

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 694 598

② N° d'enregistrement national :

93 09737

⑤ Int Cl⁵ : F 01 N 3/28 , B 01 J 29/04 , 29/16 , 29/36 //B 01 J 29/26

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 06.08.93.

⑫③ Priorité : 07.08.92 DE 4226112.

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 11.02.94 Bulletin 94/06.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société dite: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT — DE.*

⑦② Inventeur(s) : *Puppe Lothar, König Axel et Standt Ulrich-Dieter.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : *Rinuy Santarelli.*

⑤④ Utilisation d'un catalyseur pour réduire la quantité de particules ou leur diamètre ou les deux dans le gaz d'échappement d'un moteur Diesel.

⑤⑦ L'invention concerne l'utilisation d'un catalyseur pour réduire la masse et/ou le diamètre de particules dans le gaz d'échappement d'un moteur Diesel.

Le catalyseur utilisé est un catalyseur bifonctionnel qui contient un oxyde de métal de transition et une zéolite acide.

Application: réduction de la pollution atmosphérique par les particules contenues dans le gaz d'échappement de moteurs Diesel, notamment de véhicules automobiles.

FR 2 694 598 - A1



La présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur pour réduire la masse et/ou le diamètre de particules dans le gaz d'échappement d'un moteur Diesel au moyen d'un catalyseur bifonctionnel qui contient un oxyde de métal de transition et une zéolite acide.

Il est connu que lorsqu'on utilise des moteurs Diesel, notamment comme moteurs de véhicules automobiles, un inconvénient réside dans le fait que ces moteurs émettent des particules de noir de fumée dont le dégagement dans l'atmosphère ne peut être empêché qu'avec difficultés.

Une autre mesure classique connue pour empêcher le dégagement de particules de noir de fumée consiste à utiliser des filtres. L'inconvénient des filtres de ce genre est le danger d'obturation par les particules de noir de fumée après une durée d'utilisation relativement courte. En conséquence, pour régénérer les filtres à particules, on doit prendre des mesures qui consistent par exemple en un chauffage de courte durée de ces filtres à l'aide de dispositifs appropriés, jusqu'à la température d'inflammation des particules de noir de fumée déposées. De tels dispositifs dépendent de l'énergie et coûtent cher et ils ne constituent donc pas une solution technique par exemple pour les voitures de tourisme à moteur Diesel.

Il est également connu de réduire par voie catalytique la masse de particules. A cet effet, on utilise des catalyseurs d'oxydation qui contiennent comme composant

actif du platine déposé sur de l'oxyde d'aluminium. L'inconvénient de ces catalyseurs monofonctionnels à base de métaux nobles réside dans le fait que bien qu'ils réduisent la masse de particules dans les gaz d'échappement, ils exercent aussi
5 une action fortement oxydante sur le constituant SO_2 de ces gaz. La formation de sulfate liée à cette oxydation rend la masse de particules hygroscopique et conduit même à une élévation de cette masse dans des conditions déterminées. On doit compter en outre avec un dépôt de particules de sulfate
10 sur le catalyseur, ce qui peut nuire à l'efficacité.

Conformément à la demande de brevet allemand P 41 05 534 sans publication préalable, il est connu que la masse de particules peut être réduite sans formation ad-
ditionnelle de sulfate. Il a été constaté que des catalyseurs
15 contenant une zéolite et doués de propriétés acides ou de propriétés de craquage réduisaient la masse et/ou le diamètre de particules et la quantité d'hydrocarbures sans toutefois oxyder en sulfates le SO_2 contenu dans le gaz d'échappement. L'inconvénient est qu'il se forme toujours de faibles
20 quantités de particules, principalement à des températures $\leq 200^\circ\text{C}$.

Le problème était donc de réduire davantage la masse et/ou le diamètre des particules.

La Demanderesse vient de trouver que des cataly-
25 seurs contenant des zéolites, doués de propriétés acides et de propriétés de craquage, qui contiennent en outre des oxydes des métaux de transition, réduisaient la masse et/ou le diamètre des particules par rapport à l'art antérieur sans toutefois oxyder en sulfates le SO_2 contenu dans le gaz
30 d'échappement. Il est surprenant de constater que les catalyseurs zéolitiques contenant des additions d'oxydes métalliques n'exercent aucun effet oxydant sur le SO_2 contenu dans le gaz d'échappement même lorsque ce dernier se trouve à des températures élevées.

