



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2012/02/28
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2013/03/21
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2015/09/29
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2013/08/15
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2012/053334
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2013/037507
(30) **Priorité/Priority:** 2011/03/08 (FR11/00685)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **B01D 53/94** (2006.01),
B01J 21/06 (2006.01), **B01J 23/00** (2006.01),
B01J 23/10 (2006.01), **B01J 23/20** (2006.01),
F01N 3/10 (2006.01)
(72) **Inventeurs/Inventors:**
BISSON, LAURE, FR;
HERNANDEZ, JULIEN, FR;
JORGE COELHO MARQUES, RUI MIGUEL, FR;
ROHART, EMMANUEL, FR;
BORTUN, MILA, US;
...
(73) **Propriétaires/Owners:**
RHODIA OPERATIONS, FR;

(54) **Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DES OXYDES D'AZOTE (NOX) UTILISANT COMME CATALYSEUR
UNE COMPOSITION A BASE DE ZIRCONIUM, DE CERIUM ET DE NIOBIUM**
(54) **Title: METHOD FOR TREATING A GAS CONTAINING NITROGEN OXIDES (NOX), USING A COMPOSITION COMPRISING
ZIRCONIUM, CERIUM AND NIOBIUM AS A CATALYST**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote (NOx) dans lequel on réalise une réaction de réduction des NOx par un agent réducteur azoté et il est caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de cette réaction de réduction un système catalytique contenant une composition à base de zirconium, de cérium et de niobium dans les teneurs massiques suivantes exprimées en masse d'oxyde : de 10% à 50% en cérium, de 5% à 20% en niobium et le complément en zirconium.

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** HARRIS, DEBORAH JAYME, GB; JONES, CLARE, GB

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED, GB

(74) **Agent:** ROBIC

(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
21 mars 2013 (21.03.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/037507 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 23/20* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/053334

(22) Date de dépôt international :

28 février 2012 (28.02.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

11/00685 8 mars 2011 (08.03.2011) FR

(71) **Déposants** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED** [GB/GB]; Anchorage Gateway, 5 Anchorage Quay, E-salford M503X (GB).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **BISSEON, Laure** [FR/FR]; 84 Boulevard de Magenta, F-75010 Paris (FR). **HERNANDEZ, Julien** [FR/FR]; 17 rue Pierre Vermeir, F-92160 Antony (FR). **JORGE COELHO MARQUES, Rui, Miguel** [FR/FR]; 3 passage Chatelet, F-75017 Paris (FR). **ROHART, Emmanuel** [FR/FR]; 7 rue de la Sablière, F-17220 Sainte Soule (FR). **BORTUN, Mila** [US/US]; 50 Thomas Drive, Easton, PA 18040 (US). **HARRIS, Deborah, Jayme** [GB/GB]; 18 Ashley Crescent,

Swinton, Manchester M27QAY (GB). **JONES, Clare** [GB/GB]; 10 Caithness Drive, Crosby, Liverpool L 230RQ (GB).

(74) **Mandataires** : **DUBRUC, Philippe** et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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).

Publiée :

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

(54) **Title** : METHOD FOR TREATING A GAS CONTAINING NITROGEN OXIDES (NOX), USING A COMPOSITION COMPRISING ZIRCONIUM, CERIUM AND NIOBIUM AS A CATALYST

(54) **Titre** : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DES OXYDES D'AZOTES (NOX) UTILISANT COMME CATALYSEUR UNE COMPOSITION A BASE DE ZIRCONIUM, DE CERIUM ET DE NIOBIUM

(57) **Abstract** : The invention relates to a method for treating a gas containing nitrogen oxides (NO_x), in which an NO_x-reduction reaction is carried out using a nitrogen-containing reducing agent, which invention is characterized in that the catalyst used for the reduction reaction is a catalytic system containing a composition comprising zirconium, cerium and niobium in the following percentages by weight, expressed in terms of the weight of oxide: 10-50% of cerium, 5-20% of niobium and the remainder consisting of zirconium.

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote (NO_x) dans lequel on réalise une réaction de réduction des NO_x par un agent réducteur azoté et il est caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de cette réaction de réduction un système catalytique contenant une composition à base de zirconium, de cérium et de niobium dans les teneurs massiques suivantes exprimées en masse d'oxyde : de 10% à 50% en cérium, de 5% à 20% en niobium et le complément en zirconium.



