

12

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

22 Date de dépôt : 09.12.08.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.06.10 Bulletin 10/23.

56 Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés : Certificat d'utilité résultant de la trans-
formation volontaire de la demande de brevet dépo-
sée le 09/12/08.

71 Demandeur(s) : RENAULT SAS Société par actions
simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : LOMBAERT KARINE, MORAL
MOUADDIB NAJAT, GUILHAUME NOLVEN, BASSOU
BADR, IOJOIU EDUARD, BIANCHI DANIEL et MIRO-
DATOS CLAUDE.

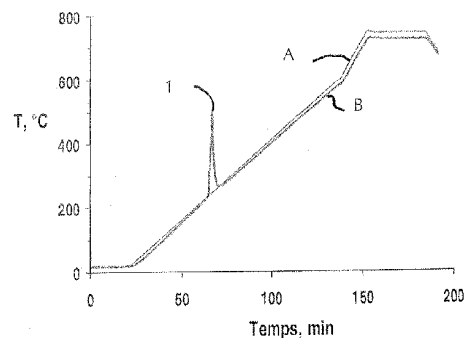
73 Titulaire(s) : RENAULT SAS Société par actions sim-
plifiée.

74 Mandataire(s) : RENAULT SAS.

54 MATERIAU CATALYTIQUE DE COMBUSTION DE MATIERE CARBONEE.

57 Un matériau catalytique de combustion de matière
carbonée comporte un mélange d'oxydes d'argent et de
manganèse, et éventuellement d'un élément alcalin ou alca-
lino-terreux.

Application aux filtres à particules de véhicules à moteur
Diesel.



Matériau catalytique de combustion de matière carbonée.

L'invention concerne un matériau catalytique de combustion de matière carbonée, son utilisation et un filtre à particules comportant ce matériau.

Les nouvelles exigences en matière de lutte contre la pollution atmosphérique vont imposer la généralisation du filtre à particules sur tous les véhicules Diesel. Si les filtres à particules actuellement sur le marché assurent la filtration efficace de plus de 90% des particules émises par le moteur, ils nécessitent d'être fréquemment régénérés pour éviter leur colmatage. Ce système de régénération est complexe, coûteux et augmente la consommation de carburant.

La combustion des particules Diesel, composées essentiellement de suies de carbone, s'effectue naturellement vers 600-650°C. Cette température est bien supérieure à la température moyenne des gaz d'échappement, qui s'étale sur une gamme comprise entre 200°C à 400°C.

Un filtre à particules (FAP) à régénération périodique équipant des véhicules particuliers comporte un élément filtrant en céramique poreuse qui retient les particules de suies contenues dans les gaz d'échappement, tandis que les composants gazeux traversent naturellement l'élément filtrant. L'accumulation des suies sur les parois de l'élément filtrant étant préjudiciable au bon fonctionnement du moteur, il faut le régénérer périodiquement (tous les 500 à 1000 km). Les stratégies des régénérations consistent à augmenter la température des gaz d'échappement à leur entrée dans le filtre à particules. Cette augmentation de température est complétée dans certains systèmes par addition d'un additif (sel de cérium soluble) au carburant, ce qui conduit à la formation de particules de suies additionnées de cérine (oxyde de cérium). La cérine étant

un catalyseur d'oxydation, ces suies brûlent naturellement entre 450 et 500°C. Le filtre est régénéré lorsque les suies ont brûlé.

L'ensemble du dispositif est complexe et très coûteux, et pénalise la consommation du véhicule. De plus, après combustion de la partie carbonée des suies, il reste des particules minérales (cérine) provenant de l'additif du carburant. Ces résidus peuvent s'accumuler dans le filtre. Enfin, dans certaines conditions d'utilisation du véhicule (circulation exclusivement urbaine), la température de régénération du filtre à particules n'est jamais atteinte et le colmatage du filtre perturbe le fonctionnement du moteur.

Dans le brevet U.S. No 4,902,487, Johnson Matthey a mis au point un système nommé « Continuously Regenerating Trap » « CRT » (marque déposée) permettant la régénération continue du filtre à particules. Ce système utilise les oxydes d'azote émis par le moteur pour favoriser la combustion des suies. Un catalyseur d'oxydation à base de platine est placé en amont du filtre à particules afin d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. Le dioxyde d'azote est capable d'oxyder les particules de suie à des températures plus basses que l'oxygène. Mais le platine dans le catalyseur d'oxydation est très cher et peut être empoisonné par le soufre présent dans le carburant. D'autre part, le système a l'inconvénient d'oxyder le SO₂ (formé par oxydation des composés soufrés contenus dans le gazole) en SO₃, lequel s'adsorbe sur les suies sous forme de H₂SO₄. Ces réactions indésirables augmentent indirectement la masse totale de particules émises.