35 L'addition d'oxydes métalliques se manifeste de façon particulièrement avantageuse sur la réduction des

particules à des températures plus basses, si bien qu'en l'occurrence, la réduction des particules est jusqu'à 50 % supérieure à celle que donne un catalyseur zéolitique acide sans addition d'oxydes métalliques.

5 L'objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'un catalyseur pour réduire la masse et/ou le diamètre de particules dans le gaz d'échappement d'un moteur Diesel au moyen d'un catalyseur qui est une combinaison d'une zéolite douée de propriétés acides et d'un ou plusieurs
10 oxydes de métaux de transition et/ou oxydes des terres rares.

Des oxydes métalliques qui conviennent comme additifs sont de préférence TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , WO_3 , entre autres, ou des mélanges de ces oxydes.

15 On utilise avantageusement les oxydes en quantités de 0,1 à 20 % en poids, notamment de 0,5 à 10 % en poids.

Les oxydes métalliques qui constituent les additifs particulièrement appréciés sont TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 ,
20 MoO_3 , La_2O_3 et Ce_2O_3 .

Les additifs formés d'oxydes métalliques sont habituellement mélangés avec la zéolite, et on ajoute alors en outre un liant afin que ce mélange puisse adhérer au support sur lequel il est déposé (par exemple cordiélite,
25 métal) ou puisse être pressé en corps façonnés autoportants. Le mélange est homogénéisé par un broyage intense, par exemple à l'aide de broyeurs-mélangeurs à billes. Ensuite, les mélanges sont amenés par séchage au degré d'humidité permettant la granulation et ils sont pressés en corps
30 agglomérés à l'aide d'appareils appropriés, par exemple de granulateurs à cylindres. On peut également effectuer, comme on l'a déjà mentionné ci-dessus, un revêtement de supports, par exemple de corps agglomérés ou de corps monolithiques alvéolaires, avec une suspension des composants actifs.

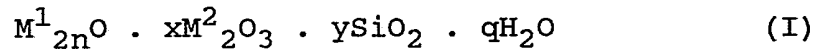
35 Il est également possible d'effectuer une imprégnation de catalyseurs zéolitiques avec des sels des

métaux de transition ou des terres rares, que l'on peut ensuite décomposer thermiquement.

Des zéolites qui conviennent particulièrement pour l'utilisation conforme à l'invention comprennent les types structuraux suivants : faujasites, pentasils, mordénites, ZSM 12, zéolite β , zéolite L, zéolite Ω , PSH-3, ZSM 22, ZSM 23, ZSM 48, EU-1, NU-86, offretithe, ferriérite, etc.

Des zéolites du type pentasil présentent avantageusement un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25 à 2000, notamment compris entre 40 et 600.

Les zéolites sont caractérisées par la formule générale (I)



Dans cette formule :

- 15 M^1 désigne un équivalent d'un cation échangeable, n désignant la valence et le nombre correspondant à l'équivalence de charge de M^2 ;
- M^2 est un élément trivalent qui forme en commun avec le silicium l'ossature d'oxydes de la
- 20 zéolite ;
- y/x est le rapport $\text{SiO}_2/\text{M}^2_2\text{O}_3$;
- q désigne la quantité d'eau adsorbée.

Par leur structure fondamentale, les zéolites sont des aluminosilicates cristallins qui sont formés d'un

25 réseau de tétraèdres de SiO_4 et de M^2O_4 . Les tétraèdres individuels sont liés entre eux à leurs angles par des ponts oxygène et forment un réseau spatial qui est uniformément parcouru de canaux et de cavités. Les structures zéolitiques individuelles se distinguent par la disposition et la

30 grandeur des canaux et des cavités de même que par leur composition. Des cations échangeables sont incorporés pour compenser la charge négative du réseau, qui provient de la proportion de M^2 . La phase aqueuse adsorbée $q\text{H}_2\text{O}$ peut être éliminée de façon réversible sans que l'ossature perde sa

35 structure.

M^2 est fréquemment l'aluminium, mais il peut être remplacé en partie ou en totalité par certains autres éléments trivalents.