WO 2013/037507 A1

PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DES OXYDES D'AZOTE (NOX) UTILISANT COMME CATALYSEUR UNE COMPOSITION À BASE DE ZIRCONIUM, DE CÉRIUM ET DE NIOBIUM

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote (NOx) utilisant comme catalyseur une composition à base de zirconium, de cérium et de niobium.

On sait que les moteurs des véhicules automobiles émettent des gaz contenant des oxydes d'azote (NOx) qui sont nocifs pour l'environnement. Il est donc nécessaire de traiter ces oxydes afin de les transformer en azote.

Une méthode connue pour ce traitement est le procédé SCR (Selective Catalytic Reduction ou Réduction Catalytique Sélective en français) dans lequel la réduction des NOx est effectuée par de l'ammoniac ou un précurseur de l'ammoniac comme l'urée.

Le procédé SCR permet un traitement efficace des gaz mais néanmoins son efficacité à basse température reste à améliorer. Ainsi, les systèmes catalytiques utilisés actuellement pour la mise en œuvre de ce procédé ne sont souvent efficaces que pour des températures supérieures à 250°C. Il serait donc intéressant de disposer de catalyseurs qui puissent présenter une activité significative à des températures de l'ordre de 250°C.

On cherche aussi des catalyseurs dont la résistance au vieillissement est améliorée, par exemple qui présentent encore une efficacité significative après avoir subi une température comprise entre 900°C et 1000°C.

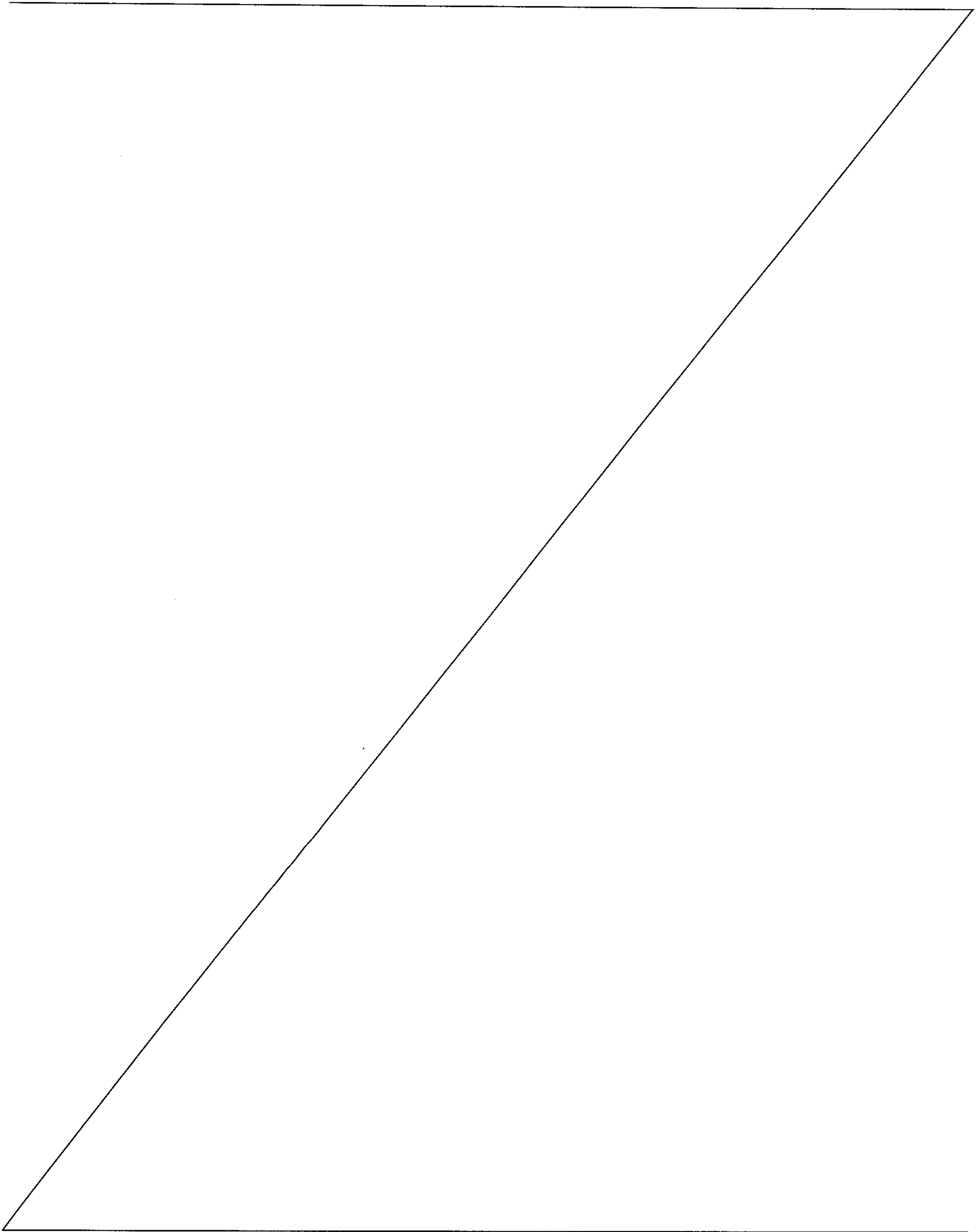
L'objet de l'invention est donc de fournir des catalyseurs plus efficaces pour la catalyse SCR.

