

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/131902 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/06 (2006.01) **B01J 23/10** (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) **B01J 23/42** (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01) **B01J 37/00** (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq,
F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/054400

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2007 (07.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06 04356 16 mai 2006 (16.05.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES** [FR/FR];
52 rue de la Haie Coq, F-93300 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ROHART,
Emmanuel** [FR/FR]; 7 rue de la Sablière, F-17220 Sainte
Soulle (FR). **PITOIS, Claire** [FR/FR]; 9 rue Pasteur,
F-95520 Osny (FR). **YOKOTA, Kazuhiko** [JP/JP]; 2-2-9
#1003 Ikuta-cho, Chuo-ku, Kobe 651-0092 (JP). **BEL-
LIERE-BACA, Virginie** [FR/FR]; 23bis rue de l'Eglise,
F-78570 Andresy (FR). **HARLE, Virginie** [FR/FR]; 7
impasse Bellevue, F-60300 Senlis (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS USED ESPECIALLY FOR TRAPPING NITROGEN OXIDES (NOX)

(54) Titre : COMPOSITIONS UTILISEES NOTAMMENT POUR LE PIEGEAGE D'OXYDES D'AZOTE (NOX)

(57) Abstract: This invention concerns an alumina-based composition particularly for permitting the tapping of nitrogen oxides that are contained in a gaseous fluid. This composition is formed by alumina, cerium and a divalent metal M chosen from the group which includes barium, strontium or an association of these two elements and it is characterized in that at least 10% of the weight of element M expressed by weight of oxide in contrast to the total weight of the composition and also in that the aluminate compound of the metal element M, formula MAI₂O₄, is absent. In other words this compound is not detectable by x-ray diffraction of the composition, following its calcinations with the air at 700°C for two hours.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition à base d'alumine permettant notamment le piégeage des oxydes d'azote contenus dans un fluide gazeux. Cette composition est à base d'alumine, de cérium et d'un métal divalent M choisi dans le groupe comprenant le baryum, le strontium ou une association de ces deux éléments et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 10% en poids de l'élément M exprimé en poids d'oxyde par rapport au poids total de la composition et en ce que le composé aluminate de l'élément métallique M de formule MAI₂O₄ est absent, c'est-à-dire que ce composé n'est pas détectable par diffraction des rayons X sur la composition, après calcination sous air de celle-ci à une température de 700 °C pendant 2 heures.

WO 2007/131902 A2

COMPOSITIONS UTILISEES NOTAMMENT POUR LE PIEGEAGE D'OXYDES D'AZOTE (NOX)

La présente invention concerne une composition à base d'alumine
5 permettant notamment le piégeage des oxydes d'azote contenus dans un fluide gazeux.

Elle concerne plus particulièrement une composition pouvant être utilisée dans des dispositifs de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne tels que les moteurs à essence ou les moteurs Diesel.

10 En effet, la protection de l'environnement requiert et impose des normes de plus en plus sévères sur le traitement des effluents ou des rejets industriels ou domestiques.

Notamment, dans le domaine du transport et des moteurs, la sévérisation des normes sur les rejets gazeux néfastes impose la mise au point de
15 systèmes d'abatteurs catalytiques efficaces et durables, particulièrement vis-à-vis des oxydes d'azote plus particulièrement NO et N₂O, désignés ci-après par le symbole NO_x.

De nombreuses solutions ont déjà été proposées pour réduire les émissions des oxydes d'azote dans les gaz d'échappement des moteurs à
20 combustion interne, notamment des moteurs à essence.

Ainsi, les catalyseurs appelés "trois voies" permettant de réduire simultanément les teneurs en hydrocarbures, CO et NO_x sont proposés depuis de nombreuses années.

Toutefois, dans le cas des moteurs Diesel ou des moteurs à essence
25 fonctionnant en mélange pauvre (rapport combustible/comburant, appelé également richesse, inférieur au rapport stoechiométrique), les catalyseurs "trois voies" sont inadaptés vis-à-vis des NO_x.

Pour abattre les NO_x issus de ces conditions oxydantes, il a été proposé des systèmes comprenant un piège à NO_x. Ces systèmes reposent sur un
30 mécanisme complexe pour lequel les oxydes d'azote (NO et NO₂), sont, dans une première étape, stockés - essentiellement sous la forme de nitrates sur la surface du catalyseur - puis convertis en azote dans une deuxième étape. Cette conversion est notamment obtenue par modification du régime de fonctionnement du moteur de manière à augmenter la richesse du mélange et
35 ainsi basculer dans un milieu riche et réducteur propice à la conversion des NO_x en azote.

