(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
28 novembre 2019 (28.11.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/224082 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 29/72 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01) *C01B 39/48* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/062554

(22) Date de dépôt international :
16 mai 2019 (16.05.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1854377 24 mai 2018 (24.05.2018) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **BERTHOUT, David** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **HARBUZARU, Bogdan** ; IFP Energies nouvelles, 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

WO 2019/224082 A1

(54) **Title:** CATALYST COMPRISING AN AFX-STRUCTURE ZEOLITE PREPARED FROM A MIXTURE OF FAU ZEOLITES AND AT LEAST ONE TRANSITION METAL FOR SELECTIVE REDUCTION OF NO_X

(54) **Titre :** CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE DE TYPE STRUCTURAL AFX PREPAREE A PARTIR D'UN MELANGE DE FAU ET AU MOINS UN METAL DE TRANSITION POUR LA REDUCTION SELECTIVE DE NO_X

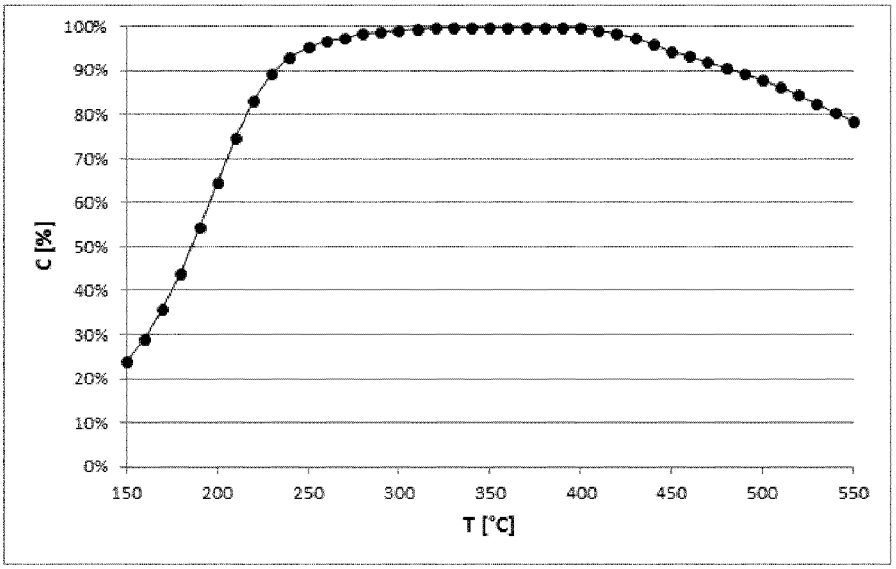


FIG. 3

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for preparing a catalyst containing an AFX-structure zeolite and at least one transition metal, said method comprising at least the following steps: i) in an aqueous medium, mixing of at least two FAU-structure zeolites, an organic nitrogen-containing compound R, at least one source of at least one alkali and/or alkaline-earth metal M, until a homogeneous precursor gel is obtained; ii) hydrothermal treatment of said precursor gel in order to obtain a crystallized solid phase, known as the "solid" phase; iii) at least one ion exchange with a transition metal; and iv) thermal treatment. The invention also relates to the catalyst that can be obtained or obtained directly by the method and to the use thereof for the selective reduction of NOx.

[Suite sur la page suivante]

PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur à base de zéolithe de type structural AFX et d'au moins un métal de transition comprenant au moins les étapes suivantes : i) mélange en milieu aqueux, d'au moins deux zéolithes de type structural FAU, d'un composé organique azoté R, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène; ii) traitement hydrothermal dudit gel précurseur pour obtenir une phase solide cristallisée, dite « solide »;iii) au moins un échange ionique avec un métal de transition, iv) traitement thermique. L'invention concerne également le catalyseur susceptible d'être obtenu ou directement obtenu par le procédé et son utilisation pour la réduction sélective de NOx.

CATALYSEUR COMPRENANT UNE ZEOLITHE DE TYPE STRUCTURAL AFX PREPAREE A PARTIR D'UN MELANGE DE FAU ET AU MOINS UN METAL DE TRANSITION POUR LA REDUCTION SELECTIVE DE NO_X

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur à base d'une zéolithe de type structural AFX et d'au moins un métal de transition, le catalyseur préparé ou susceptible d'être préparé par le procédé, et son utilisation pour la réduction sélective catalytique des NOx en présence d'un réducteur, en particulier sur les moteurs à combustion interne.

ART ANTÉRIEUR

Les émissions d'oxydes d'azote (NOx) qui résultent de la combustion de combustibles fossiles sont une préoccupation majeure pour la société. Des normes de plus en plus sévères sont mises en place par les instances gouvernementales afin de limiter l'impact des émissions issues de la combustion sur l'environnement et sur la santé. Pour les véhicules légers en Europe dans le cadre de la réglementation Euro 6c, les émissions de NOx et de particules doivent atteindre un niveau très bas pour l'ensemble des conditions de fonctionnement. Le nouveau cycle de conduite WLTC (Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycle) et la réglementation des émissions en conduite réelle (RDE) associée aux facteurs de conformité, exige le développement d'un système de dépollution hautement efficaces pour atteindre ces objectifs. La réduction catalytique sélective, désignée par l'acronyme anglo-saxon « SCR » pour « Selective Catalytic Reduction », apparait comme une technologie efficace pour éliminer les oxydes d'azote dans les gaz d'échappement riches en oxygène, typiques des moteur Diesel et à allumage commandé en mélange pauvre. La réduction catalytique sélective est réalisé grâce à un réducteur, généralement l'ammoniac, et peut ainsi être désignée par NH_3-SCR. L'ammoniac (NH_3) impliqué dans le processus SCR est généralement généré via la décomposition d'une la solution aqueuse d'urée (AdBlue ou DEF), et produit N_2 et H_2O lors de la réaction avec NOx.

Les zéolithes échangées avec des métaux de transitions sont notamment utilisées comme catalyseurs pour les applications NH_3-SCR, dans les transports. Les zéolithes à petit pores, en particulier les chabazites échangées au cuivre, sont particulièrement adaptées. Elles existent commercialement sous la forme silico-aluminophosphate Cu-SAPO-34 et aluminosilicates Cu-SSZ-13 (ou Cu-SSZ-62). Leur tenue hydrothermale et leur efficacité de conversion des NOx en font les références actuelles. Cependant, les normes étant de plus en plus contraignantes, les performances des catalyseurs doivent encore être améliorées.

L'utilisation des zéolithes de type structural AFX pour les applications NH_3-SCR est connue, mais peu de travaux évaluent l'efficacité de catalyseurs mettant en œuvre cette zéolithe.

Fickel et al. (Fickel, D. W., & Lobo, R. F. (2009), The Journal of Physical Chemistry C, 114(3), 1633-1640) étudie l'utilisation d'une SSZ-16 (type structural AFX) échangée au cuivre pour l'élimination des NOx. Cette zéolithe est synthétisée conformément au brevet US 5,194,235, dans lequel le cuivre est introduit par échange en utilisant du sulfate de cuivre(II) à 80°C pendant 1h. Des résultats récents (Fickel, D. W., D'Addio, E., Lauterbach, J. A., & Lobo, R. F. (2011), 102(3), 441-448) montrent une excellente conversion et une bonne tenue hydrothermale pour un chargement à 3,78% poids en cuivre.

Des travaux sur la synthèse de zéolithes de type structural AFX ont été effectués avec différents agents structuraux (Lobo, R. F., Zones, S. I., & Medrud, R. C. (1996), Chemistry of materials, 8(10), 2409-2411) ainsi que des travaux d'optimisation de la synthèse (Hrabanek, P., Zikanova, A., Supinkova, T., Drahokoupil, J., Fila, V., Lhotka, M., Bernauer, B. (2016), Microporous and Mesoporous Materials, 228, 107-115).

Wang et al. (Wang, D. et al., CrystEngComm., (2016), 18(6), 1000-1008) ont étudié le remplacement de l'agent structurant TMHD par un mélange TEA-TMA pour la formation de SAPO-56 et obtiennent des phases non désirées SAPO-34 et SAPO-20. L'incorporation de métaux de transition n'est pas abordée.

La demande US 2016/0137518 décrit une zéolithe AFX quasi-pure, sa synthèse à partir de sources de silice et d'alumine en présence d'un agent structurant de type 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazolium hydroxide, la préparation d'un catalyseur à base de la zéolithe AFX échangée avec un métal de transition et son utilisation pour des applications NH_3-SCR. Aucune forme particulière de zéolithe AFX n'est évoquée.

