometric coefficients.

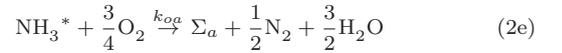
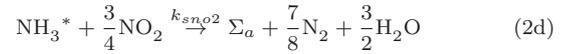
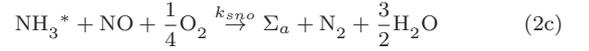
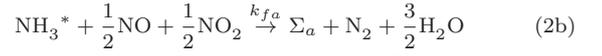
The symbols k put on top and bottom of the arrows are kinetic coefficients, see details below in Section 3 and Appendix A.

2.2 SCR chemical model

SCR converter directly reduces NO_x emissions to non-pollutant species with the help of ammonia through the

so-called *Selective Catalytic Reduction* process.

According to J.C. Wurzenberg and R. Wanker [2005] and A. Joshi et al. [2008], models for SCR catalysts include an NH_3 storage process occurring on the catalytic sites (denoted Σ_a in the sequel) usually composed of V_2O_5 , Ti_2O and WO_3 , see (2a). The stored Ammonia then reacts selectively with NO_x in the presence of Oxygen (2e), releasing nitrogen and vapor according to three main reactions respectively named *Fast SCR reaction*, *Standard SCR reaction* and *NO_2 -SCR reaction* (respectively (2b)-(2d)).



3. KINETIC MODELING

3.1 Assumptions

- Each subsystem is considered as a CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) with homogeneous mixing at homogeneous temperature. The temperatures are measured.
- The rates of reaction are expressed following kinetic laws of the type:

$$r_i = k_i \prod_j C_j^{\beta_{i,j}} \quad (3)$$

The $\beta_{i,j}$ are reaction orders, whose values will be determined through identification or fixed according to the existing literature, and, the C_j denotes the concentration of the different species involved. It is important however to state that they are positive real numbers. It is assumed that the kinetic coefficients k_i follow Arrhenius law:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

where k_i^0 , E_i , R , T are respectively the pre-exponential constant, the activation energy, the gas constant and the catalyst temperature. The list of indexes introduced in (3) and (4) is defined in Appendix A.

The rates of reaction are now detailed, for the LNT:

$$r_{oxno} = k_{oxno} C_{no}^{inter} \quad (5a)$$

$$r_{rno2} = k_{rno2} C_{no2}^{inter} \quad (5b)$$

$$r_{ano} = k_{ano} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano}} C_{no}^{inter} \quad (5c)$$

$$r_{ano2} = \frac{k_{ano2} (\rho_n (1 - \theta_n))^{\beta_{ano2}}}{1 + k_{inhino2} \theta_n} C_{no2}^{inter} \quad (5d)$$

$$r_{dno2} = k_{dno2} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{dno2}} \quad (5e)$$

$$r_{ao} = k_{ao} (\rho_o (1 - \theta_o))^{\beta_{ao}} C_o^{inter} \quad (5f)$$

$$r_{rn} = k_{rn} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rn}} C_{red}^{inter} \quad (5g)$$

$$r_{ra} = k_{ra} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{ra}} C_{red}^{inter} \quad (5h)$$

$$r_{rna} = k_{rna} (\rho_n \theta_n)^{\beta_{rna}} C_a^{inter} \quad (5i)$$

$$r_{rao} = k_{rao} (\rho_o \theta_o)^{\beta_{rao}} C_{red}^{inter} \quad (5j)$$

and for the SCR:

$$r_{aa} = k_{aa}(\rho_a(1 - \theta_a))^{\beta_{aa}} C_a^{\text{out}} \quad (6a)$$

$$r_{da} = k_{da}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{da}} \quad (6b)$$

$$r_{oa} = k_{oa}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{oa}} \quad (6c)$$

$$r_{sno} = k_{sno}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno}} C_{no}^{\text{out}} \quad (6d)$$

$$r_{sno_2} = k_{sno_2}(\rho_a \theta_a)^{\beta_{sno_2}} C_{no_2}^{\text{out}} \quad (6e)$$

$$r_{fa} = k_{fa} C_{no}^{\text{out}} C_{no_2}^{\text{out}} (\rho_a \theta_a)^{\beta_{fa}} \quad (6f)$$

where ρ_n, ρ_o, ρ_a denote the density of sites on the catalyst layer, respectively, for NO_x, O_2 and NH_3 and $\theta_n, \theta_o, \theta_a$, the coverage fractions of these species on the catalyst sites.

The following notations will be used in the writing of the conservation equations:

- v_{ech}^n, v_{ech}^s exhaust gas speed, respectively, in the LNT and the SCR,
- $\mathcal{L}_{nt}, \mathcal{L}_{scr}$ Characteristic length, respectively, of the LNT and the SCR.

3.2 LNT Kinetic model

Using the conservation equations, the rate of change of each species in the NO_x trap may be written as follows:

$$\frac{dC_{no}^{\text{inter}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (C_{no}^{\text{in}} - C_{no}^{\text{inter}}) - r_{oxno} + r_{rno_2} - r_{ano} \quad (7a)$$

$$\frac{dC_{no_2}^{\text{inter}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (C_{no_2}^{\text{in}} - C_{no_2}^{\text{inter}}) + r_{oxno} - r_{rno_2} - r_{ano_2} + r_{dno_2} \quad (7b)$$

$$\frac{dC_o^{\text{inter}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (C_o^{\text{in}} - C_o^{\text{inter}}) - r_{ao} \quad (7c)$$

$$\frac{dC_{red}^{\text{inter}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (C_{red}^{\text{in}} - C_{red}^{\text{inter}}) - r_{rn} - r_{ra} - r_{rao} \quad (7d)$$

$$\frac{dC_a^{\text{inter}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (C_a^{\text{in}} - C_a^{\text{inter}}) + s_{ra} r_{ra} - \frac{r_{rna}}{3} \quad (7e)$$

$$\rho_n \frac{d\theta_n}{dt} = r_{ano_2} - r_{dno_2} + r_{ano} - s_{rn} r_{rn} - s_{ra} r_{ra} - \frac{r_{rna}}{4} \quad (7f)$$

$$\rho_o \frac{d\theta_o}{dt} = r_{ao} - s_{ro} r_{rao} \quad (7g)$$

3.3 SCR kinetic model

Using the conservation equations, the rate of change of each species in the SCR may be written as follows:

$$\frac{dC_{no}^{\text{out}}}{dt} = \frac{v_{ech}^s}{\mathcal{L}_{scr}} (C_{no}^{\text{inter}} - C_{no}^{\text{out}}) - r_{sno} - \frac{r_{fa}}{2} \quad (8a)$$

$$\frac{dC_{no_2}^{\text{out}}}{dt} = \frac{v_{ech}^s}{\mathcal{L}_{scr}} (C_{no_2}^{\text{inter}} - C_{no_2}^{\text{out}}) - r_{sno_2} - \frac{r_{fa}}{2} \quad (8b)$$

$$\frac{dC_a^{\text{out}}}{dt} = \frac{v_{ech}^s}{\mathcal{L}_{scr}} (C_a^{\text{inter}} - C_a^{\text{out}}) - r_{aa} + r_{da} \quad (8c)$$

$$\rho_a \frac{d\theta_a}{dt} = r_{aa} - r_{da} - r_{oa} - \frac{4}{3} r_{sno_2} - r_{sno} - r_{fa} \quad (8d)$$

4. REDUCTION BY SINGULAR PERTURBATION

The models concerned by this study are aimed at control and diagnosis applications. Their complexity is now reduced in order to decrease the computational burden without affecting their accuracy. Equations (7) and (8) are suitable for applying classical reduction methods, notably time-scale separation of slow and fast dynamics. This

method consist in classifying the state variables according to their dynamics, considering that the fastest ones are at their equilibrium values driven by slow state variables. The new differential-algebraic system appears as a singular perturbation of the original one, retaining only the slow state variables. See P. Kokotović et al. [1999].

4.1 Assumptions

On the one hand, in chemical engineering, it is often assumed that the evolution of gas phase species are infinitely fast, in the sense that the evolution of the whole gas phase (NO_x , reductant and product concentrations) is quasi-static. This assumption is called *non-accumulation of gaseous species* and leads to the singular perturbation situation.

On the other hand, Ceria is a key component for the treatment of the exhaust emission, as it acts as an oxygen buffer, releasing oxygen for CO and hydrocarbons in rich environment and storing oxygen from O_2 and NO in lean environment. Its ability to react fast with oxygen (D. Terribile et al. [1998]) makes the state parameter θ_o dynamically faster than θ_n and θ_a .

4.2 LNT model

Under the assumptions stated in section 4.1, using equations (7), the LNT dynamic system is expressed by the following singularly perturbed system:

$$\varepsilon \frac{d\mathbf{C}^{\text{inter,u}}}{dt} = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (\mathbf{C}^{\text{in}} - \mathbf{C}^{\text{inter,u}}) + \mathbf{K}_e^{\mathbf{u}} (\mathbf{R}^{\mathbf{u}}(\Theta) \mathbf{C}^{\text{inter,u}} + \bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{u}}(\Theta)) \quad (9a)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \frac{d\Theta}{dt} = \mathbf{K}_\theta^{\mathbf{u}} (\mathbf{R}^{\mathbf{u}}(\Theta) \mathbf{C}^{\text{inter,u}} + \bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{u}}(\Theta)) \quad (9b)$$

with ε representing the perturbation scalar parameter, with $\Theta = (\theta_n \theta_o)^T$, $\mathbf{C}^{\text{in}} = (C_{no}^{\text{in}} C_{no_2}^{\text{in}} C_o^{\text{in}} C_{red}^{\text{in}} C_a^{\text{in}})^T$, $\mathbf{C}^{\text{inter,u}} = (C_{no}^{\text{inter}} C_{no_2}^{\text{inter}} C_o^{\text{inter}} C_{red}^{\text{inter}} C_a^{\text{inter}})^T$ and where the matrices $\mathbf{K}_e^{\mathbf{u}} \in \mathbb{R}^{5 \times 10}$, $\mathbf{K}_\theta^{\mathbf{u}} \in \mathbb{R}^{2 \times 10}$, $\mathbf{R}^{\mathbf{u}}(\Theta) \in \mathbb{R}^{10 \times 5}$, $\bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{u}}(\Theta) \in \mathbb{R}^{10 \times 1}$ are deduced from (5) and (7).

4.3 SCR model

Under the assumptions stated in Section 4.1 the equivalent singularly perturbed system of the SCR is the following:

$$\varepsilon \frac{d\mathbf{C}^{\text{out}}}{dt} = \frac{v_{ech}^s}{\mathcal{L}_{scr}} (\mathbf{C}^{\text{inter,d}} - \mathbf{C}^{\text{out}}) + \mathbf{K}_e^{\mathbf{d}} (\mathbf{R}^{\mathbf{d}}(\theta_a) \mathbf{C}^{\text{out}} + \bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{d}}(\theta_a) + \tilde{\mathbf{R}}(\theta_a, \mathbf{C}^{\text{out}}) \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (10a)$$

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \mathbf{K}_\theta^{\mathbf{d}} (\mathbf{R}^{\mathbf{d}}(\theta_a) \mathbf{C}^{\text{out}} + \bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{d}}(\theta_a) + \tilde{\mathbf{R}}(\theta_a, \mathbf{C}^{\text{out}}) \mathbf{C}^{\text{out}}) \quad (10b)$$

with $\mathbf{C}^{\text{inter,d}} = (C_{no}^{\text{inter}} C_{no_2}^{\text{inter}} C_a^{\text{inter}})^T$, $\mathbf{C}^{\text{out}} = (C_{no}^{\text{out}} C_{no_2}^{\text{out}} C_a^{\text{out}})^T$ and where the matrices $\mathbf{K}_e^{\mathbf{d}} \in \mathbb{R}^{3 \times 7}$, $\mathbf{K}_\theta^{\mathbf{d}} \in \mathbb{R}^{1 \times 7}$, $\mathbf{R}^{\mathbf{d}}(\theta_a) \in \mathbb{R}^{7 \times 3}$, $\bar{\mathbf{R}}^{\mathbf{d}}(\theta_a) \in \mathbb{R}^{7 \times 1}$, $\tilde{\mathbf{R}}(\theta_a, \mathbf{C}^{\text{out}}) \in \mathbb{R}^{7 \times 3}$ are deduced from (5), (6) and (8).