Les systèmes connus et proposés de piégeage des oxydes d'azote présentent toutefois des inconvénients majeurs:

- un domaine de fonctionnement (fenêtre de fonctionnement) restreint en température. On considère qu'un bon système de piégeage des NOx doit opérer de façon optimale entre environ 200°C et environ 600°C

- une durabilité insuffisante liée au manque de stabilité thermique.

5 Les principaux systèmes comprennent une composition de piégeage à base d'alumine et par exemple de baryum obtenue par imprégnation d'un composé de baryum sur un support poreux constitué par de l'alumine. Ces systèmes sont connus pour leur forte aptitude au stockage des NOx essentiellement lorsque le catalyseur est neuf, mais perdent rapidement cette

10 capacité limitant ainsi fortement leur utilisation. Ce phénomène est d'autant plus rapide que le rapport baryum sur alumine est élevé.

Un des buts de la présente invention est de proposer une composition présentant de bonnes propriétés de stabilité notamment thermique et pouvant être utilisée dans un système de piégeage des oxydes d'azote avec une très

15 bonne efficacité sur un domaine ou fenêtre de température, très large, et notamment, à des températures basses de l'ordre de environ 200°C ou même inférieure.

A cet effet, l'invention propose une composition solide à base d'alumine, de cérium et d'un métal divalent M choisi dans le groupe comprenant le baryum, le strontium ou une association de ces deux éléments caractérisée en

20 ce qu'elle comprend au moins 10% en poids de l'élément M exprimé en poids d'oxyde par rapport au poids total de la composition et en ce que le composé aluminat de l'élément métallique M de formule MAI_2O_4 est absent, c'est-à-dire que ce composé n'est pas détectable par diffraction des rayons X sur la

25 composition, après calcination sous air de celle-ci à une température de 700 °C pendant 2 heures.

L'absence de composé de formule MAI_2O_4 est avantageusement une caractéristique de la composition de l'invention après calcination sous air à une température de 800°C pendant 2 heures, et encore plus avantageusement

30 après calcination sous air à une température de 900°C pendant 2 heures.

Selon une caractéristique de l'invention, les éléments cérium et M sont présents dans la composition majoritairement sous forme d'oxyde, de carbonate ou sous forme de solution solide dans l'alumine. Ces différentes formes peuvent être présentes conjointement dans la composition.

35 D'autres formes de ces éléments peuvent être présentes de manière minoritaire.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la concentration en élément M exprimée en oxyde est avantageusement comprise entre 10 et 25%

en poids et encore plus préférentiellement entre 15 et 22% en poids, par rapport à la composition totale.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration en cérium exprimée en poids d'oxyde de cérium par rapport au poids total de la composition est supérieure ou égale à 2%, avantageusement compris entre 2% et 15% (bornes incluses).

La composition de l'invention se caractérise en ce que les différents éléments la composant sont avantageusement, sensiblement répartis de manière homogène dans la composition. Cette répartition homogène peut être mise en évidence par microscope électronique à balayage et/ou transmission.

A ce sujet, l'analyse MEB/EDS montre l'absence d'agrégats d'oxyde de cérium de taille supérieure à 100 nm. Cette analyse met aussi en évidence des particules d'oxydes de cérium finement divisées en interaction avec les autres composants de la composition.

L'analyse MET montre en effet que les particules d'oxyde de cérium présentent une taille moyenne qui est d'au plus 10 nm, cette taille dépendant de la température de calcination mise en œuvre lors de la préparation du produit. Cette taille de particules de 10 nm est vérifiée par analyse DRX des produits calcinés à 1000°C, 2 heures sous air et cette taille, mesurée par cette même technique, peut être plus faible, par exemple d'au plus 7 nm ou encore plus particulièrement d'au plus 6 nm pour des produits ayant été calcinés à plus basse température par exemple à 900°C ou 600°C respectivement, 2 heures sous air.

Ainsi, une telle composition ne pourra être obtenue par les procédés classiques d'imprégnation d'un ou plusieurs oxydes, notamment des oxydes de cérium et/ou de l'élément M sur un support constitué avantageusement par l'alumine.

Par contre, tous les procédés de fabrication dont certains seront décrits ultérieurement, permettant d'obtenir une composition solide avec une répartition sensiblement homogène des différents éléments métalliques sont convenables pour la présente invention.

Par absence de composés aluminates de formule MAI_2O_4 , il faut comprendre que les pics correspondant au composé MAI_2O_4 sont absents du diffractogramme des rayons X sur la composition calcinée à une température de 700°C pendant 2 heures. Ainsi, dans le cas où M représente le baryum, les pics correspondant au composé $BaAl_2O_4$ (fiche ICCD-PDF (International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File) n° 730202 faisant référence) sont absents du diffractogramme aux rayons X obtenu.

Si le diffractogramme des rayons X sur une composition avant utilisation de celle-ci dans un système de piégeage des oxydes d'azote mais après calcination sous air à 700°C pendant 2 heures, ne présente pas ces pics et que la composition correspond à celle décrite précédemment, cette composition est conforme à l'invention.

