

(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
27 septembre 2012 (27.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/127127 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 23/50 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) **B01J 37/00** (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) **B01D 53/86** (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) **F01N 3/20** (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2011/050564

(22) Date de dépôt international :

18 mars 2011 (18.03.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(71) **Déposants** (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT REGIONAL DES MATERIAUX AVANCES (IRMA)** [FR/FR]; place Jean Monnet, F-56270 Ploemeur (FR). **PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA** [FR/FR]; Route de Gisy, F-78140 Velizy Villacoublay (FR).

(72) **Inventeurs; et**

(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **HAMON, Christian** [FR/FR]; 41, Chemin de Porcé, F-44600 Saint-nazaire (FR). **LAHOUGUE, Arnaud** [FR/FR]; 18, allée du Maréchal Juin, F-56270 Ploemeur (FR). **BLANCHARD, Gilbert** [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny Le Sec (FR).

(74) **Mandataire** : **WARCOIN, Jacques**; Cabinet REGIMBEAU, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Titre** : CATALYST FOR REDUCING NOX BY MEANS OF HYDROCARBONS AND OXYGEN COMPOUNDS

(54) **Titre** : CATALYSEUR POUR LA REDUCTION DES NOX PAR LES HYDROCARBURES ET LES COMPOSES OXYGENES

(57) **Abstract** : The present invention relates to a catalyst containing a mixture of alumina, titanium oxide, and silver, the silver content being greater than 3% and less than 5% of the total weight of the catalyst, to a device including such a catalyst deposited onto an integral part, to a method for reducing nitrogen oxides in a gaseous effluent containing nitrogen oxides and sulfur derivatives, and to a vehicle or boat, construction equipment, locomotive, or stationary facility including an engine and an exhaust line connected to the outlet of the engine, characterized in that the catalyst or the device is arranged in the exhaust line.

(57) **Abstrégé** : La présente invention concerne un catalyseur comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, la teneur en argent étant supérieure à 3% et inférieure à 5% par rapport au poids total de catalyseur; un dispositif comprenant un tel catalyseur déposé sur un monolithe; un procédé de préparation de ce catalyseur et de ce dispositif; un procédé de réduction des oxydes d'azote dans un effluent gazeux contenant des oxydes d'azote et des dérivés soufrés; et un véhicule ou un bateau, engin de chantier, locomotive ou installation stationnaire comprenant un moteur et une ligne d'échappement connectée en sortie du moteur, caractérisé en ce que le catalyseur ou le dispositif est disposé dans la ligne d'échappement.



WO 2012/127127 A1

Catalyseur pour la réduction des NO_x par les hydrocarbures et les composés oxygénés

5

La présente invention concerne un catalyseur ou dispositif pour la réduction des oxydes d'azote en présence d'un agent réducteur choisi parmi les hydrocarbures, les composés oxygénés et leurs mélanges, dans un effluent gazeux comprenant des oxydes de soufre, ainsi qu'un procédé de préparation de ce catalyseur et un procédé
10 de réduction des oxydes d'azote correspondant.

La combustion de combustible fossile comme le pétrole ou le charbon dans un système de combustion, en particulier dans un moteur, peut entraîner la production en quantité non négligeable de polluants qui peuvent être déchargés par
15 l'échappement dans l'environnement et y causer des dégâts. Parmi ces polluants, les oxydes d'azote, appelés NO_x et comprenant majoritairement NO et NO₂, peuvent être cités, ceux-ci étant soupçonnés d'être un des facteurs qui contribuent à la formation des pluies acides et à la déforestation.

La principale méthode connue pour éliminer les NO_x consiste à réduire
20 sélectivement ces composés au moyen de catalyseurs dits SCR (« Selective Catalytic Reduction ») en présence d'un agent réducteur.

Cet agent réducteur peut être selon une première variante l'ammoniac qui est généré par exemple à partir de l'urée, ou selon une seconde variante des hydrocarbures ou composés oxygénés.

25 La première variante présente le risque d'induire des fuites d'ammoniac, et donc d'aggraver les phénomènes de pollution au lieu de les limiter. En outre, la fourniture d'ammoniac dans des applications mobiles reste problématique. Ces inconvénients ne sont cependant pas présents dans le cadre de la deuxième variante.

Les systèmes catalytiques les plus étudiés pour la réduction catalytique
30 sélective des NO_x sont les catalyseurs sur zéolithes et les catalyseurs à base d'argent sur alumine.

A titre d'exemple de procédé de traitement de gaz réduisant les émissions en NO_x et utilisant un catalyseur à base de zéolithe, on peut citer le document EP 1 316 359, dans lequel le catalyseur utilisé comprend une ferriérite échangée avec une terre rare choisie parmi le cérium, le praséodyme, le samarium, le terbium, l'euporium et l'ytterbium.

A titre d'exemple de procédé de réduction des NO_x présents dans un effluent gazeux utilisant un catalyseur à base d'alumine sur laquelle de l'argent a été déposé, on peut citer les documents US 5 772 973 et EP 0 526 099, les procédés cités dans ces deux documents utilisant des hydrocarbures et/ou des composés oxygénés comme agent réducteur.

La demande FR 09/56491 décrit également un procédé de réduction des NO_x dans un effluent gazeux utilisant un catalyseur à base d'alumine et d'oxyde de titane comprenant de l'argent, l'agent réducteur utilisé dans ce procédé étant des hydrocarbures et/ou des composés oxygénés.

Toutefois, aucun de ces documents ne traite le problème du traitement d'effluents gazeux contenant, en plus des NO_x, des oxydes de soufre et en particulier le SO₂.