Une description de zéolites est donnée par exemple dans la monographie de D.W. Breck intitulée "Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use", J. Wiley & Sons, New-York, 1974. On trouvera une autre description, en particulier des zéolites riches en SiO_2 qui sont intéressantes pour des applications catalytiques, dans la monographie de P.A. Jacobs et J.A. Martens intitulée "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", Studies in Surface Science and Catalysis, volume 33, publié sous la direction de B. Delmon et J.I. Yates, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New-York-Tokyo, 1987.

Dans les zéolites utilisées conformément à l'invention, M^2 désigne un ou plusieurs éléments du groupe Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As et Sb, ils représentent préférentiellement un ou plusieurs éléments du groupe Al, B, Ga et Fe.

Comme cations échangeables M^1 , les zéolites mentionnées peuvent contenir des terres rares et/ou des protons. Des cations échangeables qui conviennent également sont par exemple ceux de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd ainsi que des métaux de transition tels que, par exemple, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Re ou Pt.

On apprécie conformément à l'invention des catalyseurs qui contiennent des zéolites des types structuraux mentionnés ci-dessus dans lesquelles au moins une partie des cations métalliques ont été échangés contre des ions hydrogène, de préférence 50 à 100 %, notamment 80 à 100 % de tous les cations métalliques initialement présents, et qui contiennent en outre les additifs formés d'oxydes métalliques.

Les formes H^+ acides des zéolites sont avantageusement préparées de façon telle qu'on échange les ions métalliques contre des ions ammonium et on calcine ensuite la

zéolite ainsi traitée par échange. Une répétition du processus d'échange suivie d'une calcination dans des conditions définies mène dans le cas de zéolites du type de la faujasite à des zéolites dites ultrastables, appauvries en aluminium, 5 qui sont rendues thermiquement et hydrothermiquement plus stables par ce processus de désalumination. Une autre possibilité d'obtention de zéolites du type faujasite riches en SiO_2 consiste à conduire le traitement approprié de la zéolite anhydre avec du SiCl_4 à des températures élevées (\geq 10 150°C). De l'aluminium est alors éliminé en même temps que du silicium est incorporé au réseau. Un traitement par l'hexafluorosilicate d'ammonium mène également à une faujasite riche en SiO_2 , dans des conditions déterminées.

Une autre possibilité d'incorporation/échange de 15 protons consiste à mettre le procédé en oeuvre avec des acides minéraux dans le cas de zéolites qui présentent un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suffisamment haut (> 5). On peut alors également obtenir des zéolites appauvries en aluminium.

Il est également connu que l'échange ionique avec 20 des ions de métaux trivalents des terres rares, individuellement et/ou en mélanges, qui peuvent être de préférence riches en lanthane et en cérium, conduit à des centres acides principalement dans le cas de la faujasite. Il est en outre connu que lors de l'incorporation de cations métalliques 25 multivalents dans des zéolites, des centres acides sont produits.

Les exemples suivants illustrent l'activité des catalyseurs acides zéolitiques ou contenant des zéolites, qui renferment en outre des additifs formés d'oxydes métalliques, 30 en ce qui concerne la réduction de la quantité de particules et la transformation d'hydrocarbures dans les gaz d'échappement de moteurs Diesel. Les formes de réalisation données à titre d'exemples ne constituent nullement une limitation de l'invention.

Les résultats sont obtenus pour un moteur Diesel dans les conditions mentionnées sur les Tableaux. Le catalyseur a pour dimensions un diamètre de 102 mm et une longueur de 152 mm. Il s'agit de monolithes revêtus.

5 Exemple 1

Zéolite Y contenant des terres rares : zéolite Y acide traitée par échange avec des terres rares, ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,9 et un degré d'échange d'environ 90 % et contenant aussi 2 % en poids de WO_3 par rapport à la fraction de zéolite.

	Nombre de tours [tr/min]	Pression effective moyenne [bars]	Température au niveau du collecteur [°C]	Transformation des hydrocarbures [%]	Transformation des particules [%]
	2000	1	159	26,8	20,4
15	2000	6	425	33,4	34,9

Exemple 2

Zéolite Y contenant des terres rares : zéolite Y acide traitée par échange avec des terres rares, présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,9 et un degré d'échange d'environ 90 %, additionné de 2 % de MoO_3 par rapport à la fraction de zéolite.