Comme le démontre les essais décrits ultérieurement, l'absence de composé ou phase correspondant à la structure MAI_2O_4 permet d'obtenir une composition de surface spécifique élevée, après calcination pendant 2 heures, à 900°C ou 1000°C. De plus, la diminution de cette surface spécifique pendant l'utilisation de la composition dans un système de piégeage des oxydes d'azote est faible.

Les compositions conformes à l'invention présentent avantageusement, une surface spécifique égale ou supérieure à 80m²/g après calcination à 900°C sous air pendant deux heures, avantageusement supérieure à 90 m²/g. Préférentiellement, ces compositions présentent une surface spécifique égale ou supérieure à 70m²/g après calcination à 1000°C, sous air, pendant deux heures, encore plus préférentiellement supérieure à 80 m²/g.

On entend par surface spécifique la surface B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER. EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)"

Selon une nouvelle caractéristique de l'invention, le composé M est préférentiellement le baryum.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la composition peut comprendre d'autres éléments métalliques désignés dans la suite du texte par la lettre P.

Ces éléments métalliques sont choisis dans le groupe comprenant le fer, le zirconium, le manganèse, le calcium, le potassium, le magnésium, les terres rares.

Par terres rares, on entend les éléments appartenant au groupe des lanthanides, l'yttrium inclus.

Ces éléments métalliques peuvent être présents dans la composition seul ou en combinaison. Avantageusement, les éléments métalliques tels que le fer, le manganèse peuvent être présents seuls ou en combinaison pour favoriser l'oxydation de NO en NO₂. Les autres éléments appartenant notamment à la famille des lanthanides peuvent également être présents pour améliorer notamment la stabilité thermique de la composition.

Comme élément métallique P préféré de l'invention, on peut citer le lanthane, le praséodyme, le néodyme, l'yttrium, le zirconium, le fer et le manganèse et leurs combinaisons.

5 Ces éléments métalliques sont présents dans la composition majoritairement sous forme oxyde, carbonate ou de solution solide dans l'alumine et/ou l'oxyde cérium. Ces différentes formes peuvent être présentes conjointement dans la composition.

10 Cette liste est donnée à titre indicatif et n'est pas exhaustive. Ainsi, tout élément métallique qui permet d'améliorer certaines propriétés de la composition de l'invention est convenable. Toutefois, les éléments métalliques générant des composés toxiques ou qui sont eux-mêmes toxiques pour l'environnement ne sont pas souhaités.

15 La concentration pondérale totale en éléments P et en cérium dans la composition est supérieure ou égale à 5% en poids, avec avantageusement une concentration en oxyde de cérium supérieure ou égale à 2% de la composition totale. Ces concentrations sont exprimées en poids d'oxyde des éléments par rapport au poids de la composition totale.

Avantageusement, la concentration en éléments dopants P et en cérium est comprise entre 5 et 15 %, bornes incluses.

20 Les compositions de l'invention présentent une capacité de piégeage des oxydes d'azote très élevée dès une température de environ 200°C et sur une large plage de température, par exemple entre environ 200°C et environ 600 °C, plus particulièrement entre 200 °C et 500 °C.

25 Les compositions de l'invention peuvent être avantageusement utilisées comme support pour des éléments catalytiquement actifs. Ainsi, dans le cas du traitement des gaz d'échappement, des éléments catalytiquement actifs pour l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote sont déposés sur la surface des compositions de l'invention selon les procédés classiques de fabrication des catalyseurs supportés.

30 Toutefois, certaines compositions de l'invention présentent la propriété de favoriser l'oxydation de NO en NO₂, en absence d'éléments catalytiquement actifs décrits dans le paragraphe précédent. Cette propriété est notamment présente et efficace quand du fer et/ou du manganèse sont présents dans la composition. Ainsi, pour de telles compositions, l'élément catalytiquement actif
35 peut être absent ou présent en de faible quantité.

Les compositions de l'invention peuvent également être associées à d'autres systèmes catalytiques, notamment à des systèmes catalytiques de

réduction des oxydes d'azote en composés non toxiques ou agressifs pour l'environnement.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées sous forme de poudre, granulés ou billes, ou sous forme d'extrudés notamment en forme de
5 nid d'abeille.

Elles peuvent également être utilisées comme revêtement d'une structure compacte notamment en forme de nid d'abeille résistant à la température telle que des structures en céramique, métallique ou analogues. On désigne un tel revêtement de surface par l'expression "wash-coat"

10 Comme exemple de modes de réalisation de procédé de fabrication des compositions de l'invention, on peut citer les procédés mettant en œuvre comme matières premières, un précurseur d'alumine qui sera mélangé avec des composés solubles ou des sols ou gels d'éléments M et de cérium.