En effet, le gazole utilisé dans les moteurs Diesel peut contenir des quantités non négligeables de dérivés soufrés, par exemple 1% massique et plus de soufre pour les gazoles utilisés pour les bateaux, celui-ci se trouvant alors dans les gaz d'échappement sous forme de SO₂ à hauteur de 400-500 ppm.

Or, la présence d'oxydes de soufre dans l'effluent gazeux à traiter peut entraîner une diminution de l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réduction des NO_x au cours du temps.

Il existe donc un besoin de développer un catalyseur permettant de réduire la teneur des NO_x dans un effluent gazeux contenant également des oxydes de soufre, tel que dans un gaz d'échappement d'un moteur Diesel.

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante qu'il était possible de maintenir au cours du temps l'activité d'un catalyseur à base d'un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent en augmentant la teneur en argent de ce catalyseur, cette teneur étant comprise entre 3 et 10%, notamment entre 3 et 5%, telle

que > 3 et $< 5\%$ en poids du poids total du catalyseur, et préférentiellement entre 3,5 et 4,5%.

L'invention a donc pour premier objet un catalyseur comprenant un mélange
5 d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, la teneur en argent étant comprise entre 3 et 10%, notamment entre 3 et 5%, telle que supérieure à 3% et inférieure à 5%, en particulier entre 3,5 et 4,5%, notamment d'environ 4%, en poids par rapport au poids total du support.

L'argent dans le catalyseur se trouve notamment sous forme d' Ag^+ et de
10 clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$.

L'argent constitue la phase active principale de ce catalyseur responsable de la réduction des NOx dans l'effluent gazeux.

Avantageusement, le catalyseur comprend majoritairement de l'alumine (Al_2O_3 – oxyde d'aluminium). Avantageusement, le rapport massique de la quantité
15 d'alumine sur la quantité d'oxyde de titane est compris entre 50:50 et 99,99:0,01, notamment entre 90:10 et 99,99:0,01, avantageusement entre 95:5 et 99,95:0,05, de préférence entre 98:2 et 99,9:0,1. Cette alumine participe également à la réduction des NOx dans l'effluent gazeux.

Le catalyseur selon l'invention pourra comprendre en particulier moins de
20 1% en poids, avantageusement moins de 0,5% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids, et idéalement sera essentiellement dépourvu de matériaux autres que l'alumine, l'oxyde de titane et l'argent. Autrement dit, le catalyseur consiste ou consiste essentiellement en un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent aux impuretés près, les quantités d'argent étant telles que définies précédemment.

25 Le catalyseur sera notamment susceptible d'être obtenu par un procédé de préparation tel que décrit ci-après.

Le catalyseur sera avantageusement préparé sous forme de poudre.

Il pourra ensuite être mis sous forme de pellets, d'extrudés, ou de billes ou être déposé sur un monolithe. Pour cela, le catalyseur sera mélangé avec un liant
30 conventionnel comme de l'argile, de l'alumine ou un gel de silice.

La présente invention a donc également pour objet un dispositif comprenant un catalyseur selon l'invention sous forme d'extrudés, de pellets ou de billes.

La présente invention a donc également pour objet un dispositif comprenant un catalyseur tel que décrit précédemment déposé sur un monolithe, notamment
5 poreux, en particulier sous forme de nid d'abeilles.

Le monolithe pourra être un monolithe de céramique, la céramique pouvant être de la cordiélite, ou un monolithe métallique.

Le monolithe pourra notamment comprendre des canaux pour permettre le passage de l'effluent gazeux à traiter à travers le monolithe, les canaux traversant le
10 monolithe de part en part.

Le catalyseur ci-dessus, et donc également le dispositif ci-dessus, est particulièrement approprié pour une utilisation dans le cadre d'une réaction de réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par des hydrocarbures et/ou des composés oxygénés, notamment dans un effluent gazeux comprenant des oxydes de
15 soufre, et avantageusement du SO₂.

La réaction de réduction sélective des NO_x peut être effectuée par simple mise en contact d'un effluent gazeux contenant les NO_x ainsi que les hydrocarbures et/ou les composés oxygénés, avec le catalyseur ci-dessus et ce à une température de réaction plus particulièrement comprise entre 200 et 500°C, et de préférence
20 comprise entre 300 et 450°C.

Le catalyseur ci-dessus trouve particulièrement à s'appliquer dans le cadre du traitement des gaz d'échappement d'un moteur, de préférence Diesel ou essence à mélange pauvre (« lean burn » en anglais), tel que celui d'un véhicule, d'un bateau à moteur, d'un engin de chantier, ou d'une locomotive, ainsi que dans le cadre du
25 traitement d'effluents gazeux issus de toutes installations stationnaires émettant des oxydes d'azote et des oxydes de soufre.

Dans le cas d'un moteur, le catalyseur ou le dispositif selon l'invention sera alors disposé dans la ligne d'échappement, à un niveau où la température sera adéquate pour une bonne activité.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur tel que défini ci-dessus comprenant les étapes successives suivantes :

- (i) mise en suspension de l'alumine et de l'oxyde de titane dans une solution d'un sel d'argent dans de l'eau,
- 5 (ii) séparation du composé obtenu à l'étape (i) précédente comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, de l'eau, et séchage du composé ainsi obtenu,
- (iii) traitement thermique du composé obtenu à l'étape (ii) précédente comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, pour donner le
10 catalyseur, et
- (iv) hydrotraitement éventuel du catalyseur obtenu à l'étape (iii) précédente.

Etape (i) :

L'alumine utilisée à l'étape (i) sera avantageusement sous forme de poudre.

15 L'étape (i) sera réalisée de préférence sous agitation.

Le sel d'argent introduit dans la solution aqueuse sera notamment un sel de nitrate ou de sulfate, et en particulier un sel de nitrate.