	Nombre de tours [tr/min]	Pression effective moyenne [bars]	Température au niveau du collecteur [°C]	Transformation des hydrocarbures [%]	Transformation des particules [%]
25	2000	1	159	22,3	19,5
	2000	6	425	30,6	36,1

Exemple 3

Zéolite Y sous la forme H : zéolite Y acide désaluminée ayant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 50 et contenant une addition de 2 % de WO_3 par rapport à la zéolite.

	Nombre de tours [tr/min]	Pression effective moyenne [bars]	Tempéra- ture au niveau du collecteur [°C]	Transfor- mation des hydro- carbures [%]	Transfor- mation des particules [%]
	2000	1	159	34,3	26,3
5	2000	6	425	29,5	36,1

Exemple 4

Zéolite Y sous la forme H : zéolite Y acide désaluminée ayant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 50 et contenant une addition de 2 % de MoO_3 par rapport à la zéolite.

	Nombre de tours [tr/min]	Pression effective moyenne [bars]	Tempéra- ture au niveau du collecteur [°C]	Transfor- mation des hydro- carbures [%]	Transfor- mation des particules [%]
	2000	1	159	30,9	21,5
15	2000	6	425	26,7	34,8

Exemple comparatif 5

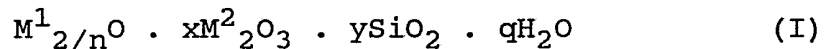
Zéolite Y contenant des terres rares : zéolite Y acide traitée par échange avec des terres rares, ayant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,9 et un degré d'échange d'environ 90 % (sans addition d'oxyde métallique).

	Nombre de tours [tr/min]	Pression effective moyenne [bars]	Tempéra- ture au niveau du collecteur [°C]	Transfor- mation des hydro- carbures [%]	Transfor- mation des particules [%]
	2000	1	159	20,6	15,1
25	2000	6	425	27,8	34,0

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un catalyseur pour réduire la masse et/ou le diamètre de particules dans le gaz d'échappement d'un moteur Diesel, caractérisée en ce que le catalyseur
5 est une association entre une zéolite douée de propriétés acides et un ou plusieurs oxydes de métaux de transition et/ou oxydes des terres rares.

2. Utilisation d'un catalyseur suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la zéolite douée de
10 propriétés acides répond à la formule générale :



dans laquelle

M^1 est un équivalent d'un cation échangeable dont le nombre correspond à la fraction de M^2 , n désignant la valence du cation ;
15

M^2 est un élément trivalent qui forme en commun avec le silicium l'ossature d'oxydes de la zéolite ;

y/x est le rapport $SiO_2/M^2_2O_3$;

20 q est la quantité d'eau adsorbée.

3. Utilisation suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la zéolite est du type de la faujasite.

4. Utilisation suivant la revendication 3,
25 caractérisée en ce que la zéolite est une faujasite désaluminée.

5. Utilisation suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la zéolite est du type pentasil.

30 6. Utilisation suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la zéolite du type pentasil a un rapport SiO_2/Al_2O_3 de 25 à 2000, de préférence compris entre 40 et 600.

7. Utilisation suivant l'une des revendications
35 1 et 2, caractérisée en ce que la zéolite est une zéolite du type de la mordénite.

8. Utilisation suivant la revendication 7, caractérisée en ce que la zéolite est une mordénite désaluminée.

5 9. Utilisation suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la zéolite contient comme cations échangés un ou plusieurs éléments du groupe des éléments du deuxième sous-groupe du Système Périodique des Eléments et/ou des éléments des terres rares.

10 10. Utilisation suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la zéolite contient comme cations échangés un ou plusieurs éléments de transition.

15 11. Utilisation suivant la revendication 10, caractérisée en ce que les éléments de transition sont Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn et/ou V.

12. Utilisation suivant la revendication 10, caractérisée en ce que la zéolite contient du cuivre comme élément de transition.

20 13. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise comme oxydes de métaux de transition et/ou comme oxydes des terres rares TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , Y_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , WO_3 ou des mélanges de ces oxydes.

25 14. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les oxydes sont utilisés en quantités de 0,1 à 20 % en poids par rapport à la zéolite.