

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.06.98.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.12.99 Bulletin 99/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES CARBONÉES DANS UN CIRCUIT D'ÉCHAPPEMENT D'UN MOTEUR À COMBUSTION INTERNE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

FR 2 780 096 - A1



La présente invention a pour objet un procédé pour réduire les émissions nocives des moteurs à combustion interne et limiter significativement leurs rejets carbonés.

Elle concerne plus particulièrement l'utilisation conjointe d'au
5 moins un catalyseur d'oxydation desdites particules carbonées et de dioxyde d'azote pour la combustion des matières carbonées issues de moteurs à combustion interne.

Lors de la combustion des carburants, les produits carbonés ou hydrocarbonés forment dans leurs produits de combustion, des particules
10 carbonées également désignées dans la suite de la description sous l'expression de "suie(s)" qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. Par ailleurs, ces suies se déposent sur l'ensemble des parois internes du moteur et peuvent occasionner des dysfonctionnements en particulier dans les turbocompresseurs.

15 En conséquence, il est recherché depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées. Cette recherche est par ailleurs concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et de gaz nocifs et mutagènes, tels que les oxydes d'azote.

20 De très nombreuses solutions ont été proposées pour réduire ces émissions carbonées.

Parmi ces solutions, la technique la plus couramment retenue consiste à adapter dans les circuits d'échappement un filtre susceptible d'arrêter la totalité ou une très forte proportion des particules carbonées
25 engendrées par la combustion des divers combustibles. Il a ainsi été réalisé des filtres qui installés dans les circuits d'échappement permettent de réduire d'au moins 85 % en masse les émissions de suies.

Le problème à résoudre a alors été déplacé au niveau de ces filtres. En s'accumulant progressivement dans les filtres, les suies provoquent
30 dans un premier temps, une augmentation de perte de charge et, dans un second temps, un début d'obturation qui conduit à une perte de performances du moteur à combustion interne.

Les efforts de recherche se sont alors portés sur le brûlage de suies collectées par ces filtres.

Cette opération dite de brûlage est extrêmement délicate à prévoir et à mettre en œuvre.

5 On peut provoquer la combustion des suies de manière intermittente soit par un chauffage électrique soit par un brûleur ou toute autre technique utilisant une source d'énergie externe.

10 Une autre solution consiste à puiser la chaleur nécessaire à l'allumage de ces suies dans le moteur lui-même de manière à chauffer les suies accumulées dans le filtre et ipso facto à provoquer leur inflammation (température de l'ordre de 500-600°C).

On a également proposé d'introduire des précurseurs de catalyseur d'inflammation dans les différents carburants, de manière à abaisser la température de l'inflammation des suies.

15 Une autre solution vise à utiliser des catalyseurs d'oxydation à base de métaux nobles déposés sur des supports à base d'alumine ou titane. Ils permettent de faciliter à basse température, l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures gazeux émis par les moteurs diesel. Le rejet de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés dès 300°C, est ainsi réduit
20 de façon significative de l'ordre de 80 à 90 %. Toutefois, il est important de noter que ces catalyseurs n'ont aucune action d'oxydation de la partie carbonée des suies et présentent de plus l'inconvénient de rejeter dans l'atmosphère des quantités non négligeables d'acide nitrique qui provoquent une augmentation des pluies acides nocives pour l'homme et l'environnement. Or comme
25 mentionné précédemment, la recherche d'une solution pour la combustion des suies est concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et celle de gaz réputés mutagènes et toxiques comme les oxydes d'azotes.

30 Une des solutions à ce jour les plus intéressantes consiste à ajouter directement aux carburants un additif dérivant de métaux de transition, d'alcalins d'alcalino-terreux et/ou de terres rares (EP 05 99 717). On améliore ainsi significativement la combustion de ces suies. Toutefois pour que

l'oxydation de ces suies soit optimale, il demeure nécessaire que la température des gaz à traiter soit au moins de l'ordre de 300°C.

Une autre solution proposée, met à profit la composition des gaz d'échappement issus des moteurs diesels. Généralement, ces gaz
5 comprennent en quantités significatives des oxydes d'azote (NO , NO_2), de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et le cas échéant du dioxyde de soufre. C'est ainsi que le brevet EP 341 832 propose de convertir ce monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par oxydation catalytique et d'utiliser le dioxyde d'azote ainsi généré comme agent oxydant des particules
10 de carbone accumulées sur le filtre. Toutefois, les conditions de température dans laquelle la combustion intervient sont étroites. Elles sont limitées à une température comprise entre 250°C et 400°C. Enfin, il apparaît que la vitesse de la réaction d'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote est diminuée de manière non négligeable par le dioxyde de soufre et lorsque le
15 rapport entre les oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$) et le carbone formé par le moteur est insuffisant.

La présente invention a plus particulièrement pour objet de proposer un nouveau procédé de traitement permettant précisément d'optimiser
20 la combustion des particules carbonées dans une gamme de températures significativement élargie.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre
25 placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au
30 moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

De manière inattendue, les inventeurs ont en effet constaté que lorsque l'oxydation des suies par du dioxyde d'azote est conduite en présence d'un catalyseur d'oxydation des suies, encore désigné ci-après sous la

dénomination "COS", il est possible de réaliser leur combustion dans une gamme de températures significativement élargie.