L'oxyde de titane peut être obtenu par introduction dans la solution aqueuse d'un oxyde de titane mélangé mécaniquement à l'alumine, ou à partir d'un sel de
20 titane tel que le chlorure de titane, qui s'hydrolyse en oxyde de titane sous agitation dans l'eau.

L'eau utilisée sera avantageusement une eau déminéralisée dont la conductivité est inférieure à 14 μ S.

Etape (ii) :

25 La séparation pourra être réalisée par évaporation de l'eau, notamment sous vide à une température de 60°C, ou éventuellement par filtration.

Le séchage sera réalisé avantageusement à une température comprise entre 80 et 100°C.

Etape (iii) :

Cette étape de traitement thermique, encore appelée calcination, peut être réalisée à une température comprise entre 200 et 600, et notamment entre 400 et 500°C.

Etape (iv) :

- 5 Le catalyseur ainsi obtenu pourra également faire l'objet d'un hydrotraitement sous un flux d'air chargé en eau, contenant par exemple 10% d'eau, à une température comprise entre 600 et 750°C.

10 La méthode de préparation décrite ci-dessus constitue un exemple est n'est pas limitative. Nous pouvons également envisager par exemple la préparation d'un tel catalyseur par imprégnation d'argent à partir de divers précurseurs dans divers solvants, ou alors par simple mélange mécanique d'oxyde d'argent, d'alumine et d'oxyde de titane. Le support peut également être préparé en effectuant un greffage de TiO_2 à partir d'un flux de TiCl_4 traversant un lit d'alumine, suivi d'une hydrolyse.

15

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un dispositif tel que défini ci-dessus comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) Trempages successifs du monolithe dans une barbotine contenant le catalyseur selon la présente invention, un liant et de l'eau. Avantageusement, la barbotine contient 15 à 20% en poids de matière sèche par rapport au poids total de la barbotine, dont 70 à 90% en poids du catalyseur tel que défini ci-dessus, avantageusement 80%, et 10% à 30% en poids de liant, avantageusement 20%, l'ensemble étant avantageusement en suspension dans de l'eau déminéralisée. Le liant au sens de la présente invention est une suspension colloïdale permettant de favoriser l'adhérence du catalyseur sur le monolithe. Il s'agit par exemple d'une Al_2O_3 de type pseudo-boehmite.
- 20
- (b) Puis séchage avantageusement à 100°C à l'étuve et traitement thermique, avantageusement réalisé à une température comprise entre 200 et 600°C et notamment entre 300 et 500°C, avantageusement pendant environ 4 heures, pour obtenir le dispositif selon l'invention. Ce traitement thermique permet d'optimiser la tenue mécanique du catalyseur sur les parois du monolithe.
- 25
- 30

La présente invention a également pour objet un procédé de réduction des oxydes d'azote dans un effluent gazeux contenant également des oxydes de soufre, et de préférence principalement du SO₂, par mise en contact du dit effluent gazeux avec un catalyseur tel que défini ci-dessus ou un dispositif tel que défini ci-dessus en présence d'un agent réducteur choisi parmi les hydrocarbures, les composés oxygénés et leurs mélanges.

Les oxydes de soufre comprennent essentiellement le dioxyde de soufre (SO₂).

L'effluent gazeux à traiter dans le cadre de ce procédé pourra être en particulier un gaz d'échappement issu d'un moteur, de préférence Diesel ou essence à mélange pauvre (« lean burn » en anglais).

Il pourra contenir de 200 à 4000 ppm de NO_x. Il pourra contenir également 0,5 à plusieurs centaines de ppm, notamment jusqu'à 500 ppm d'oxydes de soufre tels que SO₂.

Les hydrocarbures comprennent en particulier des dérivés hydrocarbonés saturés ou insaturés (c'est-à-dire comprenant au moins une liaison double ou triple) à chaîne linéaire ou branchée, comprenant notamment 1 à 12 atomes de carbone et leurs mélanges. Il peut s'agir en particulier de l'éthylène, du propylène, de l'acétylène, du décane, du propane, du dodécane et de leurs mélanges.

Les composés oxygénés comprennent notamment des alcools, des aldéhydes et des cétones.

Les alcools consistent en des composés comprenant une fonction OH. Dans le cadre de la présente invention, il s'agira en particulier d'un composé de formule R₁-OH dans laquelle R₁ représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), comprenant notamment 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. Il pourra notamment s'agir du méthanol, de l'éthanol, du *n*-propanol, de l'isopropanol et de leurs mélanges, dont l'éthanol dénaturé et les carburants contenant de l'éthanol tels que par exemple le carburant E85. Il s'agira en particulier de l'éthanol et plus particulièrement de l'éthanol

dénaturé, pouvant notamment comprendre de l'isopropanol et des carburants contenant de l'éthanol tel que le carburant E85.

On entend au sens de la présente invention par « éthanol dénaturé » de l'éthanol auquel est ajouté un dénaturant pour rendre le mélange impropre à la
5 consommation. Parmi les dénaturants, on peut citer en particulier l'isopropanol.

Le carburant E85 est un carburant contenant entre 70 et 85% en volume d'éthanol.

Les aldéhydes consistent en des composés comprenant une fonction CHO. Dans le cadre de la présente invention, il s'agira en particulier d'un composé de
10 formule $R_2\text{-CHO}$ dans la quelle R_2 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), comprenant notamment 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. Il pourra s'agir notamment de l'acétaldéhyde.

Les cétones consistent en des composés comprenant une fonction C=O . Dans
15 le cadre de la présente invention, il s'agira en particulier d'un composé de formule $R_3\text{-C(O)-R}_4$ dans la quelle R_3 et R_4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), comprenant notamment 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. Il pourra s'agir notamment de l'acétone.