Dans le document U.S No 2007/105715, on a proposé des catalyseurs de structure pérovskite de formule RTO₃ où R comprend un ou plusieurs éléments du groupe suivant : La, Sr, Ba, Ca et Li ; et T comprend un ou plusieurs éléments sélectionnés parmi le groupe suivant : Mn, Fe,

Co, Cu, Zn, Ga, Zr, Mo, Mg, Al et Si.

Dans le brevet U.S No. 2004/018939 on a développé des catalyseurs de type Ag/CeO₂ et Co/CeO₂ permettant d'oxyder les suies à 250-300°C. Le brevet mentionne également des catalyseurs pérovskites de composition Ag_xLa_{1-x}MnO_y comme étant actifs à une température supérieure à 300 °C.

Certains ont développé des catalyseurs à base d'oxydes mixtes constitués de trois composés, tel que décrit dans le brevet U.S. 2006/120936. Le premier élément est sélectionné parmi le cerium ou un lanthanide, ou un mélange des deux. Le second appartient au groupe de Co, Cu, Mn ou d'un mélange de ces derniers. Le troisième composant est du strontium. Les éléments sont sous forme d'oxydes après calcination.

Des catalyseurs à base de vanadium ont été développés et décrits dans le brevet U.S. No. 4,900,517. Ils permettent la diminution de la température de combustion des suies.

L'invention vise donc à fournir un filtre à particules qui puisse être régénéré à faible température. Elle vise également à fournir un matériau catalytique qui utilise des éléments largement disponibles et peu onéreux et aptes à abaisser la température d'ignition des composés carbonés.

Avec ces objectifs en vue, l'invention a pour objet un matériau catalytique de combustion de matière carbonée comportant un mélange d'oxydes d'argent et de manganèse au moins.

On a constaté avec surprise qu'un tel matériau permettait d'abaisser jusqu'à 245°C la température à laquelle une combustion des suies s'amorce. De plus, une telle composition est stable et peut supporter des températures élevées, ce qui permet de garantir la tenue du matériau et le maintien de son efficacité.

Selon un premier mode de réalisation du matériau

catalytique, l'argent est en proportion massique de 1% à 70% par rapport à la masse totale d'argent et de manganèse, la teneur en manganèse étant complémentaire. La température à laquelle une combustion des suies s'amorce est supérieure ou égale à 260°C.

Selon un deuxième mode de réalisation du matériau catalytique, celui-ci comporte en outre l'oxyde d'un troisième élément choisi parmi les éléments alcalins ou les éléments alcalino-terreux. On constate de manière surprenante que la température d'ignition est abaissée par rapport au premier mode de réalisation.

Par exemple, le troisième élément est choisi parmi les éléments suivants : K, Li, Cs, Ba, Ca, Mg, Sr.

Dans ce dernier cas, on peut de manière particulière choisir les proportions suivantes : une mole de manganèse, 0,8 mole d'argent et 0,2 mole du troisième élément.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un matériau catalytique tel que décrit précédemment pour la catalyse de combustion des résidus carbonés. L'utilisation du matériau catalytique pour la combustion des matières carbonées permet d'obtenir la combustion à une température d'ignition relativement faible et ne nécessite donc pas de moyens spécifiques ou peu de dépense d'énergie pour obtenir l'amorçage de la combustion.

L'invention a aussi pour objet un filtre à particules pour un moteur thermique comportant un élément filtrant pour le passage des gaz d'échappement, caractérisé en ce que l'élément filtrant est revêtu d'un matériau catalytique tel que décrit précédemment. Un tel élément filtrant est généralement poreux et les gaz d'échappement sont forcés à traverser la paroi. Les matières carbonées en particules se déposent alors sur les parois de l'élément filtrant. Lors de la régénération du filtre à particules, ces suies accumulées se consomment

et disparaissent. Grâce à l'invention, la température à laquelle les gaz d'échappement doivent être amenés au filtre à particules est nettement plus basse qu'en l'absence de matériau catalytique ou qu'avec les matériaux catalytiques connus. Cette température peut même être atteinte lors du fonctionnement normal du moteur sans que des mesures particulières ne soient utilisées pour augmenter ladite température.