La combustion des particules est avantageusement réalisée à une température inférieure à celle nécessaire à la combustion des particules
5 simplementensemencées par un catalyseur d'oxydation. Cette température de combustion par du dioxyde d'azote est également inférieure à celle nécessaire à la combustion de particules nonensemencées.

Le procédé revendiqué rend également possible la combustion des particules dans un large intervalle de température qui correspond à celui
10 rencontré pour les gaz d'échappement moteurs Diesel. Ainsi, contrairement à d'autres procédés, le procédé de l'invention est efficace à très basse température d'échappement, c'est-à-dire à moins de 250°C et en particulier dans la gamme 200-250°C. Toutefois, il demeure également efficace à des températures dépassant 400°C.

15

Par particulesensemencées avec un catalyseur d'oxydation, on entend couvrir au sens de l'invention des particules carbonées dans lesquelles et/ou sur lesquelles est dispersé, sous la forme de très fines particules, le catalyseur d'oxydation des suies, COS. Dans le cadre de l'invention, les
20 particules carbonées possèdent la particularité d'être déjà associées au catalyseur d'oxydation lorsqu'elles sont mises en présence du dioxyde d'azote.

En ce qui concerne le catalyseur d'oxydation COS, il comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les
25 alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares. Ces éléments y sont de préférence incorporés sous la forme de leurs oxydes. Le catalyseur peut bien entendu comprendre plusieurs éléments, chaque élément pouvant être présent, indépendamment l'un de l'autre, sous la forme de son oxyde correspondant ou non.

30

Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur d'oxydation est un composé contenant au moins une terre rare.

Sous l'expression de "terre rare" on entend désigner les éléments dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71 ainsi que l'yttrium.

Les terres rares et notamment les oxydes de terres rares comme en particulier ceux du cérium catalysent en effet efficacement l'oxydation des matières carbonées.

En ce qui concerne la terre rare, celle-ci peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le lanthane et leurs mélanges. Le cérium, le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le praséodyme et leurs mélanges, sont particulièrement préférés. Dans le cas particulier des mélanges de terres rares, il est préférable que le cérium et/ou le lanthane soient majoritaires.

On peut également utiliser dans le cadre de cette invention, un composé contenant au moins une terre rare qui comprend au moins du cérium en mélange avec un ou plusieurs autres éléments.

A titre représentatif de cet autre élément, on peut mentionner plus particulièrement le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition, comme les éléments des colonnes IB, VIIA et VIII de la classification périodique notamment le cuivre, le manganèse et le fer.

Pour l'ensemble de l'exposé, la classification périodique est celle publiée dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1, janvier 1996.

Dans leur fonction catalytique, ces métaux sont de préférence sous la forme de leurs oxydes.

Le catalyseur d'oxydation COS,ensemencé au niveau des suies est avantageusement incorporé dans celles-ci via l'introduction, d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

Au sens de l'invention, on entend désigner par "sol" une suspension colloïdale organique à base d'au moins un des éléments précités.

Conviennent tout particulièrement à l'invention les sols organiques décrits dans les demandes EP 671 205, EP 737 236 et WO 97/19022. Pour ce qui est de la préparation de ces sols on se reportera également à l'enseignement de ces titres.

Une autre possibilité consiste à introduire le catalyseur COS sous diverses formes soit dans l'air à l'admission du moteur soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui-même en amont du filtre à particules.

5 Avantageusement, on détermine la quantité en catalyseur d'oxydation COS, à introduire dans le moteur de manière à ce que sa teneur atteigne au niveau des particules carbonées un niveau compris entre environ 0,1 % et 30 %, de préférence entre 0,1 et 15% exprimée en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie. Avantageusement cette teneur est
10 d'au moins 0,5 % et de préférence au moins 2 %.

En ce qui concerne le dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées, sa concentration doit être suffisante pour pouvoir promouvoir l'oxydation des particules carbonées.

15 Comme mentionné précédemment, les gaz d'échappement émis par les moteurs à combustion peuvent comprendre outre les particules carbonées, des hydrocarbures imbrûlés, du monoxyde d'azote, de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du dioxyde d'azote et éventuellement du dioxyde de soufre.

20 Naturellement, le monoxyde d'azote est présent en proportion majoritaire par rapport au dioxyde d'azote.

En conséquence la concentration en NO_2 à l'échappement doit être suffisante pour rendre possible l'oxydation des particules carbonées, un défaut de NO_2 conduisant à une oxydation partielle des suies et donc à une
25 accumulation progressive dans le filtre.

Selon une première variante de l'invention, on peut envisager d'ajuster la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées par un changement de réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies collectées sur le filtre.
30

Selon une seconde variante qui est à ce jour la variante préférée, la quantité en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion des particules

carbonées est générée par voie catalytique. Elle est obtenue par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

Tout catalyseur connu pour convertir le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention.
5 Il peut notamment être fait usage des catalyseurs déjà utilisés dans le secteur automobile pour la conversion catalytique des gaz d'échappement.

A titre illustratif de ceux-ci on peut notamment citer ceux à base de platine, palladium, ruthénium, rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine tel que l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ou
10 analogue. Conviennent également des oxydes simples ou mixtes tels que les oxydes de métaux de transition et plus particulièrement ceux à base de cérium et/ou de manganèse comme CeO_2 , Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-CeO_2$, $Mn_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ et les systèmes pérovskites.

Ces métaux peuvent être déposés sur des supports de type
15 alumine, titane, silice, zéolithes sous une forme pure ou dopée.