5. PROPERTIES OF THE REDUCED MODELS

Under adequate assumptions the algebraic part of (9) and (10) exhibited previously is solved in Section 5.1.

Then, Section 5.2 shows that the variables considered as coverage fractions in our model indeed do have the expected boundedness property.

5.1 Resolution of the algebraic equations

LNT reduced-order model The system is studied for the slow-time scale ($\varepsilon = 0$). From (9), it is equivalent to the resolution of the algebraic system:

$$0_5 = \frac{v_{ech}^n}{\mathcal{L}_{nt}} (\mathbf{C}^{in} - \mathbf{C}^{inter,u}) + \mathbf{K}_c^u (\mathbf{R}^u(\Theta) \mathbf{C}^{inter,u} + \tilde{\mathbf{R}}^u(\Theta)) \quad (11a)$$

$$0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{K}_\theta^u (\mathbf{R}^u(\Theta) \mathbf{C}^{inter,u} + \tilde{\mathbf{R}}^u(\Theta)) \quad (11b)$$

The following result considers existence and uniqueness of the solutions of this problem.

Theorem 1. Assume that v_{ech}^n and C_i^{in} take on bounded and strictly positive values and that the constant parameters $\rho_o, k_i^0, \mathcal{L}_{nt}, \beta_i$ are strictly positive. Then for each value of $\theta_n \in (0, 1)$, there exists a unique solution $(\mathbf{C}^{inter,u}, \theta_o^+)$ of (11) in $\mathbb{R}_+^5 \times (0, 1)$.

Proof. See D. Marie-Luce et al. [2012].

SCR reduced-order model Let us consider the equation set (10), with $\varepsilon = 0$ that is:

$$0_3 = \frac{v_{ech}^s}{\mathcal{L}_{scr}} (\mathbf{C}^{inter,d} - \mathbf{C}^{out}) + \mathbf{K}_c^d (\mathbf{R}^d(\theta_a) \mathbf{C}^{out} + \tilde{\mathbf{R}}^d(\theta_a) + \tilde{\mathbf{R}}(\theta_a, \mathbf{C}^{out}) \mathbf{C}^{out}) \quad (12a)$$

$$\frac{d\theta_a}{dt} = \mathbf{K}_\theta^d (\mathbf{R}^d(\theta_a) \mathbf{C}^{out} + \tilde{\mathbf{R}}^d(\theta_a) + \tilde{\mathbf{R}}(\theta_a, \mathbf{C}^{out}) \mathbf{C}^{out}) \quad (12b)$$

Contrary to the LNT, the system is not linear with respect to the output concentrations gathered in the vector $\mathbf{C}^{out} = (C_{no}^{out}, C_{no_2}^{out}, C_a^{out})^T$. However, the existence and uniqueness of solutions also hold as stated now.

Theorem 2. Assume that v_{ech}^s and C_i^{in} take on bounded and strictly positive values and that the constant parameters $\rho_o, k_i^0, \mathcal{L}_{scr}, \beta_i$ are strictly positive. Then for each value of $\theta_a \in (0, 1)$, there exists a unique solution \mathbf{C}^{out} of (12) in \mathbb{R}_+^3 .

Proof. See D. Marie-Luce et al. [2012].

Remark Due to explicitly solving the algebraic part of both subsystems, the reduced system turns out to be composed of a two-dimensional ODE, namely, $\dot{\theta}_n$ function of $\mathbf{C}^{inter,u}$ and θ_o^+ resulting from Theorem 1; and $\dot{\theta}_a$, function of \mathbf{C}^{out} resulting from Theorem 2.

5.2 Boundedness of the coverage fractions

Being supposed to represent coverage fractions, the variables θ_n and θ_a should take on values belonging to the interval $[0, 1]$ at any time. Thus it is important to verify that the reduced model exhibits such a property. This is what is done now.

Theorem 3. Assume that the variables $v_{ech}^n, v_{ech}^s, C_i^{in}$ are bounded and take on strictly positive values, and that the

kinetic constants $\rho, k_i^0, \mathcal{L}_{nt}, \mathcal{L}_{scr}, \beta_i$ are strictly positive. If at the initial time $t = t_0$,

$$0 \leq \theta_n(t_0) \leq 1, \quad 0 \leq \theta_a(t_0) \leq 1$$

then the same inequalities are fulfilled for any t . Moreover, the same property is valid with strict inequalities.

Proof. See D. Marie-Luce et al. [2012].

6. EXPERIMENTAL RESULTS

6.1 Lean NO_x Trap catalyst: Calibration

Calibration of the model has been tested with standard driving cycles called New European Driving Cycle (NEDC). The latter is the homologation cycle for European vehicles. The challenge here is to obtain a reduced model of sufficient precision for control and monitoring. Validation is still to be done.

The catalyst used has a volume of 1.9l and for these tests, NO and NO_x measurements are at disposal (NO_2 mass is then obtained by subtraction). A lambda sensor is also at disposal, which provides supplementary information about the Fuel-Air Ratio (W. Chatlatanagulchai et al. [2010]).

Method As illustrated in (7), the model is a highly nonlinear function of numerous parameters (30 kinetic parameters to adjust). Thus, the simultaneous identification of the kinetic parameters turns out to be complex. In order to overcome this difficulty, the reaction orders β_i are fixed according to the relative literature (A. Lindholm et al. [2008]). For the other kinetic parameters, a calibration vector containing the 24 model parameters to be identified is defined, respectively ρ_n, ρ_o and the kinetic coefficients (from the Arrhenius law (4)) k_i^0 and E_i , then, using the results of A. Lindholm et al. [2008] as starting point one adjusts the values at best using classical optimization methods (least squares algorithm).

Results Fig. 3 compares measured and calculated NO_x and NO concentrations. The model displays quite a good correlation with the experiments.

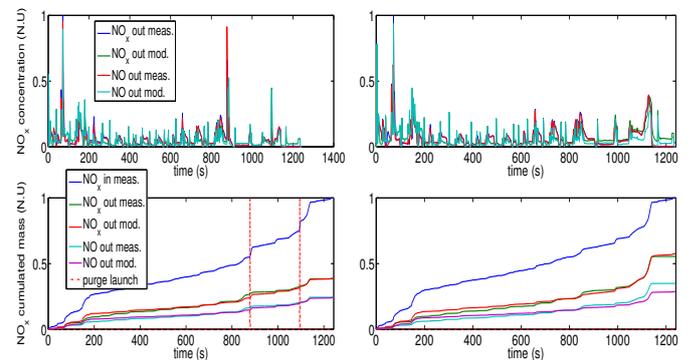


Fig. 3. Comparison between experimental and simulated values of NO_x and NO outputs in lean and rich conditions for NEDC experiments, the vertical lines corresponding to the beginning of the purges.