20 Le composé oxygéné utilisé dans le cadre de ce procédé pourra donc être choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'isopropanol, l'acétaldéhyde, l'acétone et leurs mélanges, dont l'éthanol dénaturé et les carburants contenant de l'éthanol. Le composé oxygéné comprendra notamment de l'éthanol et sera plus particulièrement choisi parmi l'éthanol dénaturé et le carburant E85.

25 Le rapport agent réducteur sur oxyde d'azote (C/NO_x) sera avantageusement compris entre 2 et 10, notamment entre 2 et 6. Ce rapport correspond au nombre de moles d'« atomes de carbone de l'agent réducteur » (nombre de moles d'agent réducteur x nombre d'atomes de carbone contenus dans l'agent réducteur) sur le nombre de moles d'oxyde d'azote. Par exemple, pour un ratio $\text{C/NO}_x = 2$, une mole
30 d'éthanol sera injectée pour 1 mole d'oxydes d'azote.

Ce procédé sera en outre avantageusement réalisé à une température comprise entre 200 et 500°C, de préférence entre 300 et 450°C.

La présente invention a également pour objet un véhicule, un bateau, un
5 engin de chantier ou une locomotive, comprenant un moteur, de préférence Diesel ou essence à mélange pauvre (« lean burn » en anglais), et une ligne d'échappement connectée en sortie du moteur, caractérisée en ce que le catalyseur ou le dispositif selon l'invention est disposé dans la ligne d'échappement.

Le catalyseur ou dispositif selon l'invention permettra alors le traitement des
10 gaz produits par le moteur et contenant des oxydes d'azote et des oxydes de soufre.

La présente invention a également pour objet une installation stationnaire, telle que par exemple un cogénérateur ou un incinérateur d'ordures ménagères, produisant un effluent gazeux contenant des oxydes d'azote et des oxydes de soufre
15 et comprenant un catalyseur ou un dispositif selon l'invention disposé de telle sorte à permettre le traitement de l'effluent gazeux (c'est-à-dire la réduction des oxydes d'azote).

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples et
20 figures non limitatifs qui suivent.

FIGURES

Les Figures 1 à 6 représentent la conversion (en %) de l'éthanol (en noir) et des NOx
25 (en gris) au cours du temps (en heures) dans différentes conditions de catalyseur et de composition de l'effluent gazeux.

EXEMPLES

30 I. Préparation d'un catalyseur et d'un dispositif selon l'invention

Un catalyseur selon l'invention a été préparé selon la méthode par imprégnation par voie humide à partir de l'alumine Pural NG commercialisée par la société SASOL, de nitrate d'argent et d'oxyde de titane.

- 5 Afin de préparer 10 g de catalyseur, 9,6 g d'alumine et 19 mg d'oxyde de titane sont préalablement mélangés mécaniquement, puis ajoutés à une solution dans laquelle 0,63 g de nitrate d'argent ont été dissouts dans de l'eau déminéralisée. Le volume de la suspension a ensuite été ajusté de façon à ce que celle-ci contienne environ 40% de matière sèche.
- 10 Après obtention d'une suspension bien homogène, suite à une agitation à 60°C, une évaporation a été réalisée sous vide au Rotavapor. Le produit ainsi obtenu a été séché à l'étuve pendant une nuit à 80°C pour être ensuite traité thermiquement au four pendant 5h à 500°C.
- Après calcination à 500°C, la composition du catalyseur est de 4% d'argent, sur un
- 15 support composé de 99,8% d'alumine et de 0,2% d'oxyde de titane.

- Le catalyseur a ensuite été enduit sur un nid d'abeilles en cordiélite de 400 cpsi par plusieurs trempages successifs dans une barbotine contenant 20% de matière sèche, dont 80% du catalyseur obtenu précédemment et 20% de liant, ce dernier
- 20 correspondant à une alumine colloïdale.
- Une fois le catalyseur enduit sur le nid d'abeilles, l'ensemble a de nouveau été calciné à 400°C pendant 2h.

II. Etude de la réduction des NOx

25

Dans cette étude, les catalyseurs suivants ont été utilisés :

- le catalyseur selon l'invention obtenu au point I précédent, (catalyseur A) et
 - un catalyseur selon l'art antérieur comprenant seulement 2% en poids d'argent, obtenu selon un procédé similaire à celui décrit au point I précédent (catalyseur
- 30 B).

Ces deux catalyseurs ont été enduits sur un nid d'abeilles en cordiélite de 400 cpsi ayant la forme d'un cylindre de diamètre 1'' (2,54 cm) et de longueur 2'' (5,08 cm), représentant donc un volume de 25 cm³, selon le procédé tel que décrit précédemment au point I.

5

Les nids d'abeilles ainsi enduits ont été placés dans un réacteur en lit fixe traversé, entouré de coquilles chauffantes thermo-régulées.

L'effluent gazeux en entrée de réacteur a la composition suivante :

- NO : 400 ppm
- 10 - O₂ : 4%
- H₂O : 7%,
- SO₂ : variable, et
- N₂ représentant le reste.

L'éthanol a été utilisé comme agent réducteur avec C/NO_x = 3 à 6. Ces valeurs
15 correspondent à une bonne activité en réduction des NO_x, pour un surplus de consommation en agent réducteur acceptable.

L'étude a été réalisée à une température constante de 400°C et avec une VVH de 30 000 h⁻¹.

La composition de l'effluent en sortie de réacteur a été suivie en continu par
20 différentes méthodes d'analyse :

- NO_x (NO et NO₂) : par chimiluminescence, et
- éthanol : par un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID).

La conversion des NO_x et de l'éthanol sont représentés sur les figures 1 à 5 pour les différents cas suivants :

Figure	C/NO _x	SO ₂ (en ppm)	Catalyseur utilisé
1	3	0	B
2	3	5	B
3	3	5	A
4	3	15	A
5	3 - 4,5 - 6	50	A

Les « trous » dans les courbes représentées sur les figures correspondent à des interruptions d'acquisition, afin d'effectuer notamment un rinçage des analyseurs, ou alors de refaire les niveaux en eau et éthanol.