Plus récemment, la demande US 2018/0093259 présente la synthèse de zéolithes à petits pores, comme la zéolithe de type structural AFX, à partir de zéolithe de type FAU en présence d'un structurant, comme le 1,3-bis(1-adamantyl)imidazolium hydroxide et d'une source de métal alcalino-terreux. Elle présente également des applications de la zéolithe de type structural AFX obtenue, en particulier l'utilisation de cette zéolithe comme catalyseur de la réduction de NOx, après échange avec un métal comme le fer. Parallèlement, la demande US 2016/0096169A1 présente l'utilisation dans la conversion des NOx, d'un catalyseur à base d'une zéolithe de type structural AFX ayant un rapport Si/Al de 15 à 50 échangée avec un métal, la zéolithe AFX étant obtenue à partir d'un agent structurant de type 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazolium hydroxide. Les résultats obtenus, dans la conversion des NOx, montrent en particulier une sélectivité des catalyseurs préparés selon les demandes US 2018/0093259 et US 2016/0096169 vers le protoxyde d'azote ne dépassant pas 20 ppm.

Le document JP 2014-148441 décrit la synthèse d'un solide apparenté à une zéolithe AFX, en particulier d'une SAPO-56 comprenant du cuivre utilisable pour la réduction des NO_x. Le solide est synthétisé, puis ajouté à un mélange comprenant un alcool et un sel de cuivre, le tout étant calciné. Le cuivre est donc ajouté après la formation du solide SAPO apparenté à la zéolithe de type structural AFX. Ce solide échangé semble présenter une résistance accrue à la présence d'eau.

Ogura et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 355-361) montrent la très bonne activité d'une zéolithe de type SSZ-16 échangée au cuivre par rapport à d'autres structures zéolithiques et ce même après vieillissement hydrothermal.

WO 2017/080722 présente une synthèse directe d'une zéolithe comprenant du cuivre. Cette synthèse impose de partir d'une zéolithe de type structural FAU et d'utiliser un agent complexant TEPA et un élément $M(OH)_x$ pour aboutir à différents types de zéolithes, principalement de type CHA. Des zéolithes de type ANA, ABW, PHI et GME sont également produites.

La demanderesse a découvert qu'un catalyseur à base d'une zéolithe de type structural AFX préparé selon un mode de synthèse particulier et d'au moins un métal de transition, en particulier du cuivre, présentait des performances intéressantes de conversion des NO_x et de sélectivité vers N_2O. Les performances de conversion des NOx, en particulier à basse température (T<250°C), sont notamment supérieures à celles obtenues avec des catalyseurs de l'art antérieur, tels que les catalyseurs à base de zéolithe de type structural AFX échangée au cuivre, tout en conservant une bonne sélectivité vers le protoxyde d'azote N_2O.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur à base de zéolithe de type structural AFX et d'au moins un métal de transition comprenant au moins les étapes suivantes :

i) mélange en milieu aqueux, d'au moins deux zéolithes de type structural FAU, chacune desdites zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, bornes incluses, et un paramètre P_{ze}, correspondant au pourcentage respectif (exprimé en %) de chacune desdites zéolithes FAU sous forme anhydre par rapport à l'ensemble des zéolithes FAU sous forme anhydre multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de chacune desdites zéolithes FAU, inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, d'un composé organique azoté R, R étant choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur

ou égal à 1, choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux,

le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$(SiO_{2\ (FAU)})/(Al_2O_{3\ (FAU)})$ compris entre 2 et 32, de préférence entre 3 et 30

$H_2O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5

$M_{2/n}O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,005 à 0,45, de préférence entre 0,05 et 0,25, bornes incluses,

dans laquelle $SiO_{2\ (FAU)}$ est la quantité de SiO_2 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, et $Al_2O_{3\ (FAU)}$ est la quantité de Al_2O_3 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène;

ii) traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours pour obtenir une phase solide cristallisée, dite « solide » ;

iii) au moins un échange ionique comprenant la mise en contact dudit solide obtenu à l'issue de l'étape précédente, avec une solution comprenant au moins une espèce apte à libérer un métal de transition, en particulier le cuivre, en solution sous forme réactive sous agitation à température ambiante pendant une durée comprise entre 1 h et 2 j ;

iv) traitement thermique par séchage du solide obtenu à l'issue de l'étape précédente à une température comprise entre 20 et 150°C suivi d'une calcination sous flux d'air à une température comprise entre 400 et 700°C.

Les étapes iii) et iv) peuvent être interverties, et éventuellement répétées.

De préférence, chacune desdites zéolithes de type structural FAU a un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 3 et 100, bornes incluses.

On peut ajouter des germes cristallins d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel de l'étape i), de préférence en quantité comprise entre 0,01 et 10% poids par rapport au poids total des sources de SiO_2 et d'Al_2O_3 sous forme

anhydre présentes dans ledit mélange, lesdits germes cristallins n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources de SiO_2 et d'Al_2O_3.

L'étape i) peut comprendre une étape de mûrissement du mélange réactionnel à une température comprise entre 20 et 100°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 30 minutes et 48 heures.

Le traitement hydrothermal de l'étape ii) peut être réalisé sous pression autogène à une température comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 12 jours, de manière plus préférée entre 12 heures et 10 jours.

L'étape iii) d'échange ionique peut être réalisée par mise en contact du solide avec une solution comprenant une seule espèce apte à libérer un métal de transition ou par mises en contact successives du solide avec différentes solutions comprenant chacune au moins une, de préférence une seule, espèce apte à libérer un métal de transition, de préférence les métaux de transition des différentes solutions étant différents entre eux.

Ledit au moins un métal de transition libéré dans la solution d'échange de l'étape iii) peut être sélectionné dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag, de préférence dans le groupe formé des éléments suivants : Fe, Cu, Nb, Ce, Mn, de manière plus préférée parmi Fe ou Cu et de manière encore plus préférée ledit métal de transition est Cu.

La teneur en métal(aux) de transition introduite par l'étape d'échange ionique iii) est avantageusement comprise entre 0,5 à 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, de manière plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

L'étape iv) de traitement thermique comprend avantageusement un séchage du solide à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 60 et 100°C, pendant une durée compris entre 2 et 24 heures, suivi d'au moins une calcination, sous air, éventuellement sec, à une température comprise entre 450

et 700°C, de préférence entre 500 et 600°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures, de manière plus préférée entre 5 et 10 heures, de manière encore plus préférée entre 6 et 9 heures, le débit d'air éventuellement sec étant de manière préférée compris entre 0,5 et 1,5 L/h/g de solide à traiter, de manière plus préférée compris entre 0,7 et 1,2 L/h/g de solide à traiter.

L'invention concerne également le catalyseur à base d'une zéolithe AFX et d'au moins un métal de transition susceptible d'être obtenu ou directement obtenu par ledit procédé de préparation.

Avantageusement, le métal ou les métaux de transition est (sont) sélectionné(s) dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag, de préférence dans le groupe formé des éléments suivants : Fe, Cu, Nb, Ce, Mn, de manière plus préférée parmi Fe ou Cu et de manière encore plus préférée ledit métal de transition est Cu.

Avantageusement, la teneur totale des métaux de transition est comprise entre 0,5 à 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, de manière plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur comprend du cuivre, seul, à une teneur comprise entre 0,5 et 6%, de préférence entre 0,5 et 5%, et de manière très préférée entre 1 et 4% poids par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

Dans un autre mode de réalisation, le catalyseur comprend du cuivre en association avec au moins un autre métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Nb, Ce, Mn la teneur en cuivre du catalyseur étant comprise entre 0,05 et 2% massique, de préférence 0,5 et 2% massique, la teneur dudit au moins un autre métal de transition étant comprise entre 1 et 4% massique par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

Dans encore un autre mode de réalisation, le catalyseur comprend du fer en association avec un autre métal choisi dans le groupe formé par Cu, Nb, Ce, Mn, la teneur en fer étant comprise entre 0,05 et 2% massique, de préférence entre 0,5

et 2% massique, la teneur dudit autre métal de transition étant comprise entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.
L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur précédemment décrit ou du catalyseur susceptible d'être obtenu ou directement obtenu par ledit procédé de préparation, pour la réduction sélective de NO_x par un réducteur tel que NH_3 ou H_2.

Le catalyseur peut être mis en forme par dépôt sous forme de revêtement, sur une structure nid d'abeilles ou sur une structure à plaques.

La structure nid d'abeilles peut être formée de canaux parallèles ouverts aux deux extrémités ou peut comporter des parois poreuses filtrantes pour lesquelles les canaux parallèles adjacents sont alternativement bouchés de part et d'autre des canaux.

De préférence, la quantité de catalyseur déposé sur ladite structure est comprise entre 50 à 180 g/L pour les structures filtrantes et entre 80 et 200 g/L pour les structures avec canaux ouverts.

Avantageusement, le catalyseur est associé à un liant tel que la cérine, l'oxyde de zirconium, l'alumine, la silice-alumine non zéolithique, l'oxyde de titane, un oxyde mixte de type cerine-zircone, un oxyde de tungstène et/ou une spinelle pour être mis en forme par dépôt sous forme de revêtement.