Dans ce but, le procédé de l'invention est un procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote (NOx) dans lequel on réalise une réaction de réduction des NOx par un agent réducteur azoté et il est caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de cette réaction de réduction un système catalytique contenant une composition à base de zirconium, de cérium et de niobium avec les teneurs massiques suivantes exprimées en oxyde :

- oxyde de cérium : entre 5% et 50%, cette dernière valeur étant exclue ;

1a

- oxyde de niobium : entre 5% et 20% ; et
- le complément en oxyde de zirconium.



D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la présente description on entend par terre rare les éléments du
5 groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

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

Les calcinations mentionnées dans la description sont des calcinations sous air sauf indication contraire. La durée de calcination qui est indiquée pour une température correspond à la durée du palier à cette température.

Les valeurs de surface spécifiques qui sont indiquées pour une
15 température et une durée données correspondent, sauf indication contraire, à des calcinations sous air à un palier à cette température et sur la durée indiquée.

Les teneurs ou proportions sont données en masse et en oxyde (notamment CeO_2 , Ln_2O_3 , Ln désignant une terre rare trivalente, Pr_6O_{11} dans
20 le cas particulier du praséodyme, Nb_2O_5 dans le cas du niobium) sauf indication contraire.

On précise aussi pour la suite de la description que, sauf indication contraire, dans les fourchettes de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses.

25 La composition du système catalytique de l'invention se caractérise par la nature et les proportions de ses constituants.

Ainsi, elle est à base de zirconium, de cérium et de niobium, les éléments zirconium, niobium et cérium étant présents dans la composition généralement sous la forme d'oxydes. Il n'est toutefois pas exclu que ces éléments puissent
30 être présents au moins en partie sous une autre forme par exemple sous forme d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes.

Ces éléments sont par ailleurs présents dans les proportions spécifiques qui ont été données plus haut.

La proportion en masse en oxyde de cérium de la composition peut être
35 notamment comprise entre 5 et 40%, plus particulièrement entre 10 et 40% ou 15% et 40% et encore plus particulièrement comprise entre 10% et 30% ou 15% et 30%.

La proportion en masse en oxyde de niobium de la composition peut être plus particulièrement comprise entre 5 et 15% et encore plus particulièrement comprise entre 5 et 10%. En deçà de 5% on note une moindre efficacité de la composition et au-delà de 20% on ne note plus d'amélioration de l'efficacité.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en oxyde de zirconium peut être plus particulièrement entre 60% et 85% et encore plus particulièrement entre 65% et 80%.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention la composition du système catalytique de l'invention contient en outre au moins un élément M
10 choisi dans le groupe comprenant le tungstène, le molybdène, le fer, le cuivre, le silicium, l'aluminium, le manganèse, le titane, le vanadium et les terres rares autres que le cérium, avec les proportions suivantes exprimées en masse d'oxyde:

- oxyde de cérium : entre 5% et 50%, cette dernière valeur étant exclue;
- 15 - oxyde de niobium : de 5 à 20%;
- oxyde de l'élément M : jusqu'à 20%;
- le complément en oxyde de zirconium.