A titre illustratif de ce type de catalyseur on peut plus particulièrement citer un catalyseur à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane. Ce type de catalyseur est commercialisé par Rhodia (WO 97/49481).

20

La conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par voie catalytique peut être effectuée selon deux modes de réalisation. Elle peut être effectuée soit préalablement à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé ou de manière concomitante à l'oxydation des
25 particules carbonées.

Selon le premier mode de réalisation, on réalise la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote préalablement à l'oxydation des particules carbonées. Elle est alors effectuée en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Pour se faire, on met en contact le gaz
30 d'échappement contenant le monoxyde d'azote avec un catalyseur de conversion CC, placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Ce catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est déposé sur un support placé en amont du filtre contenant les

particules carbonées à oxyder et à travers duquel passe ledit gaz d'échappement avant d'entrer en contact avec le filtre comportant lesdites particules. Selon ce mode de réalisation, le support et le filtre sont agencés en série.

5 Dans un tel cas, il est souhaitable que la distance les séparant ne soit pas trop importante de manière à prévenir la manifestation de l'équilibre thermodynamique entre le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote qui tendrait à régénérer le monoxyde d'azote. Il est clair que cet ajustement relève des compétences de l'homme de l'art.

10 Dans un second mode de réalisation de l'invention, la conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée directement au niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées. Le catalyseur nécessaire à la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote
15 est donc dans ce cas particulier présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre sous la forme d'une couche appliquée à la surface d'un support. Ce mode d'application est plus particulièrement privilégié
20 lorsque la conversion est effectuée préalablement à l'oxydation des particules carbonées.

On peut également envisager de mettre en œuvre ce catalyseur de conversion sous une forme particulière notamment sous forme de granulés, de billes et de cylindres. Cette seconde formulation est plus particulièrement
25 appropriée lorsque la conversion de monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et l'oxydation des particules carbonées par ce dioxyde d'azote sont réalisées de manière concomitante à la surface du filtre à particules carbonées à oxyder.

Un troisième mode de réalisation de l'invention, consiste à
30 associer au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote un système dit piège à NOx. Il s'agit d'un système catalytique capable d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote puis d'adsorber le dioxyde d'azote ainsi formé. Le dioxyde d'azote ainsi stocké n'est relargué que dans des conditions

spécifiques. Ces conditions spécifiques sont en particulier liées à la température et/ou le rapport oxygène/hydrocarbures à l'échappement. (N.TAKAHASHI et al ; Catalysis Today ; N°27, 1996, 63-69). Ces pièges à NOx sont généralement à base de platine et de barium.

5

Selon un mode de réalisation particulier, ce système piège à NOx peut consister en une composition comprenant un support à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un
10 autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares. Convient également une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde
15 de zirconium.

Ces systèmes se présentent généralement sous forme de poudres mais peuvent éventuellement être mis en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ils peuvent aussi être utilisés dans des systèmes catalytiques comprenant un
20 revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces systèmes, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Un tel système piège à NOx peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention selon deux modes de réalisation.

Selon un premier mode, on peut envisager de le déposer sur le
25 support comportant le catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un second mode de réalisation, ce système de piège à NOx est déposé conjointement avec le catalyseur de conversion, CC, sur le filtre
30 contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le dioxyde d'azote est généré par passage des gaz d'échappement à travers un support de

préférence de monolithe et plus préférentiellement du type "nid d'abeilles en céramique", sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, de préférence un catalyseur à base de platine. Le dioxyde d'azote ainsi généré est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'au filtre comportant les particules carbonées à oxyder. Ledit filtre est placé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec les particules soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

En ce qui concerne plus particulièrement le filtre à la surface duquel sont fixées les particules carbonées, il peut être de forme et structure conventionnelles. Classiquement, il comprend un ou plusieurs tamis en toile métallique à travers lesquels circulent les gaz d'échappement. Toutefois il peut également s'agir d'un filtre de type "paroi filtrante en céramique" ou "mousse en céramique" ou matériaux fibreux.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'effectuer la combustion à une gamme de températures significativement élargie comparativement aux procédés classiques. Les résultats présentés dans les exemples ci-après rendent compte tout particulièrement de cette efficacité.

Les exemples et figures présentés ci-après sont soumis à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Figures :

Figure 1

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement témoin (avec un catalyseur de conversion de NO en NO₂ et une alumine imprégnée de 15% poids en cérium) en sortie de réacteur.

Figure 2

Analyse par infrarouge de la composition des gaz d'échappement témoin (avec catalyseur de conversion de NO en NO₂ et suies nonensemencées) en sortie de réacteur.

Figure 3

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement ensemencés par un catalyseur COS et mis en présence d'un catalyseur CC, en amont du réacteur.

5

Figure 4

Analyse par infrarouge de la composition de suies ensemencées et issue d'un moteur et mis en présence d'un catalyseur CC en amont du réacteur.

10

MATERIELS

Dans les exemples 1 à 4 présentés ci-après, le catalyseur de conversion, CC, mis en œuvre en entrée du réacteur est un catalyseur de conversion à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane (WO 97/49481). Ce type de catalyseur est très efficace pour l'oxydation du NO en NO₂ dès 200°C.