Par précurseur d'alumine, on entend tout précurseur, comme par
15 exemple, les gels de boehmite qui après calcination sous air entre 500°C et 700°C donneront un composé correspondant à une alumine de transition mise en évidence par diffraction des rayons X.

Un premier mode de réalisation du procédé d'obtention de ces compositions comprend les étapes suivantes :

- 20 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant des composés solubles du cérium, un précurseur d'alumine et éventuellement des composés solubles des éléments M et/ou P;
- on chauffe le mélange;
- on récupère et isole le solide formé;
25 - on calcine le solide obtenu à une température et une durée déterminées.

Les éléments M et/ou P peuvent être introduits à toute étape du procédé soit sous forme de composés solubles ou sous forme de gel ou solutions colloïdales. Ainsi, dans une variante du procédé, les éléments M et P sont
30 introduits dans le milieu après l'étape de traitement thermique ou par chauffage du mélange cérium/alumine.

Par composés solubles du cérium, des éléments M ou P, on entend des composés solubles dans le solvant liquide utilisé pour réaliser le mélange. Le solvant préféré est avantageusement de l'eau.

35 Ainsi, ces composés peuvent être choisis parmi les sulfate, nitrate, chlorure, acétate des éléments précités. Il est également possible, sans sortir du cadre de l'invention, d'utiliser des sols ou gels aqueux de ces différents éléments, appelés également solutions colloïdales.

Par gel ou sol, on distingue tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales, c'est à dire des dimensions comprises entre environ 1 nm et environ 500nm, à base d'un composé de cérium, d'élément M ou P, ce composé étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté en suspension dans une phase liquide aqueuse. Les dites particules peuvent, en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, acétates, chlorures ou des ions ammonium. On notera que dans un tel sol ou gel, les éléments peuvent se trouver soit totalement sous la forme colloïde, soit sous la forme d'ions et colloïdes.

Il est avantageux d'utiliser des composés présentant une pureté élevée, de préférence d'au moins 99 % et plus particulièrement d'au moins 99,5 %.

Les solutions aqueuses des composés des éléments cérium, M et P peuvent présenter une acidité libre initiale qui peut être éventuellement ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Comme base convenable pour ajuster l'acidité libre on peut citer, par exemple, l'ammoniaque ou les hydroxydes (sodium, potassium...), l'ammoniaque étant préférée. Comme acide convenable pour ajuster l'acidité libre, on peut citer l'acide nitrique.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce chauffage ou traitement thermique est de préférence d'au moins 70°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Elle peut ainsi être comprise entre 100°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 100 et 350°C, de préférence entre 100 et 200°C.

L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). Il est bien entendu également possible d'appliquer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour des températures voisines de 100°C.

Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte ou non oxydante, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un produit solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage, centrifugation, atomisation. L'atomisation est la technique préférée.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être éventuellement soumis à des lavages.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le produit solide récupéré, est calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit obtenu, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300°C et 1000°C.

Les compositions de l'invention peuvent être obtenues selon une seconde variante de procédé qui consiste également à former un mélange, en milieu liquide, de composés solubles de cérium, élément M et éventuellement élément P, avec un précurseur d'alumine.

Le mélange est avantageusement directement séché, de préférence par atomisation. Le produit solide récupéré, après d'éventuels lavages, est calciné sous air dans les conditions similaires à celles indiquées pour le premier mode de réalisation.

Comme dans le premier mode de réalisation, on peut utiliser des gels ou sol des éléments cérium, M ou P à la place des composés solubles.

Dans ces procédés, le mélange de départ peut être, indifféremment, obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide qui seront introduits, par la suite, dans un pied de cuve d'eau, soit directement à partir de

solutions aqueuses de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

Comme indiqué précédemment, les compositions de l'invention sont généralement associées avec un élément catalytique dont la première fonction
5 est de favoriser l'oxydation du NO en NO₂. Ces éléments sont connus, et sont généralement des métaux et plus particulièrement des métaux précieux. On entend par là l'or, l'argent et les métaux de la mine ou du groupe du platine, c'est-à-dire le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine. Ces métaux peuvent être utilisés seuls ou en association. Le platine
10 peut être utilisé tout particulièrement, seul ou en association avec notamment le rhodium et/ou le palladium et, dans le cas d'une association, en proportion majoritaire par rapport à l'autre métal ou aux autres métaux.

La quantité d'élément catalytique, par exemple un métal précieux, peut être comprise par exemple entre 0,05% et 10%, de préférence entre 0,1% et
15 5%, cette quantité étant exprimé en masse de métal sous forme métallique par rapport à la masse de l'ensemble composition plus élément catalytique.