5

En comparant les figures 1 et 2, on constate une perte très significative d'activité du catalyseur comprenant seulement 2% en poids d'argent en présence de 5 ppm de SO₂.

10 Toutefois, on constate au vu de la figure 3 que cette perte d'activité n'est pas observée avec un catalyseur comprenant 4% en poids d'argent en présence de 5 ppm de SO₂ qui reste stable dans le temps sur au moins 48h.

Quand on augmente la teneur en SO₂ (voir figures 3 à 5), on note une baisse de l'activité initiale mais la conversion des NOx reste cependant stable dans le temps.

15 Le rapport C/NOx a été modifié au cours de l'étude avec un catalyseur comprenant 4% en poids d'argent et une teneur en SO₂ de 50 ppm (voir figure 5).

L'étude a commencé avec un rapport C/NOx = 3 pendant 38 h montrant une baisse de l'activité initiale de 80% (avec 15 ppm de SO₂) à environ 65 % (avec 50 ppm de SO₂) de conversion des NOx, activité qui reste toutefois stable tout au long des 38h.

20 Le rapport C/NOx a alors été augmenté pour atteindre une valeur de 4,5 puis 6, ce qui a permis de constater une augmentation significative de la conversion des NOx à 78% puis 82,5% respectivement.

25 Une étude a alors été effectuée avec le même catalyseur comprenant 4% d'argent à l'échelle pilote sur une longue durée de fonctionnement de l'ordre de 400 heures, selon les conditions suivantes :

- catalyseur sur support cordiérite 400cps : diamètre = 80 mm ; hauteur : 75 mm (soit un volume de 377 cm³) ; teneur en matière active (dont 20 % liant) = 150 g/l. Il s'agit de la masse de washcoat (catalyseur + liant) classiquement déposée sur un tel support en cordiérite pour une application automobile.
- 30 - composition de l'effluent gazeux :

- * NO_x : 1 200 ppm
- * O₂ : 4 %
- * H₂O : 7 %
- * SO₂ : 5 ppm
- 5 * N₂ : représente le reste
- agent réducteur : éthanol avec C/NO_x = 3
- VVH : 30 000 h⁻¹

10 L'évolution de la conversion des NO_x et de l'éthanol au cours du temps est présentée sur la figure 6. On constate que la conversion des NO_x reste stable tout au long de l'étude, cette conversion étant de l'ordre de 90%.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, la teneur en argent étant comprise entre 3 et 10%, avantageusement entre 3 et 5%, en
5 poids par rapport au poids total de catalyseur.
2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport massique de la quantité d'alumine sur la quantité d'oxyde de titane est compris entre 50:50 et 99,99:0,01, notamment entre 90:10 et 99,99:0,01, avantageusement entre 95:5 et
10 99,95:0,05, de préférence entre 98:2 et 99,9:0,1.
3. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 1% en poids, avantageusement moins de 0,5% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids de matériaux autres que l'alumine, l'oxyde de
15 titane et l'argent.
4. Dispositif comprenant un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 sous forme d'extrudés, de pellets ou de billes.
- 20 5. Dispositif comprenant un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 déposé sur un monolithe de préférence poreux, notamment sous forme de nid d'abeilles.
6. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce que le monolithe est un
25 monolithe de céramique ou métallique.
7. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 comprenant les étapes successives suivantes :
 - (i) mise en suspension de l'alumine et de l'oxyde de titane dans une solution
30 d'un sel d'argent dans de l'eau,

- (ii) séparation du composé obtenu à l'étape (i) précédente comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, de l'eau et séchage du composé ainsi obtenu,
- (iii) traitement thermique du composé obtenu à l'étape (ii) précédente comprenant un mélange d'alumine, d'oxyde de titane et d'argent, pour donner le catalyseur, et
- (iv) hydrotraitement éventuel du catalyseur obtenu à l'étape (iii) précédente.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape (iii) est réalisée à une température comprise entre 200 et 600, et notamment entre 400 et 500°C.

9. Procédé de préparation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 et 6 comprenant les étapes successives suivantes :

- (a) Trempages successifs du monolithe dans une barbotine contenant le catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, un liant et de l'eau,
- (b) Puis séchage et traitement thermique afin d'obtenir le dispositif

10. Procédé de réduction des oxydes d'azote dans un effluent gazeux contenant également des oxydes de soufre, de préférence principalement du SO₂, par mise en contact du dit effluent avec un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou un dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 en présence d'un agent réducteur choisi parmi les hydrocarbures, les composés oxygénés et leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'effluent gazeux est un gaz d'échappement issu d'un moteur.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est choisi parmi l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le décane, le dodécane, le propane et leurs mélanges ; et le composé oxygéné est choisi parmi le

méthanol, l'éthanol, le *n*-propanol, l'isopropanol, l'acétaldéhyde, l'acétone et leurs mélanges, dont l'éthanol dénaturé et les carburants contenant de l'éthanol.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce
5 que le rapport agent réducteur sur oxydes d'azote (C/NO_x) est compris entre 2 et 10, notamment entre 2 et 6

14. Véhicule, bateau, engin de chantier, ou locomotive comprenant un moteur, de
préférence Diesel ou essence à mélange pauvre, et une ligne d'échappement
10 connectée en sortie du moteur, caractérisé en ce que le catalyseur selon l'une
quelconque des revendications 1 à 3 ou le dispositif selon l'une quelconque des
revendications 4 à 6 est disposé dans la ligne d'échappement.