Comme pour le zirconium ou le cérium, l'élément M est présent dans la composition généralement sous la forme d'oxyde mais d'autres formes
20 (hydroxydes ou oxyhydroxydes) ne sont pas exclues.

Cet élément M peut notamment jouer le rôle de stabilisant de la surface spécifique de l'oxyde mixte de zirconium et de cérium ou encore améliorer la réductibilité de la composition. Pour la suite de la description on doit comprendre que, si par souci de simplification on ne mentionne qu'un élément
25 M, il est bien entendu que l'invention s'applique au cas où les compositions comprennent plusieurs éléments M.

La proportion maximale en oxyde de l'élément M dans le cas des terres rares et du tungstène peut être plus particulièrement d'au plus 15% et encore plus particulièrement d'au plus 10% en masse d'oxyde de l'élément M (terre
30 rare et/ou tungstène). La teneur minimale est d'au moins 1%, plus particulièrement d'au moins 2%, les teneurs données ci-dessus étant exprimées par rapport à l'ensemble oxyde de zirconium-oxyde de cérium-oxyde de niobium-oxyde de l'élément M.

Dans le cas où M n'est ni une terre rare ni le tungstène, la teneur en
35 l'oxyde de l'élément M peut être plus particulièrement d'au plus 10% et encore plus particulièrement d'au plus 5%. La teneur minimale peut être d'au moins 1%. Cette teneur est exprimée en oxyde de l'élément M par rapport à

l'ensemble oxyde de zirconium, oxyde de cérium, oxyde de niobium et oxyde de l'élément M.

Dans le cas des terres rares, l'élément M peut être plus particulièrement une terre rare autre que l'yttrium, notamment le lanthane, le praséodyme et le
5 néodyme.

L'invention concerne aussi le cas où les compositions consistent essentiellement en les éléments précités zirconium, cérium, niobium et, le cas échéant élément M. Par « consiste essentiellement », on entend que la composition considérée ne contient que les éléments précités, sous les formes
10 mentionnées plus haut, et qu'elle ne contient pas d'autre élément fonctionnel, c'est à dire susceptible d'avoir une influence positive sur l'action catalytique, la réductibilité et/ou la stabilité de la composition. Par contre, la composition peut contenir des éléments tels que des impuretés pouvant notamment provenir de son procédé de préparation, par exemple des matières premières ou des
15 réactifs de départ utilisés.

Les compositions du système catalytique de l'invention présentent une surface spécifique suffisamment stable, c'est-à-dire suffisamment élevée à haute température, pour qu'elles soient utilisables dans le domaine de la catalyse.

20 Ainsi, généralement, les compositions du système catalytique de l'invention peuvent présenter une surface spécifique après calcination 4 heures à 800°C qui est d'au moins 35 m²/g, plus particulièrement d'au moins 40 m²/g.

Les compositions du système catalytique de l'invention peuvent aussi
25 présenter une surface après calcination à 900°C 4 heures qui est d'au moins 15 m²/g plus particulièrement d'au moins 20 m²/g.

Les compositions peuvent éventuellement se présenter sous la forme d'une solution solide des oxydes du niobium, du cérium et, le cas échéant de l'élément M dans l'oxyde de zirconium. On observe alors dans ce cas la
30 présence d'une phase unique en diffraction des rayons X correspondant à la phase cubique ou tétragonale de l'oxyde mixte de cérium et de zirconium. Cette phase unique peut se présenter pour des compositions ayant subi des calcinations jusqu'à une température de 900°C.

Les compositions du système catalytique de l'invention peuvent être
35 préparées par le procédé connu d'imprégnation. Ainsi, on imprègne un oxyde mixte de zirconium et de cérium préalablement préparé par une solution comprenant un composé de niobium par exemple un oxalate ou un oxalate de niobium et d'ammonium. Dans le cas de la préparation d'une composition qui

comprend en outre un oxyde de l'élément M on utilise pour l'imprégnation une solution qui contient un composé de cet élément M en plus du composé de niobium. L'élément M peut aussi être présent dans l'oxyde mixte de zirconium et de cérium de départ que l'on imprègne.