Avantageusement, ledit revêtement est associé à un autre revêtement présentant des capacités d'adsorption de polluants en particulier de NOx, de réduction de polluants en particulier des NOx ou favorisant l'oxydation de polluants.

Ledit catalyseur peut également être sous forme d'extrudé, contenant jusqu'à 100% dudit catalyseur.

La structure revêtue par ledit catalyseur ou obtenue par extrusion dudit catalyseur peut être intégrée dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne.

LISTE DES FIGURES

La Figure 1 représente les formules chimiques des composés organiques azotés qui peuvent être choisis comme structurant utilisé dans le procédé de synthèse selon l'invention.

La Figure 2 représente le diagramme de diffraction X de la zéolithe AFX obtenue dans l'exemple 2.

La figure 3 représente la conversion C en % obtenue lors d'un test catalytique de réduction des oxydes d'azote (NOx) par l'ammoniac (NH_3) en présence d'oxygène (O_2) dans des conditions Standard SCR en fonction de la température T en °C pour un catalyseur suivant l'exemple 2 (CuAFX, selon l'invention, courbe symbolisée par les ronds).

D'autres caractéristiques et avantages du procédé de synthèse selon l'invention, du catalyseur selon l'invention et de l'utilisation selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur comprenant une zéolithe de type structural AFX et au moins un métal de transition, comprenant au moins les étapes suivantes :

i) le mélange en milieu aqueux, d'au moins deux zéolithes de type structural FAU, chacune desdites zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, bornes incluses, et un paramètre P_{ze}, correspondant au pourcentage respectif (exprimé en %) de chacune desdites zéolithes FAU sous forme anhydre par rapport à l'ensemble des zéolithes FAU sous forme anhydre multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de chacune desdites zéolithes FAU, inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, d'un composé organique azoté R, R étant choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de

1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux,

le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :

$(SiO_{2\ (FAU)})/(Al_2O_{3\ (FAU)})$ compris entre 2 et 32, de préférence entre 3 et 30

$H_2O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5

$M_{2/n}O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,005 à 0,45, de préférence entre 0,05 et 0,25, bornes incluses,

dans laquelle $SiO_{2\ (FAU)}$ est la quantité de SiO_2 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, et $Al_2O_{3\ (FAU)}$ est la quantité de Al_2O_3 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène;

ii) le traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours pour obtenir une phase solide cristallisée, dite « solide » ;

iii) au moins un échange ionique comprenant la mise en contact dudit solide obtenu à l'issue de l'étape précédente, avec une solution comprenant au moins une espèce apte à libérer un métal de transition, en particulier le cuivre, en solution sous forme réactive sous agitation à température ambiante pendant une durée comprise entre 1 heure et 2 jours ;

iv) le traitement thermique par séchage du solide obtenu à l'issue de l'étape précédente à une température comprise entre 20 et 150°C suivi d'une calcination sous flux d'air à une température comprise entre 400 et 700°C ;

les étapes iii) et iv) pouvant avantageusement être interverties, et éventuellement répétées si besoin.

La présente invention concerne également le catalyseur comprenant une zéolithe de type structural AFX et au moins un métal de transition susceptible d'être obtenu ou directement obtenu par le procédé précédemment décrit.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un catalyseur selon l'invention pour la réduction sélective catalytique des NOx en présence d'un réducteur.

Le catalyseur

Le catalyseur selon l'invention comprend au moins une zéolithe de type AFX, et au moins un métal de transition additionnel, de préférence le cuivre.

Selon l'invention, le métal ou les métaux de transition compris dans le catalyseur est (sont) sélectionné(s) parmi les éléments issus du groupe formé par les éléments des groupes 3 à 12 du tableau périodique des éléments incluant les lanthanides. En particulier, le métal ou les métaux de transition compris dans le catalyseur est (sont) sélectionné(s) dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag.

De préférence, le catalyseur selon l'invention comprend du cuivre, seul ou associé avec au moins un autre métal de transition, choisi dans le groupe des éléments listés précédemment ; en particulier Fe, Nb, Ce, Mn.

La teneur totale des métaux de transition est avantageusement comprise entre 0,5 à 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, et de façon encore plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final, sous sa forme anhydre.

Pour les catalyseurs qui ne contiennent que du cuivre comme métal de transition, la teneur se situe avantageusement entre 0,5 et 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique et de manière encore plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

Pour les catalyseurs comprenant du cuivre et un autre élément comme, de préférence, Fe, Nb, Ce, Mn la teneur en cuivre du catalyseur se situe entre 0,05

et 2% massique, de préférence 0,5 et 2% massique alors que celle de l'autre métal de transition se situe préférablement entre 1 et 4% massique, les teneurs en métaux de transition étant données en pourcentage massiques par rapport à la masse totale du catalyseur sec final.

Pour les catalyseurs qui ne contiennent que du fer comme métal de transition, la teneur se situe entre 0,5 et 4% et encore préférablement entre 1,5 et 3,5% par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

Pour les catalyseurs comprenant du fer et un autre élément comme, de préférence Cu, Nb, Ce, Mn la teneur en fer du catalyseur se situe entre 0,05 et 2% massique, de préférence entre 0,5 et 2% massique alors que celle de l'autre métal de transition se situe préférablement entre 1 et 4% massique, les teneurs en métaux de transition étant données en pourcentage massiques par rapport à la masse totale du catalyseur sec final.

Le catalyseur selon l'invention peut également comprendre d'autres éléments, comme par exemple des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, provenant notamment de la synthèse, en particulier des composés du milieu réactionnel de l'étape i) du procédé de préparation dudit catalyseur.

Procédé de préparation du catalyseur

Le catalyseur selon l'invention comprend une zéolithe de type structural AFX échangée avec au moins un métal de transition.

Etape i) de mélange

En particulier, la demanderesse a découvert que le composé organique azoté ou structurant choisi parmi 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, 1,6-bis (méthylpiperidinium)hexane ou 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane sous sa forme dihydroxyde, mis en mélange avec au moins deux zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, les pourcentages massiques de chacune des zéolithes et les rapports SiO_2/Al_2O_3 de chacune des zéolithes utilisées comme source de silicium et d'aluminium respectant une condition

telle que le produit mathématique, $P_{ze,}$ entre le pourcentage massique de chaque zéolithe FAU sous sa forme anhydre (exprimé en %) utilisée dans le mélange de zéolithes FAU de départ et son rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 soit inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, conduit à la production d'un gel précurseur d'une zéolithe de type structural AFX présentant un ratio molaire de la quantité totale de SiO_2 sur la quantité totale de Al_2O_3 compris entre 2 et 32, puis à la production d'une zéolithe de type structural AFX pure. Toute autre phase cristallisée ou amorphe est généralement et très préférentiellement absente du solide cristallisé constitué de la zéolithe de type structural AFX obtenue à l'issue de l'étape ii). La zéolithe obtenue peut comprendre au moins 90%, de manière très préférée au moins 95%, de manière plus préférée au moins 98% et de manière encore plus préférée au moins 99,8% d'une zéolithe de type structural AFX pure.

Plus précisément, on définit un paramètre P_{ze} pour chacune des zéolithes FAU présentes dans le mélange de zéolithes FAU de départ, la somme des pourcentages de chacune des zéolithes FAU sous la forme anhydre dans le mélange de départ étant égale à 100. Par exemple, lorsqu'on part d'un mélange de deux zéolithes FAU, ledit paramètre P_{ze} pour la première zéolithe FAU correspond au pourcentage (exprimé en %) de ladite première zéolithe FAU sous sa forme anhydre dans le mélange de zéolithes FAU de départ multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de ladite première zéolithe FAU, et ledit paramètre P_{ze} pour la deuxième zéolithe FAU correspond au pourcentage (exprimé en %, complément à 100 du pourcentage de la première zéolithe FAU) de ladite deuxième zéolithe FAU sous sa forme anhydre dans le mélange de zéolithes FAU de départ multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de ladite deuxième zéolithe FAU.

L'étape i) met en œuvre le mélange en milieu aqueux, d'au moins deux zéolithes de type structural FAU, de préférence deux, chacune desdites zéolithes ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, et un paramètre P_{ze} correspondant au pourcentage respectif (exprimé en %) de chacune desdites zéolithes FAU sous la forme anhydre dans le mélange de zéolithes FAU de départ multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de chacune desdites zéolithes, inférieur à 3250, de préférence

inférieur à 3150, d'un composé organique azoté R, également appelé structurant, spécifique, choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane, ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, au moins un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, le mélange présentant la composition molaire suivante :

$(SiO_{2\,(FAU)})/(Al_2O_{3\,(FAU)})$ compris entre 2 et 32, de préférence entre 3 et 30

$H_2O/(SiO_{2\,(FAU)})$ compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60

$R/(SiO_{2\,(FAU)})$ compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5

$M_{2/n}O/(SiO_{2\,(FAU)})$ compris entre 0,005 à 0,45, de préférence entre 0,05 et 0,25, bornes incluses, dans laquelle $SiO_{2\,(FAU)}$ est la quantité de SiO_2 apportée par les deux zéolithes de type structural FAU, et $Al_2O_{3\,(FAU)}$ est la quantité de Al_2O_3 apportée par les deux zéolithes de type structural FAU, H_2O la quantité molaire d'eau présente dans le mélange réactionnel, R la quantité molaire dudit composé organique azoté, $M_{2/n}O$ la quantité molaire exprimée sous forme oxyde de $M_{2/n}O$ apportée par la source de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux,

et M est un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux choisi(s) parmi le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium et le mélange d'au moins deux de ces métaux, de manière très préférée M est le sodium, l'étape i) étant conduite pendant une durée permettant l'obtention d'un mélange homogène appelé gel précurseur.