15. Installation stationnaire, telle que par exemple un cogénérateur ou un
15 incinérateur d'ordures ménagères, produisant un effluent gazeux contenant des
oxydes d'azote et des oxydes de soufre et comprenant un catalyseur selon l'une
quelconque des revendications 1 à 3 ou un dispositif selon l'une quelconque des
revendications 4 à 6 disposé de telle sorte à permettre le traitement de l'effluent
gazeux.

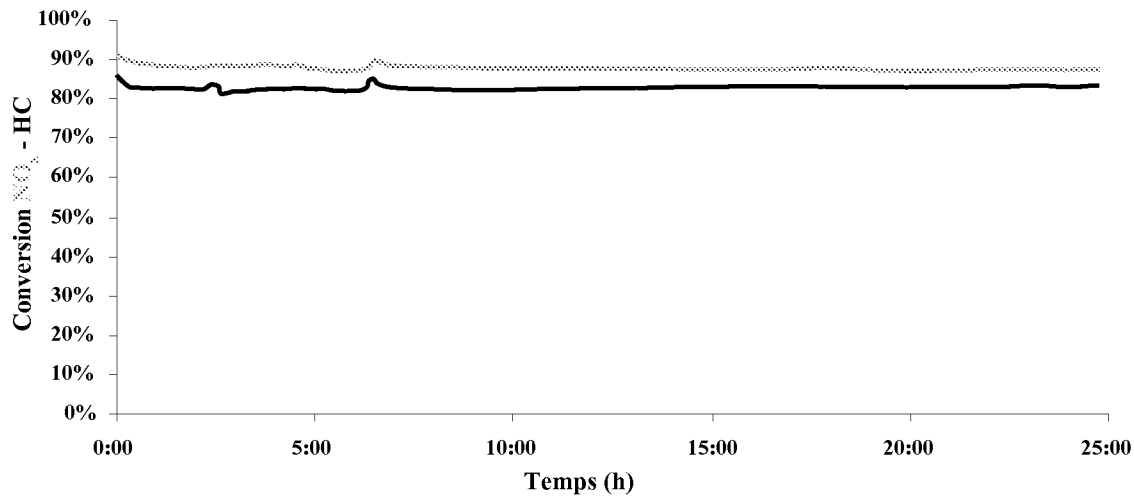