5 On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution de l'élément imprégnant qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

L'oxyde de zirconium et de cérium doit présenter des propriétés de surface spécifique qui le rendent apte à une utilisation en catalyse. Ainsi cette
10 surface doit être stable, c'est à dire qu'elle doit présenter une valeur suffisante pour une telle utilisation même à température élevée.

Pour un tel oxyde avec éventuellement un élément M, notamment dans le cas où M est une terre rare, on peut mentionner comme produits qui conviennent pour la présente invention ceux décrits notamment dans les
15 demandes de brevet EP 605274, EP 1991354, EP 614854, EP 863846, EP 1527018, EP1603667, EP 2007682 et EP 2024084. Pour la mise en œuvre de la présente invention, on pourra donc, si nécessaire, se référer à l'ensemble de la description des demandes de brevet mentionnées ci-dessus.

Par ailleurs, la composition de l'invention peut aussi être préparée par
20 des procédés connus du type coprécipitation, procédé dans lequel on ajoute une base à une solution contenant les sels des éléments constitutifs de la composition puis on calcine le précipité obtenu ou encore du type réaction solide/solide dans lequel on broie des oxydes de ces éléments ou des précurseurs de ces oxydes puis on calcine le mélange issu du broyage.

25 Le système catalytique utilisé dans le procédé de l'invention contient une composition telle que décrite précédemment, cette composition étant généralement mélangée avec un matériau employé habituellement dans le domaine de la formulation de catalyseur, c'est à dire un matériau choisi parmi les matériaux inertes thermiquement. Ce matériau peut être ainsi choisi parmi
30 l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Généralement le système catalytique utilisé dans le procédé de l'invention peut être constitué par le mélange précité déposé sur un substrat.
35 Plus précisément, le mélange de la composition et du matériau inerte thermiquement constitue un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et ce revêtement est déposé sur un substrat du type par exemple monolithe

métallique, par exemple FerCralloy, ou en céramique, par exemple en cordiérite, en carbure de silicium, en titanate d'alumine ou en mullite.

Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le matériau inerte thermiquement de manière à former une suspension qui peut
5 être ensuite déposée sur le substrat.

Selon un autre mode de réalisation le système catalytique utilisé dans le procédé de l'invention peut être à base de la composition telle que décrite précédemment, celle-ci étant utilisée sous une forme extrudée. Elle peut se présenter ainsi sous la forme d'un monolithe ayant une structure de nid
10 d'abeille ou sous la forme d'un monolithe de type filtre à particules (canaux en partie fermés). Dans ces deux cas la composition de l'invention peut être mélangée à des additifs de type connu pour faciliter l'extrusion et garantir la tenue mécanique de l'extrudé. De tels additifs peuvent être choisis notamment
15 parmi la silice, l'alumine, les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques, notamment dans des proportions utilisées généralement, c'est à dire jusqu'à environ 30% en masse par rapport à l'ensemble de la composition.

L'invention concerne aussi un système catalytique qui contient une zéolithe en plus de la composition à base de cérium, de zirconium et de niobium.

20 La zéolithe peut être naturelle ou synthétique et elle peut être de type aluminosilicate, aluminophosphate ou silicoaluminophosphate.

On utilise de préférence une zéolithe ayant subi un traitement en vue d'améliorer sa stabilité à haute température. Comme exemple de traitement de ce type on peut mentionner (i) la déalumination par traitement à la vapeur et
25 extraction acide utilisant un acide ou un agent complexant (par exemple EDTA - acide éthylènediaminetétracétique); par traitement avec un acide et/ou un complexant; par traitement par un courant gazeux de SiCl_4 ; (ii) l'échange cationique par utilisation des cations polyvalents tels que La; et (iii) l'utilisation de composés contenant du phosphore.

30 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention et dans le cas d'une zéolithe de type aluminosilicate, cette zéolithe peut présenter un rapport atomique Si/Al d'au moins 10, plus particulièrement d'au moins 20.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, la zéolithe comprend au moins un autre élément choisi dans le groupe comprenant le fer,
35 le cuivre ou le cérium.