Dans les exemples 1 et 3 l'alumine ou la suie mise en œuvre en sortie du réacteur sont des produits industriels. Dans ces deux exemples l'alumine CONDEA[®] commercialisé par CONDEA CHEMIE ou la suie (réf. ELFLEX 125 de chez CABOT) ont été préalablement imprégnés par le sol organique EOLYS[®] contenant 25 % poids en Ce et commercialisé par Rhodia. Après imprégnation, le produit est ensuite séché à 100°C sous air puis à 250°C sous azote avant d'être mis en œuvre dans l'essai de combustion. La teneur en oxyde de cérium a été maintenue constante à 15 % en poids de l'ensemble.

Dans l'exemple 4, la suie mise en œuvre correspond à une suie collectée (sur banc moteur fonctionnant selon le cycle UDC (European Urban Driving Cycle) dans un filtre à particules. Pour cet essai le gasoil mis en œuvre est additionné par 100 ppm de cérium issu du sol organique EOLYS[®].

Les conditions du test d'oxydation du NO et des suies mis en œuvre pour les exemples 1 à 4 sont identiques et décrites dans l'exemple 1.

L'analyse de la composition des gaz en sortie du réacteur est effectuée par analyse FTIR directement sans condensation des effluents pour

30

éviter un piégeage de HNO_2 ou HNO_3 mais avec une dilution du flux de 30 l/h de mélange réactionnel par 90 l/h d'azote sec pour s'affranchir des interférences de H_2O sur l'analyse Infra Rouge de NO et NO_2 . L'analyseur FTIR utilisé est celui commercialisé par la Société NICOLET.

5

EXEMPLE 1

- Dans cet essai Témoin n° 1 l'ensemble est composé :
- en entrée de 50 mg de catalyseur Pt/TiO_2 dilué dans
10 150 mg de SiC ,
- en sortie de 20 mg d' Al_2O_3 imprégné à 15 % CeO_2 dilué dans 150 mg de SiC .

Après stabilisation du système catalytique à 150°C pendant 1 h
15 sous flux du mélange réactionnel $\text{NO} = 900 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 = 10 \%$, $\text{H}_2\text{O} = 10 \%$, complémenté à 100 % par N_2 , la température du réacteur est portée de 150 à 400°C à $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ puis stabilisée à 400°C .

Les résultats reportés sur la figure 1 montrent que :

Dès 220°C le catalyseur Pt/TiO_2 est actif pour l'oxydation de NO
20 en NO_2 . Le maximum d'oxydation de NO en NO_2 est de l'ordre de 75 % à 350°C puis se stabilise à 400°C et conduit à un ratio $\text{NO}_2 = 65 \%$ / $\text{NO} = 35 \%$.

On ne note pas de formation de CO, ce qui confirme que l'alumine imprégnée de 15 % CeO_2 est inerte vis à vis des réactions mises en œuvre.

En conséquence, cet essai de référence montre qu'en absence de
25 suie, le catalyseur à base de platine oxyde dès 220°C le NO en NO_2 .

EXEMPLE 2

On procède comme à l'exemple 1 en associant dans cet essai
30 Témoin n° 2 :

- en entrée du réacteur : 50 mg de catalyseur Pt/TiO_2 dilué dans 150 mg de SiC ,

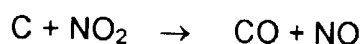
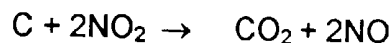
– en sortie du réacteur : 20 mg de suie CABOT dilué dans 150 mg de SiC.

Les résultats reportés sur le graphe de la figure 2 montrent que :

Dès 200°C le catalyseur Pt/TiO₂ oxyde le NO en NO₂ comme dans l'essai témoin de l'exemple 1. Le maximum d'oxydation est observé pour une température de 350°C puis la concentration en NO₂ diminue très rapidement entre 350 et 400°C. A la température du palier à 400°C on ne détecte pas de NO₂ ; la totalité des oxydes d'azote est détectée sous forme de NO.

A partir de 380°C, la teneur en CO devient significative ce qui indique un début de combustion lente de la suie CABOT par le NO₂.

Ce second essai témoin montre que dans les conditions de l'application diesel le catalyseur à base de platine oxyde dès 200°C le NO en NO₂ puis à partir de 350°C le NO₂ formé sur la catalyseur est réduit par le carbone de la suie CABOT selon les réactions chimiques



ce qui conduit à l'équilibre à 400°C à un niveau de NO identique à celui d'origine et à une concentration en NO₂ nulle au début du palier puis qui augmente sensiblement au cours du temps.

EXEMPLE 3

– On procède comme à l'exemple 1 en associant dans l'essai n°3 :

en entrée du réacteur 50 mg du catalyseur Pt/TiO₂ dilué dans 150 mg de SiC,

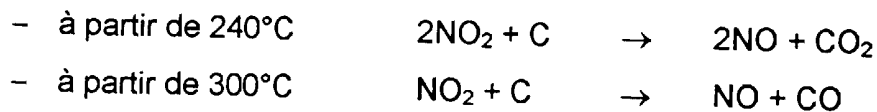
– en sortie du réacteur 20 mg d'une suie CABOT ensemencée à 15 % poids de CeO₂ par de l'additif EOLYS® dilué dans 150 mg de SiC.

Les résultats reportés sur la figure 3 montrent que :

– à partir de 220°C la conversion de NO en NO₂ débute, vers 240°C on détecte une teneur en NO₂ de l'ordre de 10 ppm.