A deviation of the cumulated NO mass from the corresponding measurement can be observed (in the lower right corner of the second picture of Fig. 3). This deviation may

come from calibration errors on some kinetic parameters or modeling errors. It would be interesting to improve the knowledge on the reactions implied in (1) in order to adjust the calibration results at best.

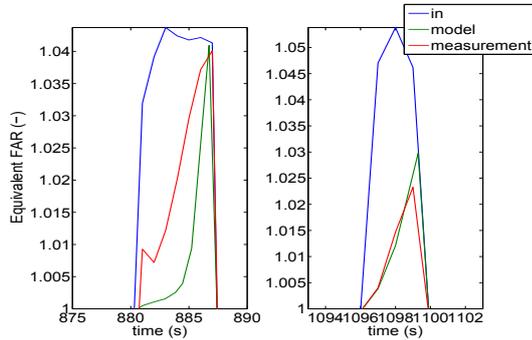


Fig. 4. Comparison between experimental and simulated values of FAR. Here only the part of the part of the ratio greater than one is highlighted.

Fig. 4 is a zoom in on measured and calculated value of the equivalent Fuel-Air Ratio during the purges, that is the part representing the ratio greater than one (excess of reducing species in the exhaust). It allows to identify the terms of the model linked to the purges. The modeling results are less conclusive but many simplifying assumptions have been made on the regeneration process (see section 2). It would be a valuable improvement to consider each reducing species in the corresponding chemical scheme.

6.2 SCR catalyst: Calibration

As in the previous part, the model is calibrated with real driving data. The challenge here as well is to obtain a predictive model valid on a wide range of driving conditions. The catalyst used has a volume of 2.5l. The experiment was performed with two series of data under stabilized conditions. For these tests, NO_x and NO_2 measurements are at disposal (NO mass is then obtained by subtraction). The tests are performed with a classical SCR with urea injection. At present, this is the only system at disposal.

Method The calibration of the SCR catalyst requires less parameters than for the LNT. Therefore, one has been able to define a vector of 19 kinetic parameters to be identified (ρ_a, k_i^0, E_i). Similarly to the LNT calibration, the results of A. Joshi et al. [2008], which are the basics of this work on SCR modeling, have been taken as starting point for the optimization algorithm.

Results Fig. 5 compares measured and calculated NO_x and NO_2 concentrations. The model displays quite a good correlation with the experiments.

6.3 SCR catalyst: Validation

The model has been validated afterwards, with data originating from another normalized cycle (Artemis cycle). The catalyst used is the same (2.5l with same ageing). Such a cycle contains wider range of speed and driving modes and, as a consequence, gives better illustration of real driving conditions. Fig. 6 provide the corresponding results.

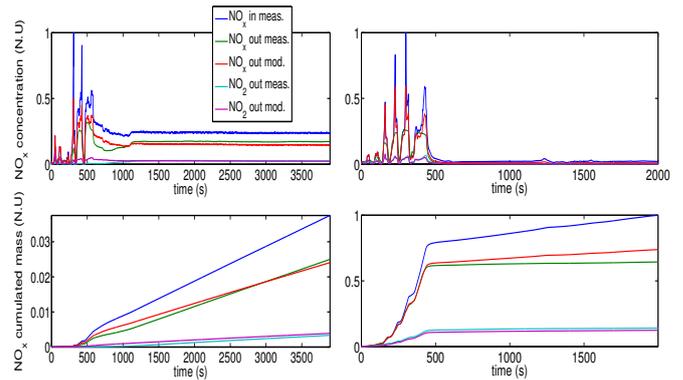


Fig. 5. Comparison between experimental and simulated values of NO_x and NO_2 under the stabilized driving data.

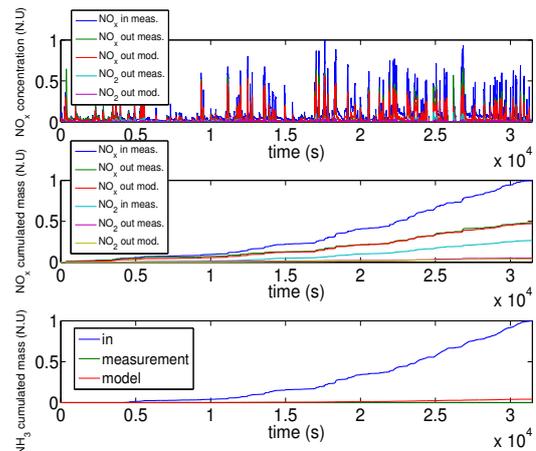


Fig. 6. Comparison between experimental and simulated values of NO_x , NO_2 and NH_3 outputs for an Artemis experiment.

Regarding NO and NO_2 concentration, the model fits quite well the experiment. The results for ammonia are also satisfying in spite of a deviation at the end of the cycle. The latter may be due to the lack of representativity during the calibration process.

7. DISCUSSION

After calibration of our models, the prediction abilities of the global architecture have been tested by simulating its functioning during an Artemis cycle. The cycle has been applied with about fifteen regeneration periods. The purges result from a control unit which aims at optimizing the efficiency of the LNT catalyst. As a result, we have a gain on NO_x reduction (about 15%) comparatively to a classical LNT architecture, as shown in Fig 7. This is quite a good result which strengthens the idea of a better efficiency of this architecture over classical ones. A more precise comparison is still in progress.

Furthermore, two points can be discussed about this architecture : potential cost reduction can be obtained by elimination of the onboard urea storage and delivery system or reduction of the size of the LNT which contains precious metals.

The LNT is also concerned by sulfur poisoning because of the presence of sulfur dioxide (SO_2) in the exhaust from diesel engines. This SO_2 reacts with the NO_x storage

² Recall that NO_x represents the global quantity of $\text{NO} + \text{NO}_2$.