Les zéolithes de type structural FAU de départ ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, bornes incluses, peuvent être obtenues par n'importe quelle méthode connue par l'homme du métier comme par exemple par synthèse directe dans le cas des zéolithes FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 inférieur à 6 ou par traitement à la vapeur (steaming) et des lavages acides sur une zéolithe de type structural FAU dans le cas des zéolithes FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 supérieur à 6. Lesdites zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200 peuvent être utilisées dans leur forme sodique ou toute autre forme ou après échange partiel ou total des cations sodium avec des cations ammonium suivi ou pas d'une étape de calcination. On peut citer, parmi les

sources de FAU avec un rapport SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, les zéolithes commerciales CBV100, CBV600, CBV712, CBV720, CBV760 et CBV780 produites par Zeolyst, les zéolithes commerciales HSZ-320HOA, HSZ-350HUA, HSZ-360HUA et HSZ-385HUA produites par TOSOH.

Le procédé de préparation selon l'invention permet donc d'ajuster le ratio SiO_2/Al_2O_3 du gel précurseur en fonction de l'apport respectif de SiO_2 et de Al_2O_3 dans chacune desdites zéolithes de type structural FAU au sein du mélange réactionnel.

Conformément à l'invention, au moins deux zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, et de manière préférée compris entre 3 et 100, sont incorporées dans le mélange réactionnel pour la mise en œuvre de l'étape (i) comme sources d'élément silicium et aluminium.

Conformément à l'invention, R est un composé organique azoté choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, ledit composé étant incorporé dans le mélange réactionnel pour la mise en oeuvre de l'étape (i), comme structurant organique. L'anion associé aux cations ammoniums quaternaires présents dans l'espèce organique structurante pour la synthèse d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention est l'anion hydroxyde.

Conformément à l'invention, au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, est mise en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i), n étant un entier supérieur ou égal à 1, M étant de préférence choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux. De manière très préférée, M est le sodium.

De préférence, la source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M est l'hydroxyde de sodium.

Conformément à l'invention, au moins deux zéolithes de type structural FAU avec différents ratios molaires SiO_2/Al_2O_3, chacune respectant une condition telle que : P_{ze}

est inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, bornes incluses, sont mises en œuvre dans le mélange réactionnel de l'étape i).

L'ajout d'au moins deux zéolithes de type structural FAU avec différents ratios molaires SiO_2/Al_2O_3, et un paramètre P_{ze} inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, bornes incluses, permet notamment d'ajuster le ratio SiO_2/Al_2O_3 du gel précurseur d'une zéolithe de type structural AFX obtenu à l'issue de l'étape i).

L'étape (i) du procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux contenant au moins deux zéolithes de type structural FAU, au moins un composé organique azoté R, R étant choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane en présence d'au moins une source d'un ou plusieurs métal(aux) alcalin(s) et/ou alcalino-terreux, pour obtenir un gel précurseur d'une zéolithe de type structural AFX. Les quantités desdits réactifs sont ajustées comme indiqué précédemment de manière à conférer à ce gel une composition permettant la cristallisation d'une zéolithe de type structural AFX.

Il peut être avantageux d'additionner des germes d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention afin de réduire le temps nécessaire à la formation des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX et/ou la durée totale de cristallisation. Lesdits germes cristallins favorisent également la formation de ladite zéolithe de type structural AFX au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10% de la masse totale des sources de SiO_2 et Al_2O_3 sous forme anhydre utilisées dans le mélange réactionnel, lesdits germes cristallins n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources de SiO_2 et Al_2O_3. Lesdits germes ne sont pas non plus pris en compte pour déterminer la composition du mélange réactionnel et/ou du gel, définie plus avant, c'est-à-dire dans la détermination des différents rapports molaires de la composition du mélange réactionnel.

L'étape i) de mélange est mise en œuvre jusqu'à obtention d'un mélange homogène, de préférence pendant une durée supérieure ou égale à 30 minutes, de préférence sous agitation par tout système connu de l'homme du métier à faible ou fort taux de cisaillement.

A l'issue de l'étape i) on obtient un gel précurseur homogène.

Il peut être avantageux de mettre en œuvre un mûrissement du mélange réactionnel avant la cristallisation hydrothermale au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention afin de contrôler la taille des cristaux d'une zéolithe de type structural AFX. Ledit mûrissement favorise également la formation de ladite zéolithe de type structural AFX au détriment d'impuretés. Le mûrissement du mélange réactionnel au cours de ladite étape i) du procédé de l'invention peut être réalisé à température ambiante ou à une température comprise entre 20 et 100°C avec ou sans agitation, pendant une durée avantageusement comprise entre 30 minutes et 48 heures.

Etape ii) de traitement hydrothermal

Conformément à l'étape ii) du procédé selon l'invention, le gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) est soumis à un traitement hydrothermal, préférentiellement réalisé à une température comprise entre 120°C et 220°C pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours, jusqu'à ce que ladite zéolithe de type structural AFX (ou « solide cristallisé ») se forme.

Le gel précurseur est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température de préférence comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, jusqu'à la cristallisation complète d'une zéolithe de type structural AFX.

La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie entre 12 heures et 15 jours, de préférence entre 12 heures et 12 jours, et de manière plus préférée entre 12 heures et 10 jours.

La mise en réaction s'effectue généralement sous agitation ou en absence d'agitation, de préférence sous agitation. Comme système d'agitation on peut utiliser tout système connu par l'homme de métier, par exemple, des pales inclinées avec des contrepales, des turbines d'agitation, des vis d'Archimède.

Etape iii) d'échange

Le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend au moins une étape d'échange ionique comprenant la mise en contact du solide cristallisé obtenu à l'issue de l'étape précédente, c'est-à-dire de la zéolithe AFX obtenue à l'issue de l'étape ii) ou de la zéolithe AFX séchée et calcinée obtenue à l'issue de l'étape iv) dans le cas préféré où les étapes iii) et iv) sont interverties, avec au moins une solution comprenant au moins une espèce apte à libérer un métal de transition, de préférence le cuivre, en solution sous forme réactive, sous agitation à température ambiante pendant une durée comprise entre 1 heure et 2 jours, avantageusement pendant une durée comprise entre 0,5 jour et 1,5 jour, la concentration en ladite espèce apte à libérer le métal de transition dans ladite solution étant fonction de la quantité de métal de transition que l'on souhaite incorporer audit solide cristallisé.

Il est également avantageux d'obtenir la forme protonée de la zéolithe de type structural AFX après l'étape ii). Ladite forme hydrogène peut être obtenue en effectuant un échange d'ions avec un acide, en particulier un acide minéral fort comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, ou avec un composé tel que le chlorure, le sulfate ou le nitrate d'ammonium, avant l'échange ionique avec le ou les métaux de transition.

Le métal de transition libéré dans la solution d'échange est sélectionné dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag. De préférence le métal de transition est Fe, Cu, Nb, Ce ou Mn, de préférence Cu.

Selon l'invention, par « espèce apte à libérer un métal de transition », on entend une espèce apte à se dissocier en milieu aqueux, comme par exemple les sulfates, les nitrates, les chlorures, les oxalates, les complexes organométalliques d'un métal de

transition ou leurs mélanges. De préférence, l'espèce apte à libérer un métal de transition est un sulfate ou un nitrate dudit métal de transition.

Selon l'invention, la solution avec laquelle le solide cristallisé ou solide cristallisé séché et calciné est mis en contact, comprend au moins une espèce apte à libérer un métal de transition, de préférence une seule espèce apte à libérer un métal de transition, de préférence le fer ou cuivre, préférentiellement le cuivre.

Avantageusement, le procédé de préparation du catalyseur selon l'invention comprend une étape iii) d'échanges ioniques par mise en contact du solide cristallisé avec une solution comprenant une espèce apte à libérer un métal de transition ou par mise en contact successive du solide avec plusieurs solutions comprenant chacune une espèce apte à libérer un métal de transition, les différentes solutions comprenant des espèces aptes à libérer un métal de transition différentes.