Toutefois, comme indiqué précédemment, cet élément catalytique peut être absent ou présent à des quantités très faibles, notablement inférieures à 0,05%, dans le cas où la composition comprend des éléments P favorisant
20 l'oxydation de NO en NO₂ tel que le manganèse et/ou le fer.

Le métal décrit précédemment peut être introduit dans la composition de l'invention par toute méthode connue, par exemple par imprégnation de la composition par une solution aqueuse contenant le précurseur dudit catalyseur comme un complexe aminé du platine.

25 Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs Diesel ou de moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre.

30 La composition utilisée dans le procédé de l'invention fonctionne comme piège à NO_x quand elle est mise en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stoechiométrique des carburants ou
35 combustibles et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stoechiométrique $\lambda = 1$. La valeur λ est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz sont ceux de moteur fonctionnant

en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple des gaz de moteurs du type Diesel, c'est à dire d'au moins 5% en volume ou de plus de 5%, plus
5 particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5 et 20%.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, la composition utilisée comme piège à NOx peut être associée à des systèmes complémentaires de dépollution, comme des catalyseurs trois voies, qui sont efficaces lorsque la
10 valeur de λ est inférieure ou égale à 1 dans les gaz, ou encore à des systèmes à injection d'hydrocarbures ou à recyclage des gaz d'échappement (système EGR) pour les Diesels.

On peut également associer la composition, ou le catalyseur contenant la composition à d'autres systèmes de dépollution comme des filtres à particules, des catalyseurs d'oxydation, des catalyseurs d'hydrodésulfuration, des
15 systèmes ou dispositifs d'abattement des NOx notamment par réduction avec l'urée ou l'ammoniac

Cette composition peut aussi être utilisée dans un dispositif comprenant un revêtement (wash coat) à base de la composition, sur un substrat du type
20 par exemple monolithe métallique ou en céramique.

L'invention concerne donc aussi un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé tel qu'il a été décrit plus haut et qui est caractérisé en ce qu'il comprend en tant que piège à NOx la composition qui a été décrite précédemment. Ce dispositif peut être une ligne d'échappement montée sur
25 un véhicule automobile à moteur Diesel ou essence à mélange pauvre et qui inclut un élément catalytique qui comporte cette composition.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et en référence à la figure 1 représentant les diffractogrammes des rayons X
30 obtenus sur les compositions A et F décrites ci-dessous.

Dans les exemples ci-dessous, les concentrations des éléments dans les composition sont exprimées en poids d'oxyde de cérium (CeO_2) ou oxyde de baryum (BaO) par rapport au poids total de la composition.

35 Exemple 1 : préparation d'une composition A

Dans un bécher muni d'un barreau aimanté et d'une électrode de pH, on ajoute 40,0 g de boehmite (Sasol Pural SB1) dans 320 g d'eau déminéralisée

sous agitation. Le pH de la suspension est ramené à 2 par ajout d'acide nitrique.

Dans 177 g du gel de boehmite formé précédemment, on ajoute 5,705 g de solution de nitrate cérique à 250 g/l en oxyde total. Le pH de la suspension
5 obtenue est d'environ 1,3. Cette suspension est chauffée à 100 °C pendant 2h.

Pendant ce temps, dans un bécher muni d'un barreau aimanté, on mélange 6,90 g de nitrate de baryum à 120 g d'eau déminéralisée. Le pH de cette solution est ramené à pH 1,9 par ajout d'acide nitrique.

10 On ajoute ensuite cette solution de nitrate de baryum à la suspension décrite ci-dessus sous agitation et refroidie.

La suspension ainsi obtenue est atomisée sur un appareil du type Büchi. La poudre obtenue est calcinée sous air à 500°C pendant 2h.

La composition A obtenue contient :

15

Al ₂ O ₃	: 75%
Ce	: 5 %
Ba	: 20 %

La composition présente les propriétés suivantes :

- Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures :
81 m²/g

20 - Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures :
73 m²/g

Un diffractogramme des rayons X a été obtenu sur la composition calcinée à 900 °C pendant 2 heures. Il est représenté à la figure 1. Les pics caractéristiques de la phase BaAl₂O₄ sont absents.

25

Exemple 2 : préparation de la composition B.

Cette composition a été préparée selon le procédé décrit à l'exemple 1.

La composition B contient :

30

Al ₂ O ₃	: 80%
Ce	: 5 %
Ba	: 15 %

La composition présente les propriétés suivantes :

- Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures : 110 m²/g
- Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures : 90 m²/g

5

Exemple 3 : préparation de la composition C

Cette composition a été préparée selon le procédé décrit à l'exemple 1.
La composition C contient :

10

Al ₂ O ₃	: 85%
Ce	: 5 %
Ba	: 10 %

La composition présente les propriétés suivantes :

- Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures : 124 m²/g
- Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures : 96 m²/g

15

Exemple 4 : préparation de la composition D

Dans 177 g de gel de boehmite préparé comme décrit dans l'exemple 1 et acidifié à pH= 1,5 avec acide nitrique, on ajoute 6,90 g de nitrate de baryum et 6,173 ml du sol d'oxyde de cérium décrit dans le brevet européen n° 208581. La suspension est ensuite atomisée sur un appareil de type Büchi. La poudre obtenue est calcinée sous air à 500°C pendant 2h.