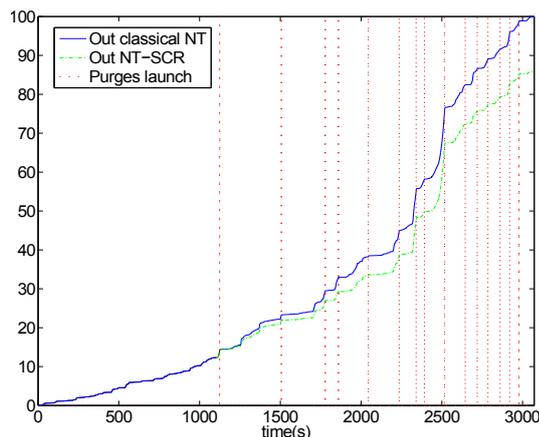


Fig. 7. Illustrated gain of the LNT-SCR architecture comparatively to a classical LNT architecture. The vertical lines represent the different instants of purges launch.

material to form sulfates resulting in the poisoning of NO_x storage sites. To recover the NO_x storage capacity, the LNT must be desulfated periodically by exposing the catalyst to longer rich periods and higher temperatures, resulting in the release of some SO_2 but also large quantities of H_2S . To avoid consumer dissatisfaction, a H_2S trap is then needed.

The SCR is able to serve as a smell filter for the H_2S emissions during regeneration periods, avoiding the need for this H_2S trap. Moreover, it contains no precious metal, and also favors more complete NO_x reduction.

However, to produce enough NH_3 to feed the downstream SCR catalyst, the rich periods have to be longer, increasing the fuel consumption. Moreover, the forthcoming EURO 6 law lay down On Board Diagnostic (OBD) for each catalyst, which treats pollutants under all driving situation and ambient conditions. Consequently, there will be a cost increase implied by the addition of sensors to apply OBD. This could be a very interesting area to study.

8. CONCLUSIONS

In this paper, a step-by-step construction of reduced-order models of the LNT-SCR architecture has been performed, composed of the two models in series.

The models have been identified separately, only calibrated for the LNT and validated as well with real driving conditions data in the case of the SCR. Some of their properties have been stated and proved, permitting to estimate their accuracy.

The models described ensure globally quite a good predictability on real driving experiments. It would be interesting to find a criterion to quantify their accuracy. This could notably permit discrimination between different architectures of after-treatment lines. Being built with systems of small order ODEs, the proposed models have low complexity. They will be used for future works on control and diagnosis applications.

REFERENCES

A. Joshi, Y. Jiang, P. Flörchinger, and S. Ogunwumi. Two-dimensional transient monolith model for selective catalytic reduction using vanadia-based catalyst. *SAE technical paper series*, 2008. 2008-28-0022.

A. Lindholm, N.W. Currier, J. Li, A. Yezerets, and L. Olsson. Detailed kinetic modeling of NO_x storage and reduction with hydrogen as the reducing agent and in the presence of CO_2 and H_2O over a Pt–Ba/Al catalyst. *Journal of catalysis*, july 2008.

A.P.E. York, M. Ahmadinejad, T.C. Watling, and A.P. Walker. Modeling of the Catalyzed Continuously Regenerated Diesel Particulate Filter (CCR-DPF) System: Model Development and Passive Regeneration Studies. *SAE Technical Paper*, 2007. 2007-01-0043.

D. Chatterjee, P. Koci, V. Schmeisser, and M. Marek. Modelling of NO_x storage + SCR Exhaust Gas Aftertreatment System with Internal Generation of Ammonia. *SAE Int. J. Fuels Lubr*, pages 500–522, 2010. 2010-01-0887.

D. Marie-Luce, P.-A. Bliman, D. Di-Penta, and M. Sorine. Reduced Order Models for Hybrid Diesel After-treatment Architecture with NO/NO_2 Differentiation. Technical report, RENAULT/INRIA, 2012. URL: <http://hal.inria.fr/hal-00682731>.

D. Terribile, J. Llorca, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli. Fast Oxygen Uptakes/Release over a New CeO_x Phase. *Chemical Communications*, 17:1897–1898, 1998.

J. Parks and V. Prikhodko. Ammonia Production and Utilization in Hybrid LNT+SCR System. *SAE Technical Paper*, 2009. 2009-01-2739.

J. Parks, S. Huff, J. Pihl, and J.S. Choi. Nitrogen Selectivity in Lean NO_x Trap Catalysis with Diesel Engine In-Cylinder Regeneration. *SAE Technical Paper*, 2005. 2005-01-3876.

J.C. Wurzenberg and R. Wanker. Multi-Scale SCR Modeling, 1D Kinetic Analysis and 3D System Simulation. *SAE Technical paper series*, April 2005. 2005-01-0948.

L.Lietti, I. Nova, and P. Forzatti. Mechanistic Aspects of the Reduction of Stored NO_x over Pt–Ba/ Al_2O_3 Lean NO_x Trap Systems. *Catalysis Today*, March 2008.

P. Kokotović, H. Khalil, and J. O'Reily. *Singular Perturbation in Control : Analysis and Design*. SIAM, 1999.

W. Chatlatanagulchai, K. Yaovaja, S. Rhiensayoon, and K. Wannatong. Air-Fuel Ratio Regulation with Optimum Throttle Opening in Diesel-Dual-Fuel Engine. *SAE Technical Paper*, 2010. 2010-01-1574.

Appendix A. DEFINITIONS/ABBREVIATIONS

The following indexes and exponents are used:

- $oxno, rno_2$: Respectively NO oxidation and NO_2 reduction,
- ano, ano_2, ao, aa : Respectively NO , NO_2 , Oxygen and Ammonia adsorption,
- dno_2, da : Respectively NO_2 and Ammonia desorption,
- $inhibno_2$: Inhibition of NO_2 adsorption,
- rn, ra, rao : respectively NO_x reduction to Nitrogen, to Ammonia and Oxygen reduction,
- rna, oa : Respectively NO_x reduction by the ammonia formed during rich period, and Ammonia oxidation,
- sno, sno_2, fa : Respectively NO , NO_2 and “fast” NO/NO_2 reduction by stored Ammonia,
- $in, inter, out$: Respectively, the LNT catalyst input, the LNT output/SCR input, the SCR output,
- u, d : Respectively “upstream” and “downstream”.