- à partir de 240°C on ne détecte plus de NO₂ ce qui se traduit par un signal de NO identique à celui observé au palier à 150°C ;
- à partir de 300°C une formation significative de CO est observée, la quantité de CO produite est de l'ordre de 100 ppm à 380°C ;
- 5 - à la température de 400°C l'analyse du gaz sortie réacteur fait apparaître une teneur en CO nulle et une forte oxydation de NO en NO₂.

Cet essai de l'invention montre que l'association d'un catalyseur de conversion et d'une suieensemencée par de l'oxyde de cérium entraîne la combustion de la suie dès 240°C. Les réactions mises en œuvre sont les
10 suivantes :



Ce qui se traduit par une absence de production de NO₂ entre 240 et 400°C.

15

EXEMPLE 4

On procède comme à l'exemple 3 en associant cette fois dans l'essai n° 4, 50 mg de catalyseur de conversion Pt/TiO₂ et 20 mg de suie issue
20 d'un moteur en substitution de la suie CABOT décrite dans l'exemple 3.

L'analyse de la composition chimique de cette suie collectée dans un filtre à particules monté sur un véhicule diesel fonctionnant avec un gasoil additivé par 100 ppm de l'additif EOLYS commercialisé par Rhodia, montre que la teneur en CeO₂ est de 13,4 % poids par rapport à la suie brute.

25 Les résultats reportés sur la figure 4 confirment les résultats de l'essai n° 4 caractéristique d'un début d'oxydation de NO en NO₂ dès 220°C. Dès lors que la totalité de la suie mise en œuvre dans l'essai est oxydée par le NO₂ produit par le catalyseur amont, la composition de sortie correspond à un ratio NO/NO₂ caractéristique de l'activité du catalyseur Pt/TiO₂.

30

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que :

- La température d'inflammation des suies est abaissée de façon significative lorsque les particules de carbone contiennent de l'oxyde de

cérium issu d'un additif tel que le produit EOLYS®. En absence de cet additif, la réaction d'oxydation du carbone par le NO₂ produit sur le catalyseur à base de platine placé en amont, se produit à partir de 350°C contre 220°C lorsque la suie contient de l'oxyde de cérium.

- 5 – La concentration en NO₂ en sortie du réacteur contenant l'association en entrée d'un catalyseur d'oxydation et en sortie d'une suie additivée, est très fortement diminuée jusqu'à 400°C. En l'absence d'oxyde de cérium dispersé dans et/ou sur de la suie et/ou en l'absence de suie en aval du catalyseur d'oxydation à base de platine, on détecte majoritairement dans le
- 10 flux réactionnel du NO₂. Dans les conditions d'utilisation sur véhicule ceci se traduirait par un rejet dans l'atmosphère d'acide nitrique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites
5 particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules est un composé contenant au moins une terre rare.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la terre rare est choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le
20 praséodyme, le lanthane et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le composé contenant au moins une terre rare comprend du cérium en mélange avec au moins un autre élément choisi parmi le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition comme les éléments des colonnes
25 IB, VIIA et VIII de la classification périodique, notamment le cuivre, le manganèse et le fer.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le ou les élément(s) sont présent(s) dans le catalyseur indépendamment l'un de l'autre sous la forme de leur oxyde respectif ou non.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation ensemencé au niveau des particules carbonées y est incorporé via l'introduction d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation estensemencé au niveau des suies via son introduction soit dans l'air à l'admission du moteur, soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui même en
5 amont du filtre à particules.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydationensemencé au niveau des particules carbonées est comprise entre 0,1 % et 30 % de préférence entre 0,1 % et 15 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation est au moins de 0,5 % et de préférence au moins de 2 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé
15 en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est ajustée par un changement du réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies collectées sur le filtre.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé
20 en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est générée par voie catalytique.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 caractérisé en ce que l'on génère le dioxyde d'azote par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

25 14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée dans une étape préliminaire à l'oxydation des particules carbonées.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée en amont du
30 filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée par mise en contact du gaz d'échappement avec un catalyseur de conversion, CC,

du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote présent sur un support qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder et au travers duquel passe ledit gaz d'échappement.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 ou 13
5 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée de manière concomitante à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que la
conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée au
10 niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées à oxyder.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le
catalyseur permettant la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote
est présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

20. Procédé selon l'une des revendications 10 et 12 à 19
15 caractérisé en ce que le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en
dioxyde d'azote est choisi parmi ceux à base de platine, palladium, ruthénium,
rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine
tel que l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ou analogue ainsi que les oxydes simples ou
mixtes tels que les oxydes de métaux de transition comme ceux à base de
20 cérium et/ou de manganèse tels CeO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$
et les systèmes perovskites.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le
catalyseur est déposé sur un support du type alumine, titane, silice, zéolithe
sous une forme pure ou dopée.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que le
25 catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est à base
de platine déposé sur de l'oxyde de titane dopé au lanthane.