A la fin de l'échange, le solide obtenu est avantageusement filtré, lavé et ensuite séché pour obtenir ledit catalyseur sous forme de poudre.

La quantité totale de métal de transition, de préférence le cuivre, contenue dans ledit catalyseur final est comprise entre 0,5 et 6% massique par rapport à la masse totale du catalyseur sous sa forme anhydre.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur selon l'invention est préparé par un procédé comprenant une étape iii) d'échange ionique, le solide ou le solide séché et calciné étant mis en contact avec une solution comprenant une espèce apte à libérer du cuivre en solution sous forme réactive. De manière avantageuse, la quantité de cuivre totale contenue dans ledit catalyseur final, c'est-à-dire à l'issue du procédé de préparation selon l'invention, est comprise entre 0,5 et 6%, de préférence entre 1 et 6% massique, tous les pourcentages étant des pourcentages massiques par rapport à la masse totale du catalyseur final selon l'invention sous sa forme anhydre, obtenu à l'issue du procédé de préparation.

Etape iv) de traitement thermique

Le procédé de préparation selon l'invention comprend une étape iv) de traitement thermique réalisée à l'issue de l'étape précédente, c'est-à-dire à l'issue de l'étape ii) de traitement hydrothermal ou à l'issue de l'étape iii) d'échange ionique, de préférence à l'issue de l'étape iii) d'échange ionique. L'étape iii) du procédé de préparation peut avantageusement être intervertie avec l'étape iv). Chacune des deux étapes iii) et iv) peut également éventuellement être répétée.

Ladite étape iv) de traitement thermique comprend un séchage du solide à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 60 et 100°C, avantageusement pendant une durée compris entre 2 et 24 heures, suivi d'au moins une calcination sous air, éventuellement sec, à une température avantageusement comprise entre 450 et 700°C, de préférence entre 500 et 600°C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures, de préférence entre 5 et 10 heures, de manière plus préférée entre 6 et 9 heures, le débit d'air éventuellement sec étant de manière préférée compris entre 0,5 et 1,5 L/h/g de solide à traiter, de manière plus préférée compris entre 0,7 et 1,2 L/h/g de solide à traiter. La calcination peut être précédée d'une montée en température progressive.

Le catalyseur obtenu à l'issue de l'étape iv) de traitement thermique est dépourvu de toute espèce organique, en particulier dépourvu du structurant organique R.

En particulier, le catalyseur obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes i), ii), iii), et iv) précédemment décrites présente des propriétés améliorées pour la conversion des NO_x.

Caractérisation du catalyseur préparé selon l'invention

Le catalyseur comprend une zéolithe de structure AFX selon la classification de l'International Zeolite Association (IZA), échangée par au moins un métal de transition. Cette structure est caractérisée par diffraction aux rayons X (DRX).

Le diagramme de diffraction aux rayons X (DRX) est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1,5406Å). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ, on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ. Une erreur absolue $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm$ 0,02° est communément admise. L'intensité relative I_{rel} affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. La comparaison du diffractogramme avec les fiches de la base de données d'ICDD (International Centre for Diffraction Data) en utilisant un logiciel comme par exemple le DIFFRACT.SUITE nous permet aussi de faire l'identification des phases cristallines présentes dans le matériau obtenu.

L'analyse qualitative et quantitative des espèces chimiques présentes dans les matériaux obtenus est faite par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX). Celle-ci est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

La perte au feu (PAF) du catalyseur obtenu après l'étape de séchage (et avant calcination) ou après l'étape de calcination de l'étape iv) du procédé selon l'invention est généralement comprise entre 4 et 15% poids. La perte au feu d'un échantillon, désignée sous l'acronyme PAF, correspond à la différence de masse de l'échantillon avant et après un traitement thermique à 1000°C pendant 2 heures. Elle est exprimée en % correspondant au pourcentage de perte de masse. La perte au feu correspond en général à la perte de solvant (comme l'eau) contenu dans le solide mais aussi à l'élimination de composés organiques contenus dans les constituants solides minéraux.

Utilisation du catalyseur selon l'invention

L'invention concerne également l'utilisation du catalyseur selon l'invention, directement préparé ou susceptible d'être préparé par le procédé décrit précédemment pour la réduction sélective de NO_x par un réducteur tel que NH_3 ou H_2, avantageusement mis en forme par dépôt sous forme de revêtement (« washcoat » selon la terminologie anglo-saxonne) sur une structure nid d'abeilles principalement pour les applications mobiles ou une structure à plaques que l'on retrouve particulièrement pour les applications stationnaires.

La structure nid d'abeilles est formée de canaux parallèles ouverts aux deux extrémités (flow-through en anglais) ou comporte des parois poreuses filtrantes et dans ce cas les canaux parallèles adjacents sont alternativement bouchés de part et d'autre des canaux afin de forcer le flux de gaz à traverser la paroi (wall-flow monolith en anglais). Ladite structure nid d'abeilles ainsi revêtue constitue un pain catalytique. Ladite structure peut être composée de cordiérite, carbure de silicium (SiC), titanate d'aluminium (AlTi), alumine alpha, mullite ou tout autre matériau dont la porosité est comprise entre 30 et 70%. . Ladite structure peut être réalisée en tôle métallique, en acier inoxydable contenant du Chrome et de l'aluminium, acier de type FeCrAl.

La quantité de catalyseur selon l'invention déposé sur ladite structure est comprise entre 50 à 180 g/l pour les structures filtrantes et entre 80 et 200 g/l pour les structures avec canaux ouverts.

Le revêtement proprement dit (« washcoat ») comprend le catalyseur selon l'invention, avantageusement associé à un liant tel que la cérine, l'oxyde de zirconium, l'alumine, la silice-alumine non zéolithique, l'oxyde de titane, un oxyde mixte de type cerine-zircone, un oxyde de tungstène, une spinelle. Ledit revêtement est avantageusement appliqué à ladite structure par une méthode de dépôt (washcoating en anglais) qui consiste à tremper le monolithe dans une suspension (slurry en anglais) de poudre de catalyseur selon l'invention dans un solvant, de préférence de l'eau, et potentiellement des liants, oxydes métalliques, stabilisateurs

ou autres promoteurs. Cette étape de trempe peut être répétée jusqu'à atteindre la quantité souhaitée de revêtement. Dans certains cas le slurry peut aussi être pulvérisé au sein du monolithe. Le revêtement une fois déposé, le monolithe est calciné à une température de 300 à 600°C pendant 1 à 10 heures.

Ladite structure peut être revêtue d'un ou plusieurs revêtements. Le revêtement comprenant le catalyseur selon l'invention est avantageusement associé à, c'est-à-dire recouvre un ou est recouvert par, un autre revêtement présentant des capacités d'adsorption de polluants en particulier de NOx, de réduction de polluants en particulier des NOx ou favorisant l'oxydation de polluants, en particulier celle de l'ammoniac.

Une autre possibilité est de mettre le catalyseur sous forme d'extrudé. Dans ce cas, la structure obtenue peut contenir jusqu'à 100% de catalyseur selon l'invention.

Ladite structure revêtue par le catalyseur selon l'invention est avantageusement intégrée dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne fonctionnant principalement en mélange pauvre, c'est-à-dire en excès d'air par rapport à la stœchiométrie de la réaction de combustion comme c'est le cas pour les moteurs Diesel par exemple. Dans ces conditions de fonctionnement du moteur, les gaz d'échappement contiennent notamment les polluants suivants : des suies, des hydrocarbures imbrulés (HC), du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azotes (NOx). En amont de ladite structure revêtue du catalyseur selon l'invention peut être placé un catalyseur d'oxydation dont la fonction est d'oxyder les HC et le CO ainsi qu'un filtre pour éliminer les suies des gaz d'échappement, la fonction de ladite structure revêtue étant d'éliminer le NOx, sa gamme de fonctionnement de se situant entre 100 et 900°C et de manière préférée entre 200°C et 500°C.

AVANTAGES DE L'INVENTION

Le catalyseur selon l'invention, à base d'une zéolithe de type structural AFX et d'au moins un métal de transition, en particulier du cuivre, présente des propriétés améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur. En particulier, l'utilisation du catalyseur selon l'invention permet d'obtenir des températures d'amorçage plus faibles pour la réaction de conversion des NOx et une meilleure conversion des NO_x sur l'ensemble de la gamme de température de fonctionnement (150°C - 600°C), tout en conservant une bonne sélectivité en N_2O. Il présente aussi une meilleure tenue en vieillissement hydrothermal, garantissant des performances élevées même après ce vieillissement.

EXEMPLES

Exemple 1: *préparation du dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (structurant R).*

50 g de 1,6-dibromohexane (0,20 mole, 99%, Alfa Aesar) sont ajoutés dans un ballon de 1 L contenant 50 g de N-méthylpipéridine (0,51 mole, 99%, Alfa Aesar) et 200 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est agité et porté à reflux pendant 5 heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis filtré. Le mélange est versé dans 300 mL de diéthyléther froid, puis le précipité formé est filtré et lavé avec 100 mL de diéthyléther. Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange éthanol/éther. Le solide obtenu est séché sous vide pendant 12 heures. On obtient 71 g d'un solide blanc (soit un rendement de 80%).