Bibliographie

- [1] A. Lindholm, N.W. Currier, J. Li, A. Yezerets, and L. Olsson. Detailed kinetic modeling of NO_x storage and reduction with hydrogen as the reducing agent and in the presence of CO₂ and H₂O over a Pt–Ba/Al catalyst. *Journal of catalysis*, july 2008.
- [2] L.Lietti, I. Nova, and P. Forzatti. Mechanistic Aspects of the Reduction of Stored NO_x over Pt–Ba/Al₂O₃ Lean NO_x Trap Systems. *Catalysis Today*, March 2008.
- [3] L.Lietti, I. Nova, and P. Forzatti. Role of Ammonia in the Reduction by Hydrogen of NO_x Stored over Pt–Ba/Al₂O₃ Lean NO_x Trap Catalyst. *Journal of catalysis*, june 2008.
- [4] D. Di-Penta. *Modélisation, surveillance et contrôle des niveaux de polluants résidant dans les groupes motopropulseurs à faibles émissions*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
- [5] A. Ketfi-Cherif. *Modélisation mathématique d'organes de véhicules automobiles à basse consommation. Applications en simulation, estimation et commande*. PhD thesis, Paris IX Dauphine, 1999.
- [6] Paul Degobert. *Automobile et Pollution*. TECHNIP, 1995.
- [7] M. Schaefer, L. Hofmann, P. Giroto, and R. Rohe. Investigation of NO_x-and PM-reduction by a Combination of SCR-catalyst and Diesel Particulate Filter for Heavy-Duty Diesel Engine. *SAE Int. J. Fuels Lubr*, pages 386–398, 2009. 2009-01-0912.
- [8] A.P.E. York, M. Ahmadinejad, T.C. Watling, and A.P. Walker. Modeling of the Catalized Continuously Regenerated Diesel Particulate Filter (CCR-DPF) System : Model Development and Passive Regeneration Studies. *SAE Technical Paper*, 2007. 2007-01-0043.
- [9] M. Milh and H. Westberg. Reduction of NO₂ Stored in a Commercial Lean NO_x Trap at Low Temperatures. *Topics in catalysis*, May 2007.
- [10] O. Inderwildi. *Multiscale modelling for automotive exhaust-gas after-treatment, from the quantum chemistry to the engineering level*. PhD thesis, Université Heidelberg, 2005.
- [11] G.F. Oster and A.S. Perelson. Chemical Reactions Dynamics, Part i : Geometrical Structure. *Journal inconnu*, 1971.
- [12] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3 :107–115, 1935.
- [13] D.J. Winzor and C.M. Jackson. Interpretation of the temperature dependence of equilibrium and rate constants. *J. Mol. Recognit*, 19(5) :389–407, 2006.
- [14] P. Érdi and J. Tóth. *Mathematical models of chemical reactions : Theory and applications of deterministic and stochastic models*. Manchester University press, 1989.

- [15] M. Feinberg. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors - the deficiency zero and deficiency one theorems. *Chemical engineering science*, 42(10) :2229–2268, 1987.
- [16] A. N. Tikhonov. Systems of differential equations containing small parameters multiplying the derivatives. *Mat. Sborn.*, 31 :575–586, 1952.
- [17] P. Kokotović, H. Khalil, and J. O’Reily. *Singular Perturbation in Control : Analysis and Design*. SIAM, 1999.
- [18] C. Lobry, T. Sari, and S. Touhami. On Tykhonov’s theorem for convergence of solutions of slow and fast systems. *Electronic Journal of Differential Equations*, 1998(19) :1–22, 1998.
- [19] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, and J. E. Parks. Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts. *Catalysis Reviews. Science and engineering*, 46(2) :163–245, 2004.
- [20] P. Forzatti, L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, and E. Tronconi. Identification of the Reaction Networks of the NO_x Storage :Reduction in Lean NO_x Trap Systems. *Elsevier*, 2007.
- [21] Y. Wang, S. Raman, and J.W. Grizzle. Dynamic modeling of a lean NO_x trap for a lean burn engine control. *Proc., IEEE ACC*, April 1999.
- [22] J. Kim, J. Sun, I. Kolmanovsky, and J. Koncsol. A Phenomenological Control Oriented Lean NO_x Trap Model. *Proc SAE World Congress*, 2003.
- [23] A. Ketfi-Cherif, D. Von Wissel, S. Beurthey, and M. Sorine. Modeling and Control of a NO_x Trap catalyst. *SAE Technical Paper*, 2000. 2000-01-1199.
- [24] D. Di-Penta. NO_x trap : Modèle de chargement NO_x embarqué. Technical report, RENAULT SAS, 2008.
- [25] A. Joshi, Y. Jiang, P. Flörchinger, and S. Ogunwumi. Two-dimensional transient monolith model for selective catalytic reduction using vanadia-based catalyst. *SAE technical paper series*, 2008. 2008-28-0022.
- [26] S. Hackenberg and M. Ranalli. Ammonia on a LNT : Avoid the Formation or Take Advantage of It. *SAE Technical Paper*, 2007. 2007-01-1239.
- [27] L. Olsson and B. Andersson. Kinetic modeling in automotive catalysis. *Topics in catalysis*, april 2004.
- [28] A. Manigrasso, P. Darcy, and P. Da Costa. Modeling of a Lean NO_x Trap System with NO/NO₂ Differentiation. *SAE INT. J. Fuels Lubr.*, pages 414–424, 2010. 2010-01-1554.
- [29] Anna Lindholm, N.W. Currier, A. Yezerets, and L. Olsson. A kinetic study of NO_x reduction over PtSiO₂ model catalyst with hydrogen as the reducing agent. *Topics in catalysis*, October 2007.
- [30] J. Parks, S. Huff, J. Pihl, and J.S. Choi. Nitrogen Selectivity in Lean NO_x Trap Catalysis with Diesel Engine In-Cylinder Regeneration. *SAE Technical Paper*, 2005. 2005-01-3876.
- [31] D. Terribile, J. Llorca, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli. Fast Oxygen Uptakes/Release over a New CeO_x Phase. *Chemical Communications*, 17 :1897–1898, 1998.