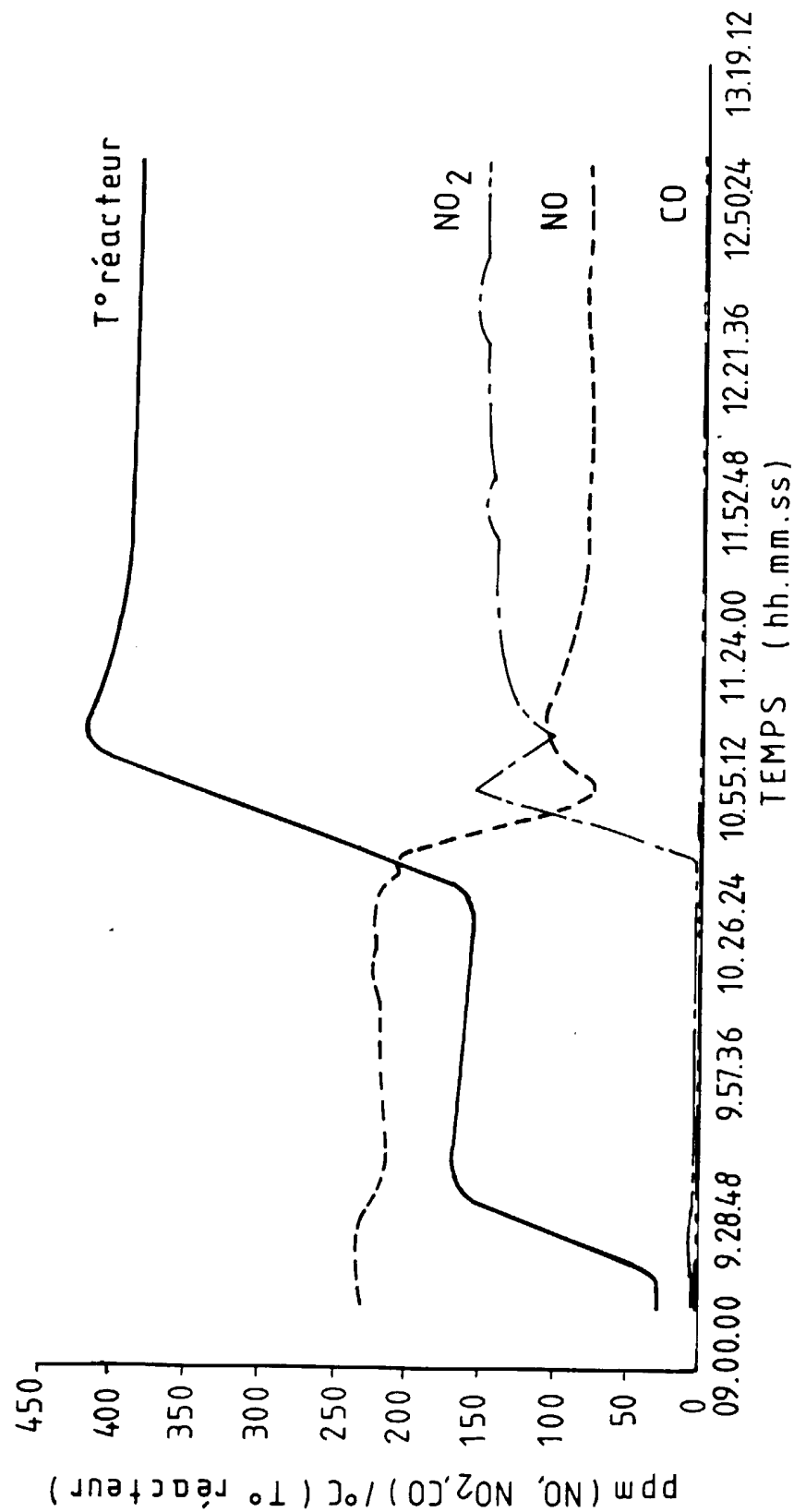
23. Procédé selon l'une des revendications 12 à 22 caractérisé
en ce qu'on associe au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en
30 dioxyde d'azote un système dit piège à NO_x .

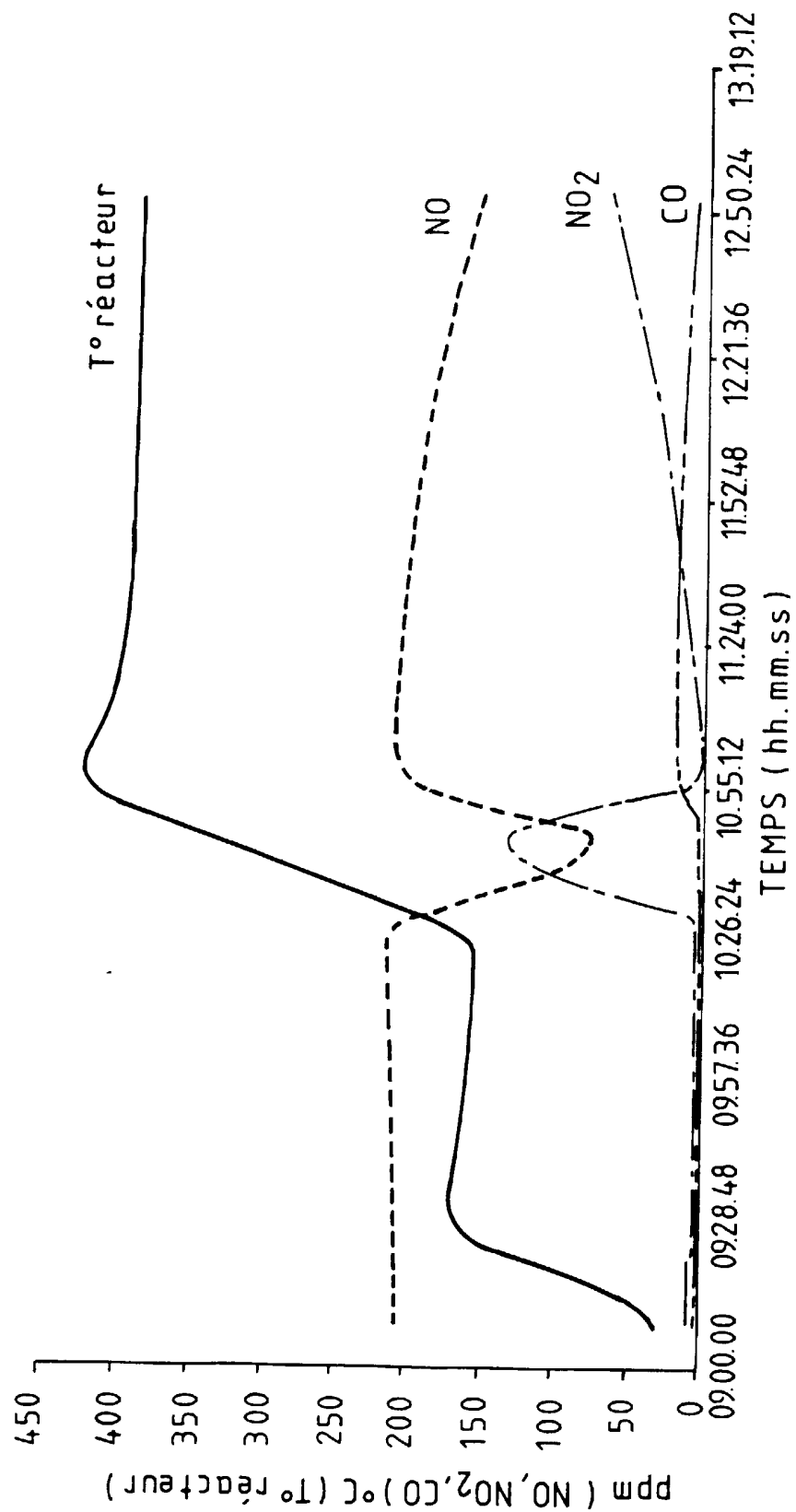
24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le
système est une composition comprenant un support à base d'un oxyde de
cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare

autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares ou une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

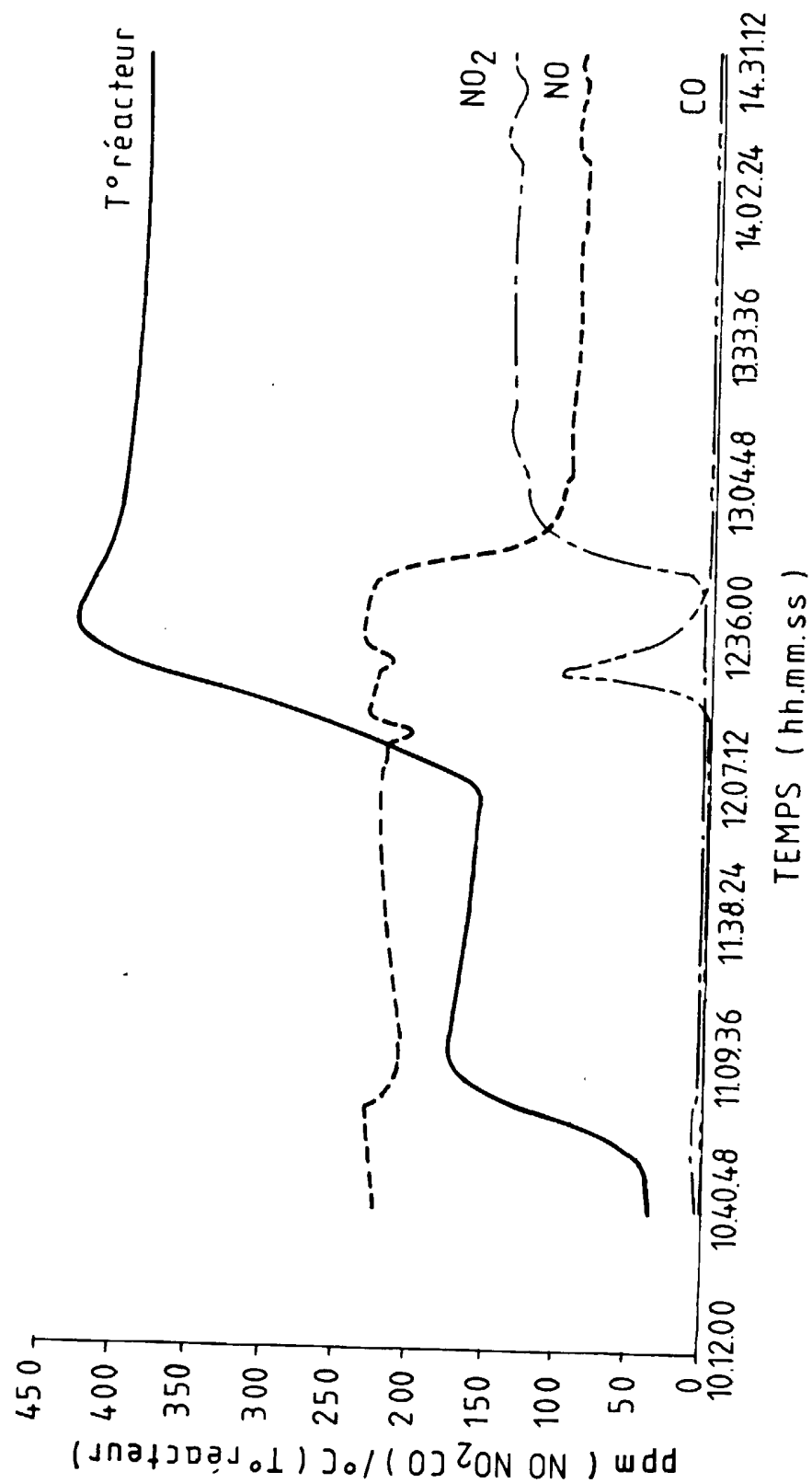
25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 à 22 caractérisé en ce qu'on génère le dioxyde d'azote par passage des gaz d'échappement à travers un support sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote de manière à générer le dioxyde d'azote qui est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'à un filtre métallique contenant les particules carbonées à oxyder, localisé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec lesdites particules carbonées soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