Le produit possède le spectre RMN ^1H attendu. RMN ^1H (D_2O, ppm/TMS) : 1,27 (4H,m) ; 1,48 (4H,m) ; 1,61 (4H,m) ; 1,70 (8H,m) ; 2,85 (6H,s) ; 3,16 (12H,m).

18,9 g d'Ag_2O (0,08 mole, 99%, Aldrich) sont ajoutés dans un bécher en téflon de 250 mL contenant 30 g du structurant dibromure de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (0,07 mole) préparé et 100 mL d'eau déionisée. Le milieu réactionnel est agité à l'abri de la lumière pendant 12 heures. Le mélange est ensuite filtré. Le filtrat obtenu est composé d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane. Le dosage de cette espèce est réalisé par RMN du proton en utilisant l'acide formique en tant qu'étalon.

Exemple 2: *préparation d'une zéolithe de type structural AFX selon l'invention à 2,5% Cu*

Préparation de la zéolithe AFX

0,411 g d'une zéolithe de type structural FAU (CBV712 Zeolyst, SiO_2/Al_2O_3 = 11,42, PAF = 12,81%, % dans le mélange de zéolithes FAU = 47,35, P_{ze} = 541) ont été mélangés avec 4,52 g d'eau déionisée. 0,427 g d'une zéolithe de type structural FAU (CBV720 Zeolyst, SiO_2/Al_2O_3 = 33,52, PAF = 6,63%, % dans le mélange de zéolithes FAU = 52,65, P_{ze} = 1765) sont ajoutés au mélange précédent, la préparation obtenue est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. 3,298 g d'une solution aqueuse de dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane (18,36% en poids) préparé selon l'exemple 1, sont additionnés au mélange précédent, et la préparation est maintenue sous agitation pendant 10 minutes. Par la suite, 0,329 g d'une solution aqueuse à 20% en poids d'hydroxyde de sodium (98% en poids, Aldrich) ont été incorporés dans le mélange de synthèse qui est maintenu sous agitation pendant une demi-heure. La composition molaire du mélange est la suivante: 60 SiO_2: 3,3 Al_2O_3: 10 R: 4,3 Na_2O: 2204 H_2O, soit un ratio SiO_2/Al_2O_3 de 18. Le gel précurseur est ensuite transféré, après homogénéisation dans un autoclave. L'autoclave est fermé puis chauffé pendant 6 jours à 180°C sous agitation à 35 tr/min avec un système tourne-broche. Le produit cristallisé obtenu est filtré, lavé à l'eau déionisée puis séché une nuit à 100°C. La perte au feu (PAF) du produit sec est de 9,1% en poids.

Le solide est ensuite introduit dans un four à moufle où est réalisée une étape de calcination: le cycle de calcination comprend une montée de 1,5°C/min en température jusqu'à 200°C, un palier à 200°C maintenu durant 2 heures, une montée de 1°C/min en température jusqu'à 550°C suivi d'un palier à 550°C maintenu durant 8 heures puis un retour à la température ambiante.

Le produit solide calciné a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué d'une zéolithe de type structural AFX pure, c'est à dire de pureté supérieure à 99,8% poids. Le produit présente un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 de 11,80 tel que déterminé par fluorescence X.

La zéolithe AFX calcinée est mise en contact d'une solution de NH_4NO_3 3 molaire pendant 1 heure sous agitation à 80°C pour échange ionique au NH_4^+. Le rapport entre le volume de solution de NH_4NO_3 et la masse de solide est de 10. Le solide obtenu est filtre et lavé et la procédure d'échange est répétée encore deux fois dans les mêmes conditions. Le solide final est séparé, lavé et séché 12 heures à 100°C. Une analyse DRX montre que le produit obtenu est une zéolithe sous forme ammoniacale de type structural AFX pure.

La zéolithe AFX sous forme ammoniacale est traitée sous flux d'air à 550°C pendant 8 heures avec une rampe de montée en température de 1°C/min. La perte au feu (PAF) est de 4% poids. Le produit obtenu est une zéolithe AFX sous forme protonée.

Echange ionique au Cu

La zéolithe AFX calcinée sous forme protonée est mise en contact avec une solution de $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ pendant 1 journée sous agitation à température ambiante. Le solide final est séparé, lavé et séché 12 heures à 100°C.

Le solide échangé Cu-AFX obtenu après la mise en contact avec la solution de $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ est calciné sous flux d'air à 550°C durant 8 heures.
Le produit solide calciné est analysé par diffraction des rayons X et identifié comme une zéolithe de type structural AFX.
Le produit présente un rapport molaire SiO_2/Al_2O_3 de 11,80 et un pourcentage massique de Cu de 2,5% tel que déterminé par fluorescence X.
Le catalyseur obtenu est noté CuAFX.

Exemple3 : *Conversion des NOx en Standard SCR*

Un test catalytique de réduction des oxydes d'azote (NOx) par l'ammoniac (NH_3) en présence d'oxygène (O_2) dans des conditions Standard SCR est réalisé à différentes températures de fonctionnement pour le catalyseur synthétisé suivant l'exemple 2 (CuAFX).

200 mg de catalyseur sous forme de poudre est disposé dans un réacteur en quartz. 145 L/h d'une charge représentative d'un mélange de gaz d'échappement d'un moteur Diesel sont alimentés dans le réacteur.

Cette charge présente la composition molaire suivante : 400 ppm NO, 400 ppm NH_3, 8,5% O_2, 9% CO_2, 10% H_2O, qpc N_2.

Un analyseur FTIR permet de mesurer la concentration des espèces NO, NO_2, NH_3, N_2O, CO, CO_2, H_2O, O_2 en sortie de réacteur. Les conversions de NOx calculées comme suivant :

Conversion = (NOx entrée –NOx sortie) / NOx entrée

Les résultats de conversion de NOx du catalyseur CuAFX sont présentés sur la figure 3.

Le catalyseur CuAFX synthétisé selon l'invention permet de convertir efficacement les NOx sur l'ensemble de la plage de température testée. Une conversion maximum de 100% est atteinte entre 320 et 400°C.

Les températures d'amorçage du catalyseur sont données ci-dessous pour les conditions Standard-SCR :

	T50	T80	T90	T100
CuAFX	187°C	216°C	231°C	320°C

T50 correspond à la température à laquelle 50% des NOx du mélange gazeux sont convertis par le catalyseur. T80 correspond à la température à laquelle 80% des NOx du mélange gazeux sont convertis par le catalyseur. T90 correspond à la température à laquelle 90% des NOx du mélange gazeux sont convertis par le catalyseur. T100 correspond à la température à laquelle 100% des NOx du mélange gazeux sont convertis par le catalyseur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur à base de zéolithe de type structural AFX et d'au moins un métal de transition comprenant au moins les étapes suivantes :

i) mélange en milieu aqueux, d'au moins deux zéolithes de type structural FAU, chacune desdites zéolithes de type structural FAU ayant un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 2 et 200, bornes incluses, et un paramètre P_{ze}, correspondant au pourcentage respectif (exprimé en %) de chacune desdites zéolithes FAU sous forme anhydre par rapport à l'ensemble des zéolithes FAU sous forme anhydre multiplié par le ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 de chacune desdites zéolithes FAU, inférieur à 3250, de préférence inférieur à 3150, d'un composé organique azoté R, R étant choisi parmi le dihydroxyde de 1,5-bis(méthylpiperidinium)pentane, le dihydroxyde de 1,6-bis(méthylpiperidinium)hexane ou le dihydroxyde de 1,7-bis(méthylpiperidinium)heptane, d'au moins une source d'au moins un métal alcalin et/ou alcalino-terreux M de valence n, n étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi parmi le lithium, le potassium, le sodium, le magnésium et le calcium et le mélange d'au moins deux de ces métaux,
le mélange réactionnel présentant la composition molaire suivante :
$(SiO_{2\ (FAU)})/(Al_2O_{3\ (FAU)})$ compris entre 2 et 32, de préférence entre 3 et 30
$H_2O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 60
$R/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,01 à 0,6, de préférence entre 0,05 et 0,5
$M_{2/n}O/(SiO_{2\ (FAU)})$ compris entre 0,005 à 0,45, de préférence entre 0,05 et 0,25, bornes incluses,
dans laquelle $SiO_{2\ (FAU)}$ est la quantité de SiO_2 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, et $Al_2O_{3\ (FAU)}$ est la quantité de Al_2O_3 apportée par lesdites au moins deux zéolithes FAU, jusqu'à l'obtention d'un gel précurseur homogène;

i) traitement hydrothermal dudit gel précurseur obtenu à l'issue de l'étape i) à une température comprise entre 120°C et 220°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 15 jours pour obtenir une phase solide cristallisée, dite « solide » ;