25

La composition D contient :

Al ₂ O ₃	: 75 %
Ce	: 5 %
Ba	: 20 %

La composition présente les propriétés suivantes :

- Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures : 101 m²/g
- Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures : 82 m²/g

30

Exemple 5 : préparation de la composition E

Dans un bécher, muni d'un barreau aimanté, on ajoute 3,457 g de nitrate
5 de céreux à 496 g/l en oxyde total. A cette solution on y ajoute une solution
de 6,90 g de nitrate de baryum et 120 g d'eau déminéralisée sous agitation.
Cette solution est ensuite ajoutée dans 177 g du gel de boehmite préparé
comme décrit dans l'exemple 1. La suspension ainsi obtenue est atomisée sur
un appareil de type Büchi. La poudre obtenue est calcinée sous air à 500°C
10 pendant 2h.

La composition E contient :

Al_2O_3	: 75 %
Ce	: 5 %
Ba	: 20 %

La composition présente les propriétés suivantes :

- 15 - Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures :
102 m²/g
- Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures :
86 m²/g

20 Les diffractogrammes obtenus sur les compositions B à E après
calcination à 900°C pendant 2 heures sous air, non représentés dans le
présent texte, ne comprennent pas de pics caractéristiques de la phase
 BaAl_2O_4 et sont semblables à celui obtenu sur la composition A.

25 Exemple 6 comparatif : Préparation d'une composition F par un procédé
d'imprégnation à sec

Dans un bécher, muni d'un barreau aimanté, on chauffe à 80°C la
solution contenant 3,45 g de nitrate de baryum (Prolabo Rectapur 99 %), 17,5
g d'eau déminéralisée, 1,729 g de solution de nitrate de céreux à 496 g/l en
30 oxyde total.

Cette solution est imprégnée à 80°C sur 15,69 g d'alumine obtenue par
calcination d'un gel de boehmite SBI de l'exemple 1) 1000 sous air pendant 2
heures.

L'alumine imprégnée est alors séchée à 100°C pendant 3h. Cette
35 procédure est répétée une deuxième fois avec la même quantité de la solution

de nitrate de baryum et de nitrate de céreux à 80°C. L'alumine ainsi obtenue est séchée à 100°C pendant 3h. La poudre obtenue est calcinée sous air à 500°C pendant 2h.

Al ₂ O ₃	: 75 %
Ce	: 5 %
Ba	: 20 %

5

La composition présente les propriétés suivantes :

- Surface spécifique après calcination sous air à 900 °C pendant 2 heures : 69 m²/g

10 - Surface spécifique après calcination sous air à 1 000°C pendant 2 heures : 67 m²/g

Le diffractogramme obtenu sur la composition E après calcination à 900 °C pendant 2 heures sous air, représenté à la figure 1, comprend les pics caractéristiques de la phase BaAl₂O₄.

15

Exemple 7 : test catalytique

Cet exemple donne les résultats de mesure de la capacité de stockage des NOx pour des compositions catalytiques à 1% poids de platine préparées à partir des compositions des exemples précédents et de la manière qui suit.

20 5 g de composé selon l'un des exemples ci-dessus sont introduits dans un bécher puis recouverts d'eau (50 ml) avant l'addition d'une solution de sel hydroxyde tétraamine de platine (3,125 ml à 16 g/l). Après évaporation à l'évaporateur rotatif, la composition catalytique ainsi obtenue est séchée 25 heures à l'étuve à 120°C, puis calcinée à 500°C sous air pendant 2 heures et vieillie à 700°C sous un mélange 90% air-10% H₂O pendant 4 heures.

La mesure de la capacité de stockage des NOx est réalisée dans les conditions suivantes :

30 La composition catalytique telle que préparée ci-dessus est introduite dans un réacteur puis prétraitée à 300°C pendant 12 heures sous flux gazeux de composition suivante :

(9% O₂ + 10% H₂O + 2%SO₂ + 79% N₂ (correspondant à 1000ppm SO₂).

35 Le réacteur est isolé puis refroidit à température ambiante sous flux de N₂. Cette composition catalytique ainsi sulfatée est introduite dans un nouveau

réacteur et chauffée de la température de 150°C à la température de 600°C sous flux gazeux réducteur de composition suivante :

(4,9% O₂ + 10% CO + 5% CO₂ + 10% HC (2500pm de C₃H₆+ 2500pm de C₃H₈ dans N₂) + 5% H₂O + 65.1% N₂).