Par zéolithe comprenant au moins un autre élément on entend une zéolithe dans la structure de laquelle ont été ajoutés par échange ionique,

imprégnation ou substitution isomorphe un ou plusieurs métaux du type précité.

Dans ce mode de réalisation, la teneur en métal peut être comprise entre environ 1% et environ 5%, teneur exprimée en masse d'élément métallique par rapport à la zéolithe.

On peut mentionner plus particulièrement comme zéolithes du type aluminosilicate pouvant rentrer dans la constitution de la composition du système catalytique de l'invention celles choisies dans le groupe comprenant les zéolithes bêta, gamma, ZSM 5 et ZSM 34. Pour les zéolithes de type aluminophosphate, on peut mentionner celles du type SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-39, SAPO-43 and SAPO-56.

Dans le système catalytique de l'invention le pourcentage massique de zéolithe par rapport à la masse totale de la composition peut varier de 10 à 70%, plus préférentiellement de 20 à 60% et encore plus préférentiellement de 30 à 50%.

Pour la mise en œuvre de cette variante avec zéolithe du système catalytique on peut effectuer un simple mélange physique de la composition à base de cérium, de zirconium et de niobium et de la zéolithe.

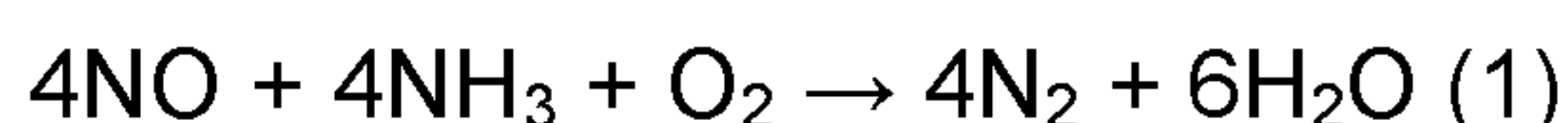
Cette variante de l'invention mettant en œuvre la combinaison d'une zéolithe telle que décrit ci-dessus et de la composition de l'invention confère une activité améliorée du système catalytique de l'invention pour ce qui concerne la réduction des NOx.

Le procédé de traitement de gaz de l'invention est un procédé de type SCR dont la mise en œuvre est bien connue pour l'homme du métier.

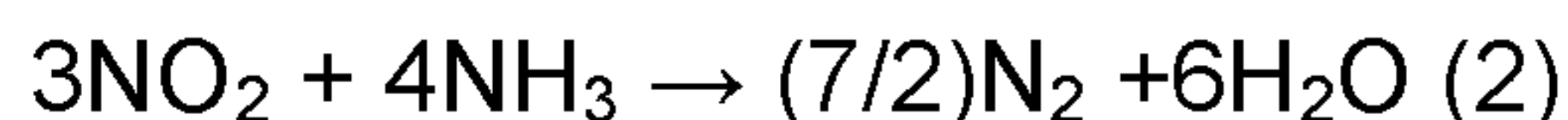
On peut rappeler que ce procédé utilise comme réducteur des NOx un agent réducteur azoté qui peut être l'ammoniac, l'hydrazine ou n'importe quel précurseur approprié de l'ammoniac, tel que le carbonate d'ammonium, l'urée, le carbamate d'ammonium, l'hydrogène-carbonate d'ammonium, le formiate d'ammonium ou encore les composés organométalliques contenant de l'ammoniac. L'ammoniac ou l'urée peuvent être plus particulièrement choisis.

Plusieurs réactions chimiques peuvent être mises en œuvre dans le procédé SCR pour la réduction des NOx en azote élémentaire. On donne ci-dessous et à titre d'exemple seulement certaines des réactions susceptibles de se dérouler, l'ammoniac étant le réducteur.