Figure 1

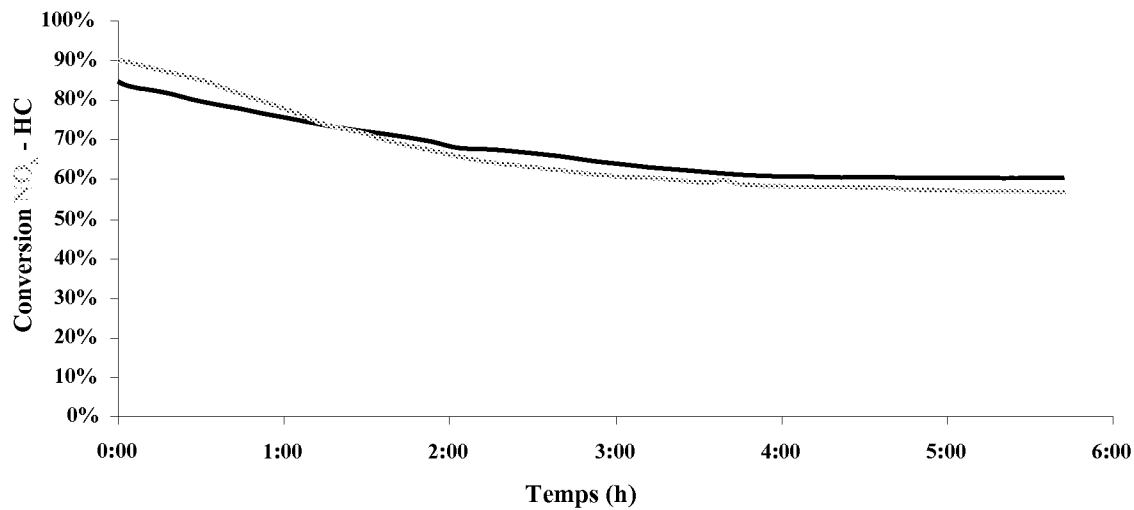


Figure 2

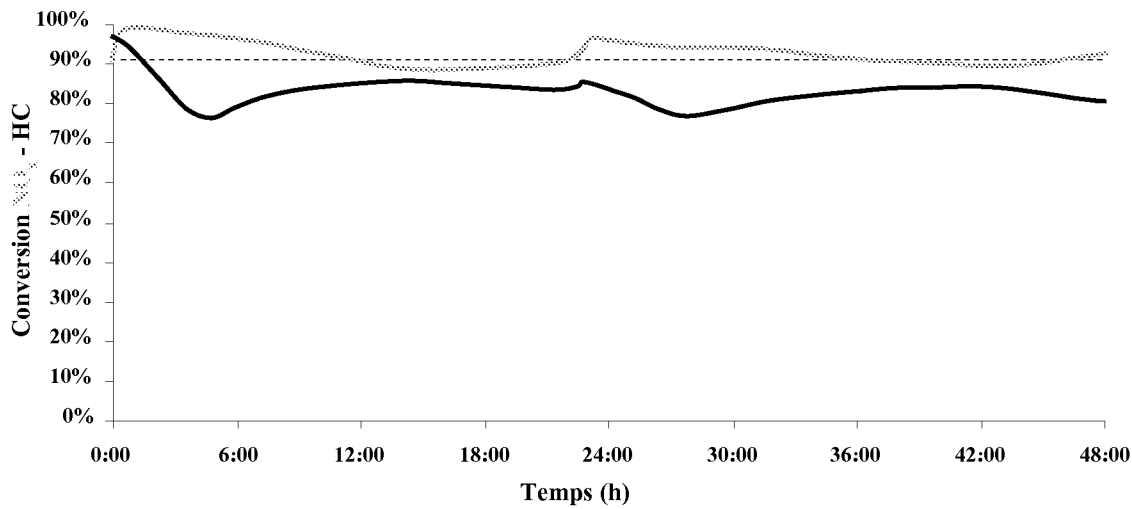


Figure 3

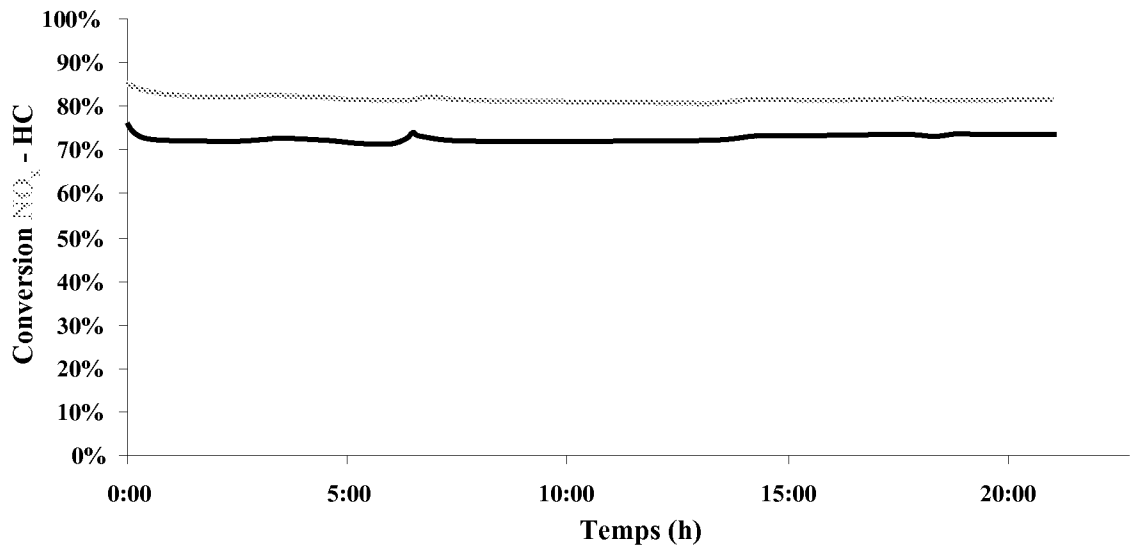


Figure 4

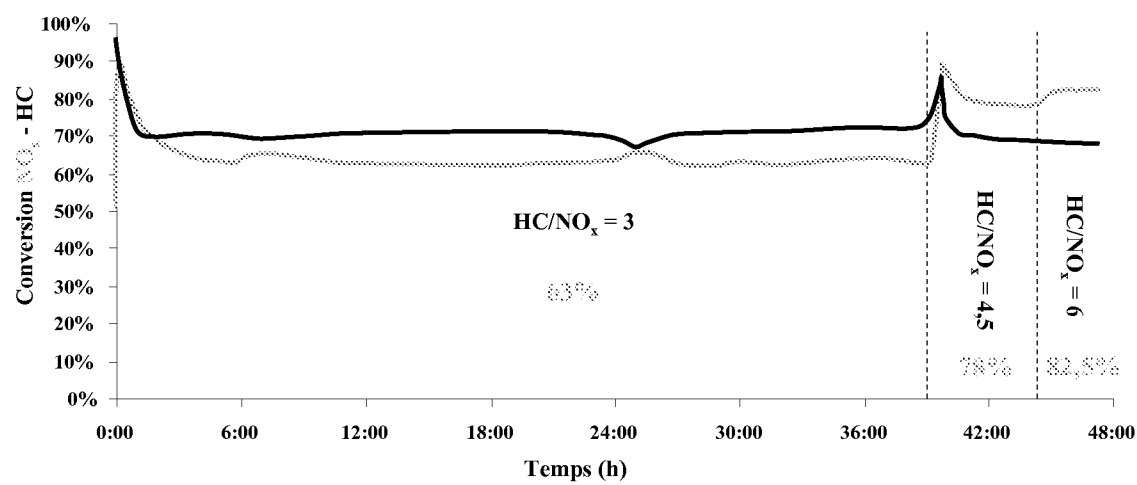


Figure 5

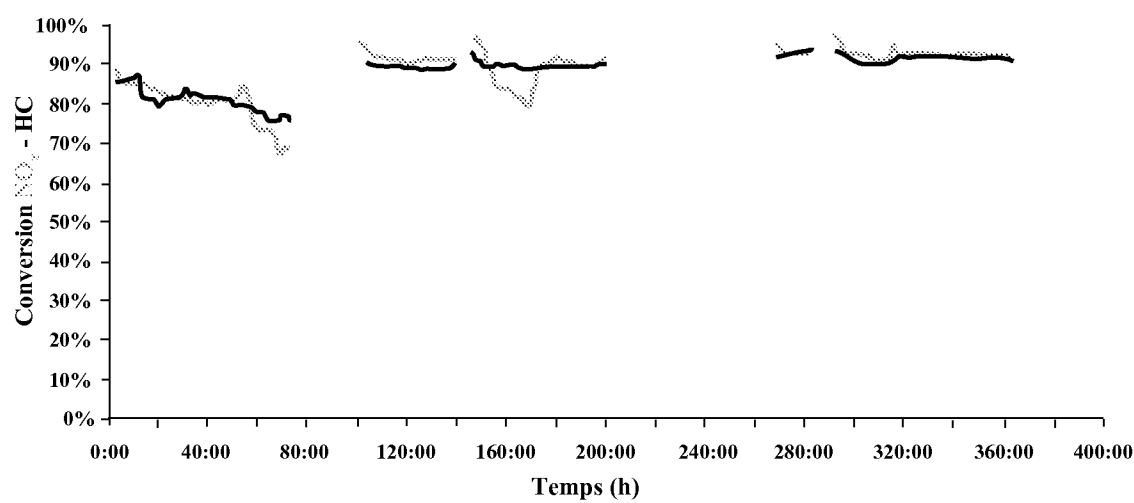


Figure 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/50 B01J21/06 B01J21/04 B01J35/04 B01J35/02
B01J37/02 B01J37/00 B01D53/86 F01N3/20