ii) au moins un échange ionique comprenant la mise en contact dudit solide obtenu à l'issue de l'étape précédente, avec une solution comprenant au moins une espèce apte à libérer un métal de transition, en particulier le cuivre, en solution sous forme réactive sous agitation à température ambiante pendant une durée comprise entre 1 heures et 2 jours ;

iv) traitement thermique par séchage du solide obtenu à l'issue de l'étape précédente à une température comprise entre 20 et 150°C suivi d'une calcination sous flux d'air à une température comprise entre 400 et 700°C.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les étapes iii) et iv) sont interverties, et éventuellement répétées.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel chacune desdites zéolithes de type structural FAU a un ratio molaire SiO_2/Al_2O_3 compris entre 3 et 100, bornes incluses.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on ajoute des germes cristallins d'une zéolithe de type structural AFX au mélange réactionnel de l'étape i), de préférence en quantité comprise entre 0,01 et 10% poids par rapport au poids total des sources de SiO_2 et d'Al_2O_3 sous forme anhydre présentes dans ledit mélange, lesdits germes cristallins n'étant pas pris en compte dans la masse totale des sources de SiO_2 et d'Al_2O_3.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape i) comprend une étape de mûrissement du mélange réactionnel à une température comprise entre 20 et 100°C, avec ou sans agitation, pendant une durée comprise entre 30 minutes et 48 heures.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le traitement hydrothermal de l'étape ii) est réalisé sous pression autogène à une température comprise entre 120°C et 220°C, de préférence entre 150°C et 195°C, pendant une durée comprise entre 12 heures et 12 jours, de manière plus préférée entre 12 heures et 10 jours.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape iii) d'échange ionique est réalisée par mise en contact du solide avec une solution comprenant une seule espèce apte à libérer un métal de transition ou par mises en contact successives du solide avec différentes solutions comprenant chacune au moins une, de préférence une seule, espèce apte à libérer un métal de transition, de préférence les métaux de transition des différentes solutions étant différents entre eux.

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel ledit au moins un métal de transition libéré dans la solution d'échange de l'étape iii) est sélectionné dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag, de préférence dans le groupe formé des éléments suivants : Fe, Cu, Nb, Ce, Mn, de manière plus préférée parmi Fe ou Cu et de manière encore plus préférée ledit métal de transition est Cu.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la teneur en métal(aux) de transition introduite par l'étape d'échange ionique iii) est comprise entre 0,5 à 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, de manière plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape iv) de traitement thermique comprend un séchage du solide à une température comprise entre 20 et 150°C, de préférence entre 60 et 100°C, pendant une durée compris entre 2 et 24 heures, suivi d'au moins une calcination, sous air, éventuellement sec, à une température comprise entre 450 et 700°C, de préférence entre 500 et 600°C pendant une durée comprise entre 2 et 20

heures, de manière plus préférée entre 5 et 10 heures, de manière encore plus préférée entre 6 et 9 heures, le débit d'air éventuellement sec étant de manière préférée compris entre 0,5 et 1,5 L/h/g de solide à traiter, de manière plus préférée compris entre 0,7 et 1,2 L/h/g de solide à traiter.

11. Catalyseur à base d'une zéolithe AFX et d'au moins un métal de transition obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

12. Catalyseur selon la revendication 11 dans lequel le métal ou les métaux de transition est (sont) sélectionné(s) dans le groupe formé des éléments suivants : Ti, V, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, Nb, Ce, Zr, Rh, Pd, Pt, Au, W, Ag, de préférence dans le groupe formé des éléments suivants : Fe, Cu, Nb, Ce, Mn, de manière plus préférée parmi Fe ou Cu et de manière encore plus préférée ledit métal de transition est Cu.

13. Catalyseur selon l'une des revendications 11 à 12 dans lequel la teneur totale des métaux de transition est comprise entre 0,5 à 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, de manière plus préférée entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

14. Catalyseur selon la revendication 13 comprenant du cuivre, seul, à une teneur comprise entre 0,5 et 6% massique, de préférence entre 0,5 et 5% massique, de manière très préférée entre 1 et 4% massique par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

15. Catalyseur selon la revendication 13 comprenant du cuivre en association avec au moins un autre métal de transition choisi dans le groupe formé par Fe, Nb, Ce, Mn la teneur en cuivre du catalyseur étant comprise entre 0,05 et 2% massique, de préférence 0,5 et 2% massique, la teneur dudit au moins un autre métal de transition étant comprise entre 1 et 4% massique par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

16. Catalyseur selon la revendication 13 comprenant du fer en association avec un autre métal choisi dans le groupe formé par Cu, Nb, Ce, Mn, la teneur en fer étant comprise entre 0,05 et 2% massique, de préférence entre 0,5 et 2% massique, la teneur dudit autre métal de transition étant comprise entre 1 et 4% massique, par rapport à la masse totale du catalyseur final anhydre.

17. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 11 à 16 ou obtenu par le procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 10, pour la réduction sélective de NO_x par un réducteur tel que NH_3 ou H_2.

18. Utilisation selon la revendication 17, pour laquelle le catalyseur est mis en forme par dépôt sous forme de revêtement sur une structure nid d'abeilles ou une structure à plaques.

19. Utilisation selon la revendication 18, pour laquelle la structure nid d'abeilles est formée de canaux parallèles ouverts aux deux extrémités ou comporte des parois poreuses filtrantes pour lesquelles les canaux parallèles adjacents sont alternativement bouchés de part et d'autre des canaux.

20. Utilisation selon la revendication 19, pour laquelle la quantité de catalyseur déposé sur ladite structure est comprise entre 50 à 180 g/L pour les structures filtrantes et entre 80 et 200 g/L pour les structures avec canaux ouverts.

21. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 20, pour laquelle le catalyseur est associé à un liant tel que la cérine, l'oxyde de zirconium, l'alumine, la silice-alumine non zéolithique, l'oxyde de titane, un oxyde mixte de type cerine-zircone, un oxyde de tungstène et/ou une spinelle pour être mis en forme par dépôt sous forme de revêtement.

22. Utilisation selon l'une des revendications 18 à 21, pour laquelle ledit revêtement est associé à un autre revêtement présentant des capacités d'adsorption de polluants en particulier de NOx, de réduction de polluants en particulier des NOx ou favorisant l'oxydation de polluants.

23. Utilisation selon la revendication 17, pour laquelle ledit catalyseur est sous forme d'extrudé, contenant jusqu'à 100% dudit catalyseur.

24. Utilisation selon l'une des revendications 17 à 23, pour laquelle la structure revêtue par ledit catalyseur ou obtenue par extrusion dudit catalyseur est intégrée dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne.