1 / 4

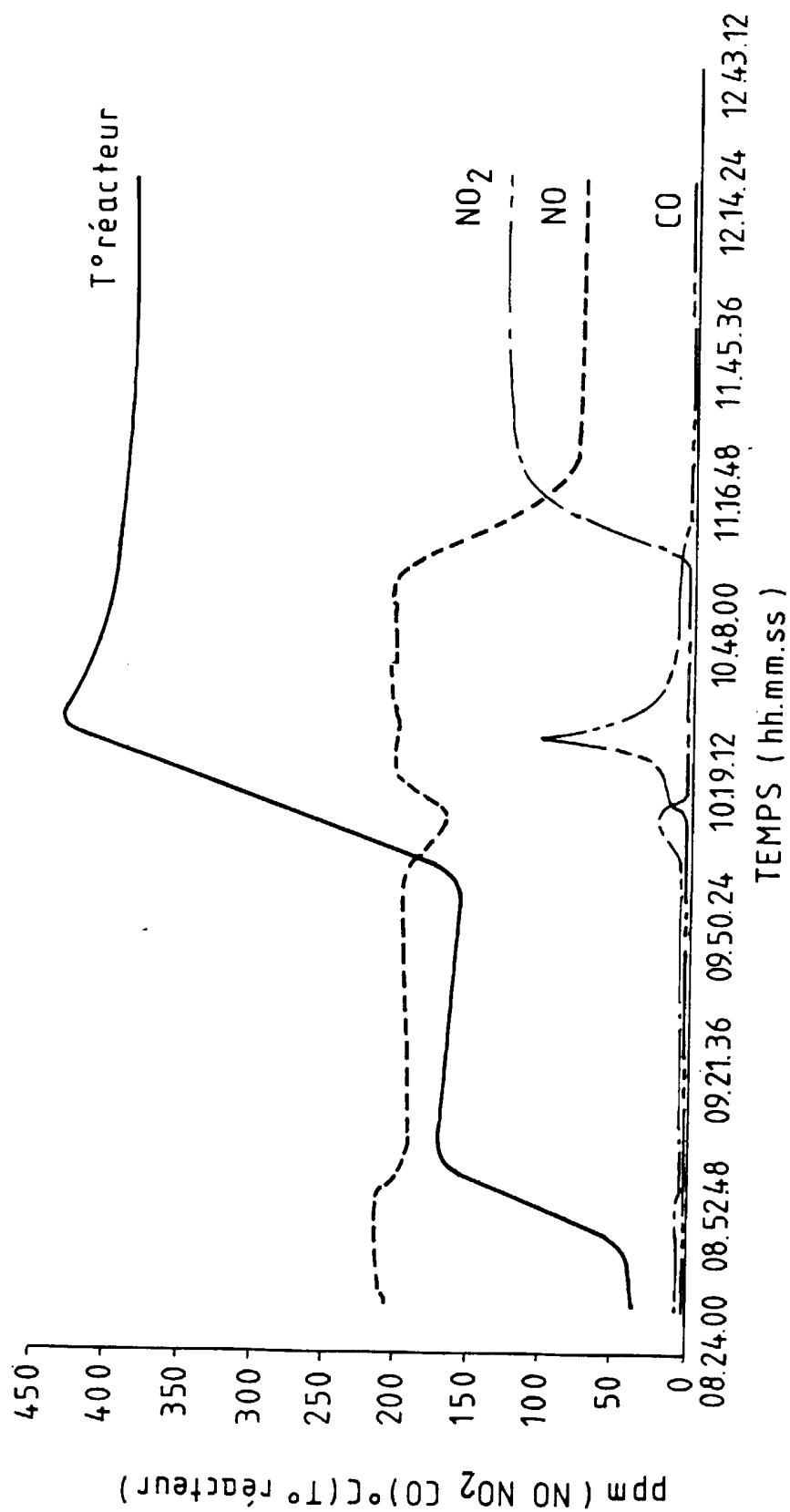
FIG.1

FIG. 2

3/4

FIG.3

4 / 4

FIG.4

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 560078
FR 9807859

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 février 1997 * abrégé; figure 1 *	1-8, 12-23, 25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ; CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 août 1997 * page 9, ligne 7 - ligne 20 *	1-8, 12-23, 25
A	* page 28, ligne 3 - page 31, ligne 5; figures *	9, 10
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 avril 1998 * abrégé; figures *	1, 12-19
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKA AKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 mai 1997 & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 août 1998 * revendications 5-8; figure 8 *	1, 11-15
D, A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 novembre 1989 * page 2, ligne 43 - page 4, ligne 9; figure 1 *	1, 12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 mars 1997 * abrégé *	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 mars 1996	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 mars 1999		Sideris, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		