De manière particulière, l'élément filtrant est dans un matériau de paroi choisi parmi un carbure de silicium, de la cordiérite, du titanate d'aluminium ou de la mullite.

Selon une autre caractéristique, le matériau de paroi est une structure poreuse.

L'invention sera mieux comprise et d'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, la description faisant référence à la figure 1 qui est un diagramme temps/température d'un essai expérimental d'ignition de suies par un premier exemple de matériau catalytique.

On a réalisé des expérimentations de matériaux permettant de mettre en évidence la température d'ignition de suies issues d'un moteur Diesel. Ces expérimentations consistent à mettre dans un tube à essais un mélange d'un matériau catalytique en poudre et de suies prélevées sur un filtre à particules d'un moteur Diesel. Le tube à essais est ensuite monté en température dans un four, et la température du mélange est mesurée.

Le matériau catalytique est obtenu par une méthode dite « gel de citrates », qui est souvent utilisée pour la préparation de catalyseurs d'oxydes mixtes. Le protocole opératoire est le suivant :

- les précurseurs métalliques de départ sont des nitrates. Ils sont dissous dans de l'eau ;
- de l'acide nitrique est ensuite ajouté dans un rapport d'une mole d'acide citrique pour une mole

d'ions nitrate NO_3^- ;

- agitation du mélange ; le pH de la solution est alors inférieur à 1 ;
- ajout d'une solution concentré d'ammoniaque jusqu'à
5 atteindre un pH de 6 ;
- chauffe du mélange jusqu'à 90°C sous agitation jusqu'à la formation d'un gel ;
- dessiccation du gel dans une étuve par palier d'une heure entre 110°C et 130°C , puis un palier de 6 heures
10 à 170°C ;
- broyage de la poudre dans un mortier, puis calcination sous air pendant 3 heures.

Exemple 1

15 Le matériau catalytique est composé d'oxydes d'un mélange d'argent et de manganèse AgMnO_4 dans les proportions de 66 g d'argent pour 34 g de manganèse. La matériau catalytique est obtenu par la méthode de gel de citrates, en mettant dans la solution : 0,944 g de AgNO_3 ,
20 6,4 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ et 1,885 g d'acide citrique afin d'obtenir 2g de matériau catalytique. Les températures mesurées sont tracées sur le diagramme de la figure 1, dans lequel la courbe A représente la température du four, et la courbe B représente la température du
25 mélange.

La courbe A présente une phase de croissance sensiblement linéaire qui correspond à la consigne donnée au four. La courbe B suit sensiblement la courbe A, hormis un pic 1 d'élévation de température jusqu'à
30 environ 500°C qui se produit lorsque le mélange est à environ 260°C . Cette dernière température est la température d'ignition des suies dont la combustion provoque le pic de température. Après la phase de combustion des suies, il ne reste rien à brûler et le
35 mélange (ne contenant au final que le seul catalyseur) retrouve sensiblement la température du four.

Exemples 2 à 5

Le tableau 1 récapitule les températures d'ignition relevées pour différents matériaux catalytiques dont l'exemple 1, les autres exemples différant de l'exemple 1 par la proportion argent/manganèse.

Exemple	Argent	Manganèse	Température d'ignition
1	66%	34%	260°C
2	30%	70%	271°C
3	20%	80%	269°C
4	10%	90%	265°C
5	5%	95%	262°C

Tableau 1

Exemples 6 à 12

Le matériau catalytique est composé d'oxydes d'un mélange d'argent de manganèse et d'un troisième élément A selon la formule suivante : $Ag_{0,8}A_{0,2}MnO_4$.

Le tableau 2 récapitule les températures d'ignition relevées pour différents matériaux catalytiques selon les exemples 6 à 12 dont seul le troisième élément diffère.

Exemple	Elément A	Température d'ignition
6	K	250°C
7	Li	245°C
8	Cs	260°C
9	Ba	250°C
10	Sr	340°C
11	Ca	260°C
12	Mg	260°C

Tableau 2

A titre d'exemple, pour imprégner la matière poreuse d'une filtre à particules, on peut utiliser une méthode dite par combustion, décrite par exemple dans la publication de D. Fino, N. Russo, E. Cauda, G. Saracco, V. Specchia dans « Catalysis Today » N° 114 (2006) pages 31 à 39. On peut également trempé la matière poreuse dans une solution contenant les précurseurs du catalyseur à la

concentration désirée. La matière poreuse est ensuite calcinée dans un four.