- [32] F. Aimard. *Modélisation du comportement dynamique du pot catalytique - Utilisation en contrôle moteur et diagnostic OBD*. PhD thesis, Université Paris IX Dauphine, 1996.
- [33] M. Sharma, K. Kabin, M.P. Harold, and V. Balakotaiah. Modeling of NO_x storage and reduction for Diesel Exhaust Emission Control. *SAE Technical Paper Series*, April 2005. 2005-01-0972.
- [34] W. Chatlatanagulchai, K. Yaovaja, S. Rhienprayoon, and K. Wannatong. Air-Fuel Ratio Regulation with Optimum Throttle Opening in Diesel-Dual-Fuel Engine. *SAE Technical Paper*, 2010. 2010-01-1574.
- [35] R.E. Kalman. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems. *Transactions of the ASME - Journal of Basic Engineering*, 82 :35–45, 1960.
- [36] R.E. Kalman and R.S. Bucy. New Results in Linear Filtering and Prediction Theory. *Transactions of the ASME - Journal of Basic Engineering*, 83 :95–107, 1961.
- [37] D.G. Luenberger. Observing the state of a linear system. *IEEE Transaction on Military Electronics*, 8 :74–80, 1964.
- [38] D.G. Luenberger. An Introduction to Observers. *IEEE Transaction on Automatic Control*, 16 :596–602, 1971.
- [39] G. Besançon. *Nonlinear Observers and Applications*. Springer-Verlag, 2007.
- [40] J. Wang. Smooth In-Cylinder Lean-Rich Combustion Switching Control for Diesel Engine Exhaust-Treatment System Regeneration. *SAE International Journal if Passenger Cars - Electroni and Electrical systems*, 1(1) :340–348, 2008. 2008-01-0979.
- [41] S. Nakagawa, T. Hori, and M. Nagano. A New Feedback Control of a Lean NO_x Trap Catalyst. *SAE World Congress*, 2004. 2004-01-0527.
- [42] D. Sunohara, S. Khoketsu, S. Nakayama, K. Tanabe, M. Murata, and S. Miyamoto. Control of Rich Spikes with Adaptive Estimation of Stored NO_x in Lean NO_x Trap for a Diesel Engine. *SAE World Congress*, 2005. 2005-01-1090.
- [43] R. Bellman. *Dynamic Programming*, volume 1. Princeton N.J : Princeton University Press, 1957.
- [44] Ahmed Ketfi-Cherif. *Modélisation mathématique d'organes de véhicules automobiles à basse consommation. Applications en simulation, estimation et commande*. PhD thesis, Université de Paris IX Dauphine, 1999.
- [45] J. F. Bonnans, C. Jeanbrun, A. Ketfi-Cherif, and D. Von Wissel. Optimal control of a gasoline-fueled car engine under pollution constraints. *ESAIM Proceedings*, 1999.
- [46] G. Saporta. *Probabilités, analyse des données et statistique*, volume 1. Ed. Technip, 2 edition, 2008.
- [47] J.A. Dumesic, N.-Y. Topsoe, H. Topsoe, Y. Chen, and T. Slabiak. Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titannia. *Journal of catalysis*, may 1996.
- [48] J. H. Baik, S. D. Yim, I-S Nam, J-H Lee, B.K. Cho, and S.H. Oh. Control of NO_x emissions from Diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. *Topics in catalysis*, 2004.
- [49] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D.l Chatterjee, and M. Weibel. NH₃–NO/NO₂ SCR for Diesel Exhausts After Treatment : Mechanism and Modelling of a Catalytic Converter. *Topics in catalysis*, 2007.

- [50] G. Lüder and K.S. Narendra. An adaptive observer and identifier for a linear system. *IEEE Trans. on Automatic control*, 18 :496–499, 1973.
- [51] G. Kreisselmeier. Adaptive observers with exponential rate of convergence. *IEEE Trans. on Automatic control*, 22(1) :2–8, 1977.
- [52] G. Bastin and M. Gevers. Stable adaptive observers for nonlinear time varying systems. *IEEE Trans. on Automatic control*, 33(7) :650–658, 1988.
- [53] R. Marino and P. Tomei. Adaptive observers with arbitrary exponential rate of convergence for nonlinear systems. *IEEE Trans. on Automatic control*, 40(7) :1300–1304, 1995.
- [54] R. Marino and P. Tomei. *Nonlinear control design*. Prentice Hall, London, New York, 1995.
- [55] R. Rajamani and J.K. Hendrick. Adaptive observer for active automotive suspensions - theory and experiment. *IEEE Trans. on Control Systems Technology*, 3(1) :86–93, 1995.
- [56] Y.M. Cho and R. Rajamani. A systematic approach to adaptive observer synthesis for nonlinear systems. *IEEE Trans. on Automatic control*, 42(4) :534–537, 1997.
- [57] G. Besançon. Remarks on nonlinear adaptive observer design. *Systems and Control Letters*, 41(4) :271–280, 2000.
- [58] Q. Zhang. Adaptive observer for mimo linear time varying systems. Technical report, IRISA, 2001.
- [59] Q. Zhang and B. Delyon. A new approach to adaptive observer design for mimo systems. *ACC'2001*, 2001.
- [60] Q. Zhang and A. Xu. Implicit adaptive observers for a class of nonlinear systems. *ACC'2001*, 2001.
- [61] B. Marx, D. Georges, and D. Koenig. Optimal sensor/actuator location for descriptor system using lyapunov-like equations. *Proc. of the 41st IEEE Conference on Decision and Control*, pages 4541–4542, 2002.
- [62] D. Georges. The use of observability and controllability gramians or function for optimal sensor and actuator location in finite dimensionnal systems. *Proc. of the 34th IEEE Conference on Decision and Control*, pages 3319–3324, 1995.
- [63] S. Leleu, H. Abou-Kandil, and Y. Bonnassieux. Piezoelectric actuators and sensors location for active control of flexible structures. *IEEE trans. on Instrumentation and Measurement*, pages 1577–1582, 2001.
- [64] Hassan K. Khalil. *Nonlinear Systems*. Prentice-Hall, 2nd edition, 1996.
- [65] David MARIE-LUCE. Modélisation réduite de système de post-traitement diesel en vue de la commande. Technical report, ENSICAEN, 2009.
- [66] ROBERT BOSCH GMBH. Procedure and control unit to operate an integrated SCR/DPF system. *Institut National de la Propriété Industrielle*, 2005.
- [67] R. Aris. *Introduction to the Analysis of Chemical Reactors*. Prentice-Hall, 1st edition, 1965.
- [68] R. Snow, G. Cavatatio, D. Dobson, C. Montreuil, and R. Hammerle. Calibration of a LNT-SCR Diesel Aftertreatment System. *SAE Technical Paper Series*, April 2007. 2007-28-1244.