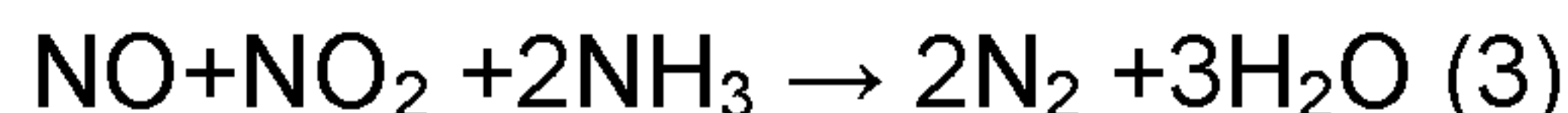
Une première réaction peut être représentée par l'équation (1)



On peut mentionner en outre, la réaction de NO₂ présent dans les NOx avec le NH₃ selon l'équation (2).



De plus, la réaction entre NH_3 et NO et NO_2 peut être représentée par l'équation (3)



5 Le procédé peut être mis en œuvre pour le traitement d'un gaz provenant d'un moteur à combustion interne (mobile ou stationnaire) notamment d'un moteur d'un véhicule automobile, ou de gaz provenant d'une turbine à gaz, de centrales électriques fonctionnant au charbon ou au fuel ou de toute autre installation industrielle.

10 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé est utilisé pour traiter le gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne à mélange pauvre ou d'un moteur diesel.

Le procédé peut aussi être mis en œuvre en utilisant, outre la composition de l'invention, un autre catalyseur qui est un catalyseur
15 d'oxydation du monoxyde d'azote du gaz en dioxyde d'azote. Dans un tel cas, le procédé est utilisé dans un système dans lequel ce catalyseur d'oxydation est disposé en amont du point d'injection du réducteur azoté dans le gaz d'échappement.

Ce catalyseur d'oxydation peut comprendre au moins un métal du groupe
20 du platine, comme le platine, le palladium, ou le rhodium, sur un support de type alumine, cérine, zircone, oxyde de titane par exemple, l'ensemble catalyseur/support étant compris dans un revêtement (washcoat) sur un substrat de type monolithe notamment.

Selon une variante avantageuse de l'invention et dans le cas d'un circuit
25 d'échappement équipé d'un filtre à particules destiné à arrêter les particules carbonées ou suies engendrées par la combustion des divers combustibles, il est possible de mettre en œuvre le procédé de traitement de gaz de l'invention en disposant le système catalytique qui a été décrit plus haut sur ce filtre, par exemple sous forme d'un wash-coat déposé sur les parois du filtre. On
30 observe que l'utilisation des compositions de l'invention selon cette variante permet en plus de diminuer la température à partir de laquelle démarre la combustion des particules.

Des exemples vont maintenant être donnés.

35 EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxyde de cérium, de zirconium et de niobium dans les proportions massiques respectives de 18%, 72% et 10%.

Une solution d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium est préparée par dissolution à chaud de 192 g d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium dans 300 g d'eau désionisée. Cette solution est maintenue à 50°C. La concentration de cette solution est de 14,2% en Nb_2O_5 . On imprègne ensuite avec cette
5 solution une poudre d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium (composition massique $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 20%-80%, surface spécifique après calcination à 800°C 4 heures de 62 m^2/g) jusqu'à saturation du volume poreux.

La poudre imprégnée est ensuite calcinée à 800°C pendant 4 heures.

10 EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxyde de cérium, de zirconium et de niobium dans les proportions massiques respectives de 19%, 74% et 7%.

Une solution d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium est préparée par
15 dissolution à chaud de 134 g d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium dans 300 g d'eau désionisée. Cette solution est maintenue à 50°C. La concentration de cette solution est de 9,9% en Nb_2O_5 . On imprègne ensuite avec cette solution une poudre d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium identique à celle de l'exemple 1. La poudre imprégnée est ensuite calcinée à 800°C
20 pendant 4 heures.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxyde de cérium, de zirconium et de niobium dans les proportions massiques
25 respectives de 19%, 78% et 3%.

Une solution d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium est préparée par dissolution à chaud de 58 g d'oxalate de niobium (V) et d'ammonium dans 300 g d'eau désionisée. Cette solution est maintenue à 50°C. La concentration de cette solution est de 4,3% en Nb_2O_5 . On imprègne ensuite avec cette solution
30 une poudre d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium identique à celle de l'exemple 1 jusqu'à saturation du volume poreux.

La poudre imprégnée est ensuite calcinée à 800°C pendant 4 heures.