- 5 La composition catalytique telle que préparée ci-dessus est ensuite maintenue sous ce flux réducteur pendant 20 minutes à la température de 600°C.

Ce traitement a pour but de simuler un cycle de sulfatation - désulfatation.

- 10 - le réacteur est isolé puis refroidit en statique à la température ambiante,
 - le flux réactionnel, de composition : 10% O₂ + 5% H₂O + 10% CO₂ + 300ppm NO dans de l'azote, analysée en continu par un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) MAGNA 560 Nicolet, est introduit dans le réacteur catalytique préalablement placé à la température de réaction
- 15 souhaitée, après stabilisation de l'analyse (NO + NO₂).
- les concentrations respectives en NO et NO₂ en sortie du réacteur sont déterminées en continu par le spectromètre FTIR;
- l'intégration des concentrations en NO et NO₂ pendant la minute qui a suivi l'arrivée du flux réactionnel sur la composition catalytique permet de calculer la
- 20 quantité de NO_x piégée. Les résultats sont exprimés par la quantité en masse de NO_x piégée (%) à 1 minute, par rapport à la quantité alimentée de NO_x;
- les mesures sont ensuite réalisées sur d'autres échantillons de compositions catalytiques aux températures souhaitées.

- Les quantités de NO_x piégées aux températures de 200°C, 300°C, 350°C et 400°C sont reportées dans le tableau 1. Les compositions catalytiques 1 et 2 de ce tableau correspondent respectivement aux produits obtenus après imprégnation par le platine, selon le procédé décrit précédemment de la composition A (essai 7a) et de la composition F (essai comparatif 7b).

30

Tableau 1

essai	NO _x piégés en % poids				
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
7a	86	90	100	85	85
7b	51	80	86	85	85

- On voit à partir des résultats du tableau 1 que la composition de l'invention présente un maximum d'efficacité dans toute la zone de température comprise entre 200°C et 400°C alors que ce maximum d'efficacité se situe plutôt vers 300°C et 400°C pour la composition F comparative. La
- 5 composition catalytique de l'invention est donc particulièrement efficace sur toute la gamme de températures et notamment aux basses températures, de 200°C à 300°C, et plus encore à 200°C et 250°C.

REVENDICATIONS

- 5 1- Composition solide à base d'alumine, de cérium et d'un élément métallique M choisi dans la groupe comprenant le baryum, le strontium ou une association de ces deux éléments, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 10% en poids de l'élément M exprimé en poids d'oxyde de l'élément M par rapport au poids total de la composition et en ce que le composé de
- 10 formule MAl_2O_4 n'est pas détectable par diffraction des rayons X sur une composition calcinée sous air, à 700 °C pendant 2 heures.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration en élément M est comprise entre 10% en poids et 25% en poids
- 15 d'oxyde dudit élément M par rapport au poids total de la composition.
- 3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la concentration en élément M précitée est comprise entre 15 et 22% en poids.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 80 m²/g après calcination à 900°C pendant deux heures.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce
- 25 qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 90 m²/g après calcination à 900°C pendant deux heures.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique au moins égale à 70m²/g après
- 30 calcination à 1000°C pendant 2 heures.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique au moins égale à 80m²/g après calcination à 1000°C pendant 2 heures.
- 35 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en cérium exprimée en poids d'oxyde de cérium par

rapport au poids total de la composition est supérieure ou égale à 2% en poids.

- 5 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas de composé de formule MAI_2O_4 détectable par diffraction des rayons X sur une composition calcinée à 800°C pendant 2 heures sous air
- 10 10- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas de composé de formule MAI_2O_4 détectable par diffraction des rayons X sur une composition calcinée à 900°C pendant 2 heures sous air
- 15 11- Composition selon l'une de revendications précédentes, caractérisé en ce que le cérium et l'élément M sont présent sous forme d'oxyde et/ou de carbonate et/ou de solution solide dans l'alumine.
- 20 12- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un élément métallique P choisi dans le groupe comprenant les terres rares, le potassium, le magnésium, le fer, le zirconium, le manganèse, le calcium, ou une association d'un ou plusieurs de ces éléments.
- 25 13- Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la concentration pondérale en cérium et en élément P, exprimée en poids d'oxyde, est comprise entre 5% et 15% de la composition totale, et en ce que la concentration en cérium exprimée en oxyde est supérieure ou égale à 2% en poids.
- 30 14- Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que l'élément P est choisi dans le groupe comprenant le lanthane, le praséodyme, le néodyme, l'yttrium, le calcium, le potassium, le manganèse, le fer ou une association d'un ou plusieurs de ces éléments.
- 35 15- Composition selon l'une des revendication 12 à 14, caractérisée en ce que les éléments P sont présents sous forme d'oxyde et/ou carbonate et/ou de solution solide dans l'alumine et/ou de solution solide dans l'oxyde de cérium.