- [69] C. Enderle, G. Vent, and M. Paule. Bluetec Diesel Technology - Clean, Efficient and Powerful. *SAE Technical Paper*, 2008. 2008-01-1182.
- [70] C.M. Schär, C.H. Onder, H.P. Geering, and M. Elsener. Control of a Urea SCR Catalytic Converter System for a Mobile Heavy Duty Diesel Engine. *SAE Technical Paper Series*, March 2003. 2003-01-0776.
- [71] J. Theis and E. Gulari. A LNT+SCR System for Treating the NO_x Emissions from a Diesel Engine. *SAE Technical Paper*, 2006. 2006-01-0219.
- [72] J.R. Theis, J.A. Ura, and R.W. McCabe. The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfatation Temperature on the NO_x Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, pages 1–15, 2010. 2010-01-0300.
- [73] J. Parks and V. Prikhodko. Ammonia Production and Utilization in Hybrid LNT+SCR System. *SAE Technical Paper*, 2009. 2009-01-2739.
- [74] D. Chatterjee, P. Koci, V. Schmeisser, and M. Marek. Modelling of NO_x storage + SCR Exhaust Gas Aftertreatment System with Internal Generation of Ammonia. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, pages 500–522, 2010. 2010-01-0887.
- [75] L. Cao, J.L. Ratts, A. Yezerets, N.W. Currier, J.M. Caruthers, W.N. Delgass, and F.H. Ribeiro. Kinetic Modeling of NO_x Storage/Reduction on Pt–Ba/Al₂O₃ Monolith Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry*, july 2008.
- [76] Q. Song and G. Zhu. Model-based Close-loop Control of Urea SCR Exhaust Aftertreatment System for Diesel Engine. *SAE Technical Paper Series*, March 2002. 2002-01-0287.
- [77] L. Hofmann, K. Rusch, S. Fischer, and B. Lemire. Onboard Emissions Monitoring on a HD Truck with an SCR System Using NO_x Sensors. *SAE Technical Paper Series*, March 2004. 2004-01-1290.
- [78] A. Varma, C. Georgakis, N.R. Amundson, and R. Aris. Computational methods for the tubular chemical reactor. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 8 :319–330, 1976.
- [79] Y.S Cho and B. Joseph. Reduce-Order Steady-State and Dynamic Models of Separation Processes Part i. Development of the Model Reduction Procedure. *AIChE Journal*, 29(2) :261–269, 1983.
- [80] J-M Coron. Quelques résultats sur la commandabilité et la stabilisation des systèmes non linéaires. Technical report, Université Paris-Sud XI, 1999.
- [81] M.F. Hsieh and J. Wang. Nonlinear Model Predictive Control of Lean NO_x Trap Regenerations. *48th IEEE Conference on Decision and Control*, 2009.
- [82] D. Marie-Luce, P-A Bliman, D. Di-Penta, and M. Sorine. Control Oriented Modeling of a LNT-SCR After-Treatment Architecture. *SAE International Journal of Engines*, pages 1764–1775, June 2011. 2011-01-1307.
- [83] K. Rieif and R. Unbehauen. The Extended Kalman Filter as an exponential observer for nonlinear systems. *IEEE Trans. on Signal Processing*, 47(8) :2324–2328, 1999.
- [84] G.A. Einicke and L.B. White. Robust Extended Kalman Filtering. *IEEE Trans. on Signal Processing*, 47(9) :2596–2599, 1999.
- [85] J. R. Theis, M. Dearth, and R. McCabe. LNT+SCR Catalyst Systems Optimized for Nox Conversion on Diesel Applications. *SAE Technical Paper*, 2011. 2011-01-0305.

- [86] L. Xu, R. McCabe, P. Tennison, and H. W. Jen. Laboratory and Vehicle Demonstration of “2nd Generation” LNT+in situ SCR Diesel Emission Control Systems. *SAE International Journal of Engines*, 4 :158–174, December 2011. 2011-01-0308.
- [87] R.E. Kalman. On the general theory of control systems. *Proc. 1st IFAC Congress*, 1960.
- [88] R.E. Kalman. Mathematical description of linear dynamical systems. *SIAM J. Control*, 1 :152–192, 1963.
- [89] P. V. Kokotović. Applications of singular perturbation techniques to control problems. *SIAM*, 26(4), 1984.
- [90] A. Schuler, M. Votsmeier, P. Kiwic, J. Gieshoff, W. Hauptmann, A. Drochner, and H. Vogel. NH₃-SCR on Fe zeolite catalysts - From model setup to NH₃ dosing. *Chemical Engineering Journal*, pages 333–340, 2009.
- [91] N. Kato, K. Nakagaki, and N. Ina. Thick Film Z_rO₂ NO_x Sensor. *SAE Technical Paper Series*, February 1996. 960334.
- [92] N. Kato, H. Kurachi, and Y. Hamada. Thick Film Z_rO₂ NO_x Sensor for the Measurement of Low NO_x Concentration. *SAE Technical Paper Series*, February 1998. 980170.
- [93] L.Cummaranatunge, S.S. Mulla, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, and F.H. Ribeiro. Ammonia is a Hydrogen Carrier in the Regeneration of Pt/BaO/Al₂O₃ NO_x Trap with H₂. *Journal of catalysis*, December 2006.
- [94] D. Kondepudi and I. Prigogine. *MODERN THERMODYNAMICS From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley and Sons, 1998.
- [95] R.B. Banks. Growth and diffusion phenomena - Mathematical frameworks and applications. *Texts in applied mathematics*, 1994.
- [96] J.D. Murray. *Mathematical Biology*. Springer, 1989.
- [97] J.C. Wurzenberg and R. Wanker. Multi-Scale SCR Modeling, 1D Kinetic Analysis and 3D System Simulation. *SAE Technical paper series*, April 2005. 2005-01-0948.
- [98] V. Thomée. Galerkin finite elements method for parabolic problems. *Lecture Notes in Mathematics*, 1984.