On donne dans le tableau 1 ci-dessous les caractéristiques de surface
35 des produits des exemples précédents.

Tableau 1

Exemple	Surface spécifique (m ² /g)	
	800°C 4 heures	900°C 4 heures*
1	37	20
2	42	25
3	50	28

*Cette surface s'applique aux produits tels qu'obtenus dans les exemples précédents, c'est-à-dire ayant déjà été calcinés à 800°C 4 heures.

5

EXEMPLE 4

Cet exemple décrit les propriétés catalytiques des compositions des exemples précédents en catalyse SCR. Ces propriétés sont évaluées dans les conditions suivantes.

10 Dans une première série de mesures les compositions utilisées sont celles issues directement des synthèses décrites dans les exemples précédents, c'est-à-dire des compositions qui ont subi une calcination à 800°C 4 heures.

15 Dans une deuxième série de mesures les compositions utilisées sont celles des exemples précédents mais après calcination complémentaire à 900°C et 1000°C pendant 2 heures dans les deux cas.

Les compositions sont ensuite évaluées en test catalytique. Dans ce test, on fait passer sur la composition (90 mg) un mélange gazeux synthétique (30 L/h) représentatif du procédé de catalyse (tableau 2).

20

Tableau 2

Composition d'un mélange représentatif

NH ₃	500 vpm
NO	500 vpm
O ₂	13 vol%
H ₂ O	5 vol%
N ₂	complément

25 On suit la conversion des NO_x en fonction de la température du mélange gazeux.

Les résultats sont donnés en % de conversion des NO_x (ici NO et NO₂) à deux températures du mélange gazeux 250°C et 400°C dans le tableau 3 qui suit.

5

Tableau 3

Exemple	Conversion des NO _x à 250°C/400°C après calcination de la composition à		
	800°C 4 heures	900°C deux heures	1000°C deux heures
1	75/90	55/90	25/70
2	65/90	55/90	25/75
3 comparatif	28/80		

On constate que les compositions selon l'invention présentent à 400°C une activité améliorée par rapport à celle de l'exemple comparatif, cette activité étant beaucoup plus importante à basse température (250°C) que celle de la composition selon le même exemple comparatif. L'activité reste encore significative après vieillissement des compositions à 900°C ou 1000°C.

10

REVENDICATIONS

1 - Procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote (NOx) dans lequel on réalise une réaction de réduction des NOx par un agent réducteur azoté, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de cette réaction de réduction un système catalytique contenant une composition à base de zirconium, de cérium et de niobium avec les teneurs massiques suivantes exprimées en oxyde :

- oxyde de cérium entre 5% et 50%, cette dernière valeur étant exclue ;
- oxyde de niobium entre 5% et 20% ; et
- le complément en oxyde de zirconium.

2 - Le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition précitée contient en outre au moins un élément M choisi dans le groupe comprenant le tungstène, le molybdène, le fer, le cuivre, le silicium, l'aluminium, le manganèse, le titane, le vanadium et les terres rares autres que le cérium avec les proportions suivantes exprimées en masse d'oxyde :

- oxyde de cérium : entre 5% et 50%, cette dernière valeur étant exclue ;
- oxyde de niobium : de 5 à 20% ;
- oxyde de l'élément M : jusqu'à 20% ; et
- le complément en oxyde de zirconium.

3 - Le procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition précitée présente une proportion en masse en oxyde de cérium comprise entre 5% et 40%.

4 - Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition précitée présente une proportion en masse en oxyde de cérium comprise entre 10% et 40%.

- 5 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la composition précitée présente une proportion en masse en oxyde de cérium comprise entre 10 et 30%.
- 6 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition précitée présente une proportion en masse en oxyde de niobium comprise entre 5 et 15%.
- 7 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition précitée présente une proportion en masse en oxyde de niobium comprise entre 5 et 10%.
- 8 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le système catalytique précité contient en outre une zéolithe.
- 9 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise l'ammoniac ou l'urée comme agent réducteur azoté.
- 10 -** Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement d'un moteur d'un véhicule automobile.
- 11 -** Le procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le système catalytique précité est disposé sur un filtre à particules ou en ce qu'il est à base de la composition précitée, celle-ci étant sous une forme extrudée.