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J B01D F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 291 405 A1 (KOMURO TOSHIO [JP]) 12 March 2003 (2003-03-12) examples 2,5 table 2	1-3
X	----- US 4 410 453 A (KIOVSKY JOSEPH R [US] ET AL) 18 October 1983 (1983-10-18) examples 1,7,8,18,20	1-5
X	----- US 5 656 249 A (YOSHIDA KIYOHIDE [JP] ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) column 1, line 64 - column 2, line 5 column 3, line 43 - column 5, line 65 examples ----- -/--	1-6,9, 14,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2011

Date of mailing of the international search report

28/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/050564

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 661 089 A2 (RIKEN KK [JP]) 5 July 1995 (1995-07-05)	1-6,9-15
Y	page 2, lines 39-44 page 4, lines 15-49 -----	1-6,9-15
Y	JP 2009 233602 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 15 October 2009 (2009-10-15) paragraphs [0009], [0023] -----	1-6,9-15
X	EP 2 014 360 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 14 January 2009 (2009-01-14) paragraphs [0058], [0071] -----	7,8
E	FR 2 950 268 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 25 March 2011 (2011-03-25) paragraphs [0016] - [0019], [0029] - [0040] example 2 claims -----	1-9,14, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/050564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1291405	A1	12-03-2003	AT 318877 T 15-03-2006
		BR 0110872 A 11-02-2003	
		CA 2406102 A1 22-10-2002	
		CN 1426443 A 25-06-2003	
		DE 60117534 T2 25-01-2007	
		DK 1291405 T3 10-07-2006	
		EP 1291405 A1 12-03-2003	
		ES 2257409 T3 01-08-2006	
		JP 4195562 B2 10-12-2008	
		PT 1291405 E 30-06-2006	
		TW 593475 B 21-06-2004	
		US 2004225049 A1 11-11-2004	
		WO 0188054 A1 22-11-2001	
US 4410453	A	18-10-1983	NONE
US 5656249	A	12-08-1997	US 5656249 A 12-08-1997
			US 5714432 A 03-02-1998
EP 0661089	A2	05-07-1995	DE 69408957 D1 16-04-1998
			DE 69408957 T2 17-09-1998
			EP 0661089 A2 05-07-1995
JP 2009233602	A	15-10-2009	NONE
EP 2014360	A1	14-01-2009	EP 2014360 A1 14-01-2009
			FR 2918706 A1 16-01-2009
FR 2950268	A1	25-03-2011	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050564

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J23/50 B01J21/06 B01J21/04 B01J35/04 B01J35/02 B01J37/02 B01J37/00 B01D53/86 F01N3/20 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J B01D F01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 291 405 A1 (KOMURO TOSHIO [JP]) 12 mars 2003 (2003-03-12) exemples 2,5 tableau 2	1-3
X	----- US 4 410 453 A (KIOVSKY JOSEPH R [US] ET AL) 18 octobre 1983 (1983-10-18) exemples 1,7,8,18,20	1-5
X	----- US 5 656 249 A (YOSHIDA KIYOHIDE [JP] ET AL) 12 août 1997 (1997-08-12) colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 5 colonne 3, ligne 43 - colonne 5, ligne 65 exemples ----- -/-	1-6,9, 14,15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 décembre 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/12/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gosselin, Daniel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050564

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 661 089 A2 (RIKEN KK [JP]) 5 juillet 1995 (1995-07-05)	1-6,9-15
Y	page 2, ligne 39-44 page 4, ligne 15-49	1-6,9-15
Y	----- JP 2009 233602 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 15 octobre 2009 (2009-10-15) alinéas [0009], [0023]	1-6,9-15
X	----- EP 2 014 360 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 14 janvier 2009 (2009-01-14) alinéas [0058], [0071]	7,8
E	----- FR 2 950 268 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 25 mars 2011 (2011-03-25) alinéas [0016] - [0019], [0029] - [0040] exemple 2 revendications	1-9,14, 15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050564

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1291405	A1	12-03-2003	AT 318877 T	15-03-2006
			BR 0110872 A	11-02-2003
			CA 2406102 A1	22-10-2002
			CN 1426443 A	25-06-2003
			DE 60117534 T2	25-01-2007
			DK 1291405 T3	10-07-2006
			EP 1291405 A1	12-03-2003
			ES 2257409 T3	01-08-2006
			JP 4195562 B2	10-12-2008
			PT 1291405 E	30-06-2006
			TW 593475 B	21-06-2004
			US 2004225049 A1	11-11-2004
			WO 0188054 A1	22-11-2001

US 4410453	A	18-10-1983	AUCUN	

US 5656249	A	12-08-1997	US 5656249 A	12-08-1997
			US 5714432 A	03-02-1998

EP 0661089	A2	05-07-1995	DE 69408957 D1	16-04-1998
			DE 69408957 T2	17-09-1998
			EP 0661089 A2	05-07-1995

JP 2009233602	A	15-10-2009	AUCUN	

EP 2014360	A1	14-01-2009	EP 2014360 A1	14-01-2009
			FR 2918706 A1	16-01-2009

FR 2950268	A1	25-03-2011	AUCUN	