- 16- Catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 15 et un élément catalytiquement actif déposé sur la dite composition
- 5 17- Catalyseur selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'élément catalytiquement actif est choisi parmi les métaux précieux et les métaux appartenant à la mine ou groupe du platine.
- 10 18- Catalyseur selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'élément catalytiquement actif est choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le rhodium seuls ou en combinaison.
- 15 19- Catalyseur d'oxydation des oxydes d'azote caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 12 à 15 dans laquelle au moins un élément P est choisi dans le groupe comprenant le fer, le manganèse ou leurs combinaison.
- 20 20- Catalyseur selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend un élément catalytiquement actif choisi dans les métaux de la mine du platine.
- 21- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendication 1 à 15, caractérisé en ce qu'il consiste à :
- Former un mélange en phase liquide comprenant des composés solubles ou sol/gel de cérium, un précurseur d'alumine et éventuellement des composés solubles ou sol/gel de l'élément M, et des composés solubles ou sol/gel des éléments P.
 - Chauffer le mélange.
 - Récupérer le produit solide.
 - Calciner le produit solide.
- 22- Procédé de préparation selon la revendication 21, caractérisé en ce que les composés solubles ou sol/gel d'élément M et/ou d'élément P sont ajoutés au mélange après l'étape de chauffage du mélange initial.
- 23- Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que la récupération du produit solide est obtenu par atomisation du mélange contenant le cérium, l'alumine, l'élément M et éventuellement l'élément P.

24- Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il consiste à

- Préparer un mélange en milieu liquide contenant un précurseur d'alumine, un composé soluble ou un sol/gel de cérium, un composé soluble ou un sol/gel d'élément M et éventuellement un composé soluble ou un sol/gel d'élément P.
- Récupérer le produit solide.
- Calciner le produit solide.

25- Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la récupération du produit solide est effectuée par atomisation du mélange.

26- Dispositif de piégeage des oxydes d'azote (NOx) caractérisé en ce qu'il comprend en tant que piège une composition selon l'une des revendications 1 à 15.

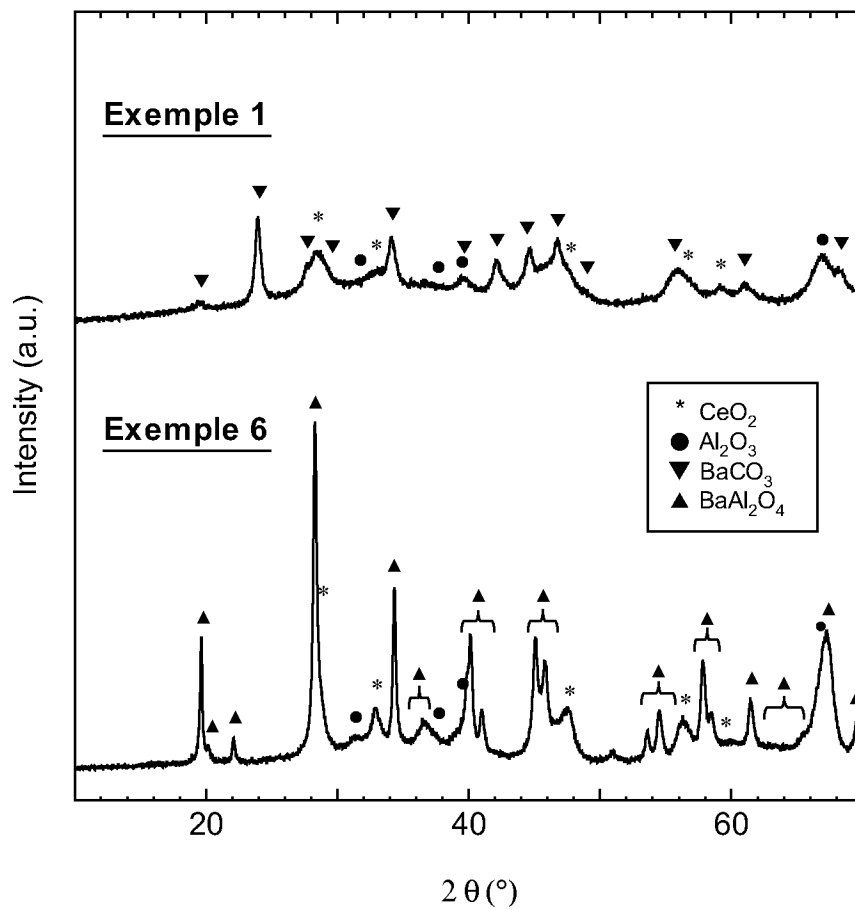


FIG-1