REVENDEICATIONS

1. Matériau catalytique de combustion de matière carbonée caractérisé en ce qu'il comporte un mélange d'oxydes d'argent et de manganèse au moins.
- 5 2. Matériau catalytique selon la revendication 1, dans lequel l'argent est en proportion massique de 1% à 70% par rapport à la masse totale d'argent et de manganèse, la teneur en manganèse étant complémentaire, et plus particulièrement de 5% à 66%.
- 10 3. Matériau catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre l'oxyde d'un troisième élément choisi parmi les éléments alcalins ou les éléments alcalino-terreux.
- 15 4. Matériau catalytique selon la revendication 3, dans lequel le troisième élément est choisi parmi les éléments suivants : K, Li, Cs, Ba, Ca, Mg, Sr.
5. Matériau catalytique selon la revendication 3, dans lequel les proportions sont d'une mole de manganèse, de 0,8 mole d'argent et 0,2 mole du troisième élément.
- 20 6. Utilisation d'un matériau catalytique pour la catalyse de combustion des résidus carbonés, caractérisée en ce que le matériau catalytique est un matériau catalytique selon l'une des revendications 1 à 5.
- 25 7. Filtre à particules pour un moteur thermique comportant un élément filtrant pour le passage des gaz d'échappement, caractérisé en ce que l'élément filtrant est revêtu d'un matériau selon l'une des revendications 1 à 5.
- 30 8. Filtre selon la revendication 7, dans lequel l'élément filtrant est dans un matériau de paroi choisi parmi un carbure de silicium, de la cordiérite, du titanate d'aluminium ou de la mullite.
9. Filtre selon la revendication 7, dans lequel l'élément filtrant est dans un matériau de paroi qui est une structure poreuse.

1/1

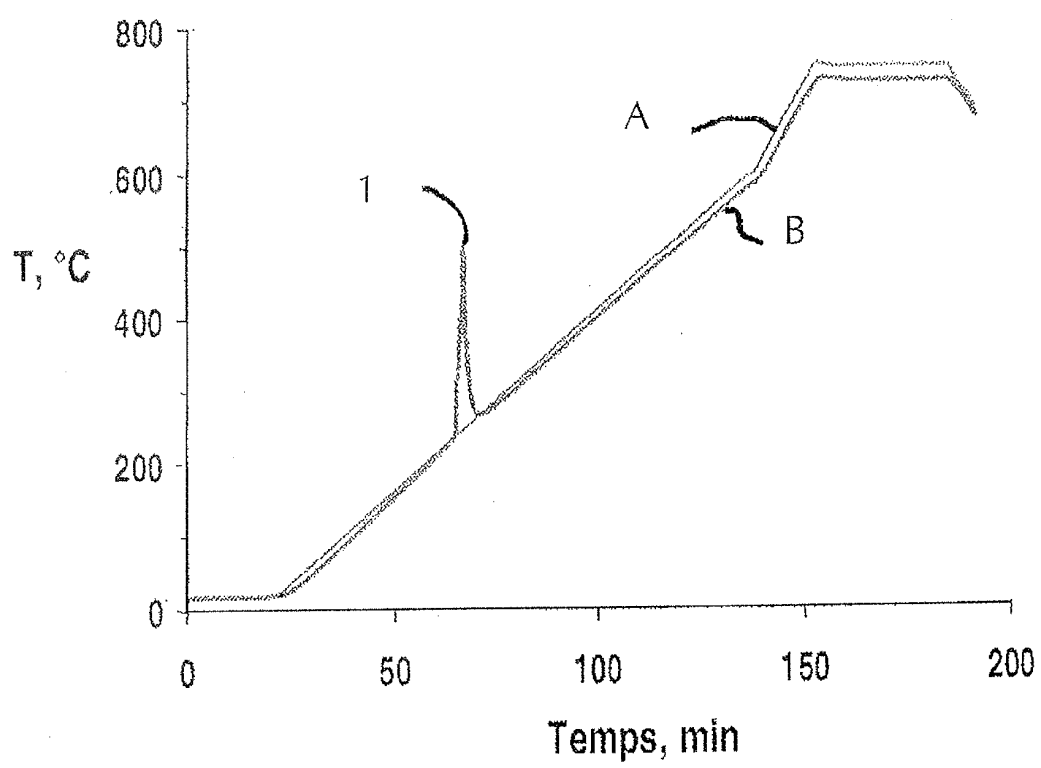


Fig. 1