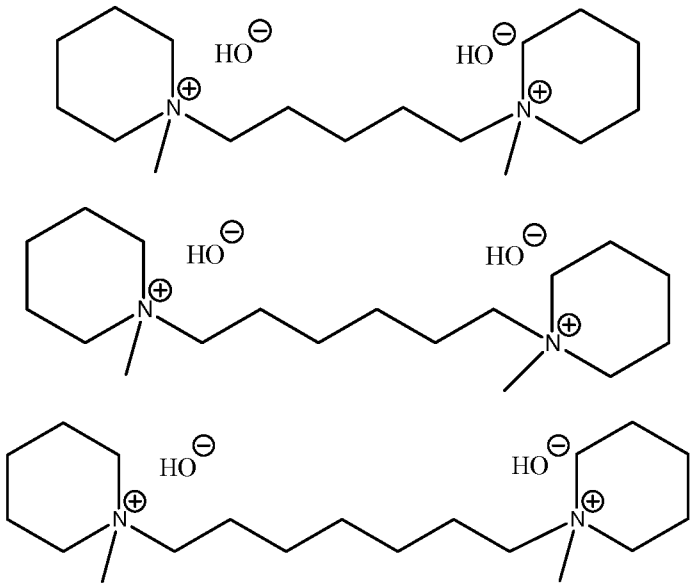


FIG. 1

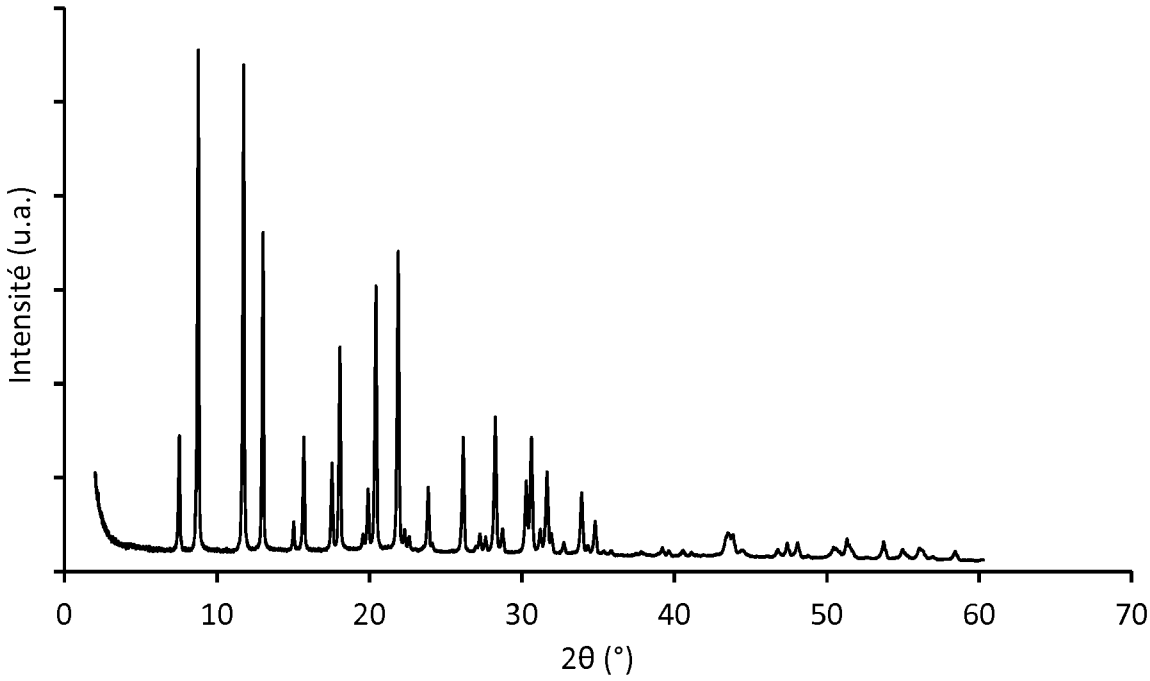


FIG. 2

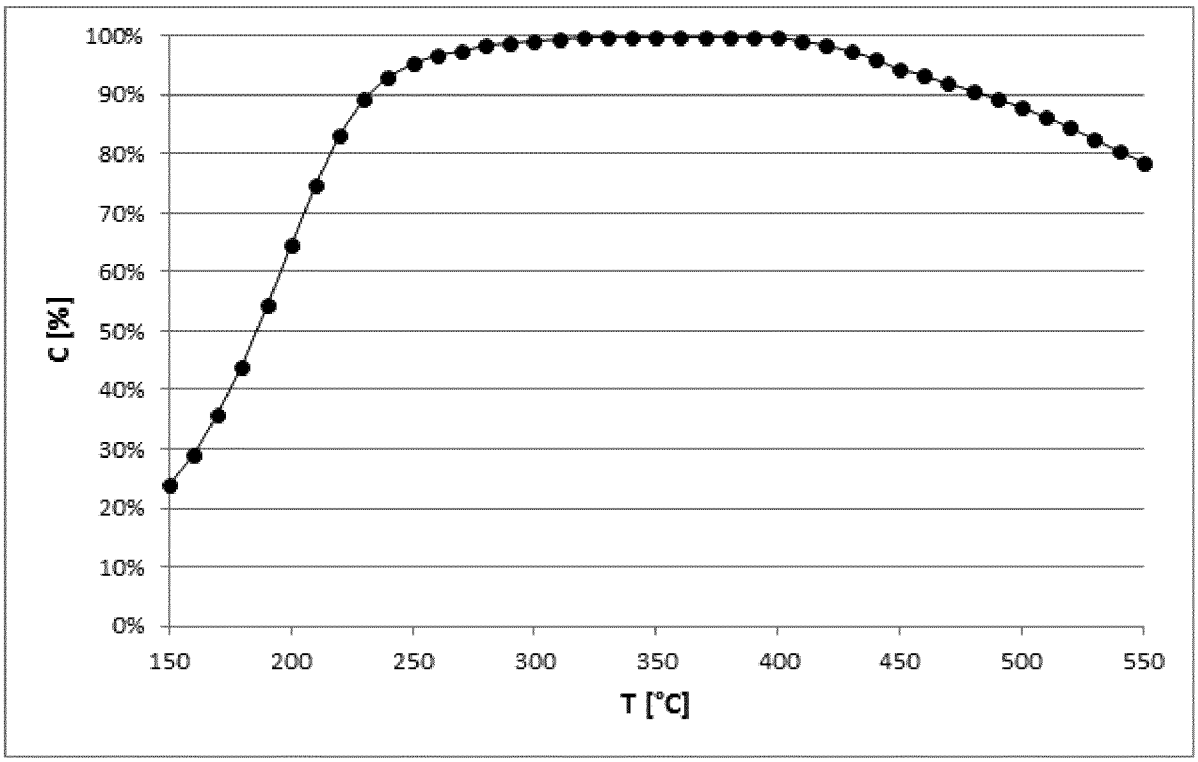

100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
C [%]
150
200
250
300
350
400
450
500
550
T [°C]

FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/062554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/72(2006.01)i; ***B01J 29/74***(2006.01)i; ***B01J 29/76***(2006.01)i; ***B01J 29/78***(2006.01)i; ***B01J 35/04***(2006.01)i; ***C01B 39/48***(2006.01)i; ***B01D 53/94***(2006.01)i

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; C01B

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017202495 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC [US]; CORMA CANOS AVELINO [ES] ET AL.) 30 November 2017 (2017-11-30)	11-16
Y	example 9 paragraph [0070] figure 1	1-10
X	MARTÍN NURIA ET AL. "Cage-based small-pore catalysts for NH3-SCR prepared by combining bulky organic structure directing agents with modified zeolites as reagents" *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,* Vol. 217, 29 May 2017 (2017-05-29), pages 125-136 DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.05.082 ISSN: 0926-3373, XP085112832	11-24
Y	paragraph 2 "Experimental" figures 2,4 tables 3,4	1-10

☑ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
17 July 2019	**31 July 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Omegna, Anna**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DUSTIN W FICKEL ET AL. "The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites" *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL,* Vol. 102, No. 3, 09 December 2010 (2010-12-09), pages 441-448, [retrieved on 2010-12-16] DOI: 10.1016/J.APCATB.2010.12.022 ISSN: 0926-3373, XP028139896 cited in the application paragraph 2 "Experimental methods" table 1	11-24
A	WO 2017087385 A1 (EXXONMOBIL UPSTREAM RES CO [US]; GEORGIA TECH RES INST [US]) 26 May 2017 (2017-05-26) paragraph [0240]	1-10
X	US 2016096169 A1 (RIVAS-CARDONA ALEJANDRA [US] ET AL) 07 April 2016 (2016-04-07) cited in the application paragraph [0018] - paragraph [0023] paragraph [0032] - paragraph [0060] claims	11-24
A	WANG AIYONG ET AL. "NH3-SCR on Cu, Fe and Cu+Fe exchanged beta and SSZ-13 catalysts: Hydrothermal aging and propylene poisoning effects" *CATALYSIS TODAY,* Vol. 320, 07 October 2017 (2017-10-07), pages 91-99 DOI: 10.1016/J.CATTOD.2017.09.061 ISSN: 0920-5861, XP085513181 paragraph 1 "Introduction" paragraph 2 "Experimental" table 1	11-24
A	XIAOJIAO LIU ET AL. "Ammonia selective catalytic reduction of NO over Ce-Fe/Cu-SSZ-13 catalysts" *RSC ADVANCES,* Vol. 5, No. 104, 01 January 2015 (2015-01-01), pages 85453-85459 DOI: 10.1039/C5RA16072C XP055552933 paragraph "Introduction" paragraph "Experimental" table 1	11-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/062554

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017202495 A1	30 November 2017	BR 112018070992 A2	29 January 2019
		CA 3024570 A1	30 November 2017
		KR 20190009806 A	29 January 2019
		SG 11201808679W A	28 December 2018
		WO 2017202495 A1	30 November 2017
WO 2017087385 A1	26 May 2017	AU 2016357289 A1	14 June 2018
		CA 3005448 A1	26 May 2017
		CN 108883357 A	23 November 2018
		EP 3377194 A1	26 September 2018
		KR 20180083911 A	23 July 2018
		SG 11201803968X A	28 June 2018
		US 2017136405 A1	18 May 2017
		WO 2017087385 A1	26 May 2017
US 2016096169 A1	07 April 2016	BR 112017007017 A2	16 January 2018
		CN 107107043 A	29 August 2017
		DE 102015116926 A1	07 April 2016
		EP 3204157 A1	16 August 2017
		GB 2535821 A	31 August 2016
		GB 2548261 A	13 September 2017
		JP 2017536227 A	07 December 2017
		KR 20170067818 A	16 June 2017
		RU 2017115769 A	14 November 2018
		US 2016096169 A1	07 April 2016
		WO 2016057456 A1	14 April 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2019/062554

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B01J29/72 B01J29/74 B01J29/76 B01J29/78 B01J35/04
C01B39/48 B01D53/94
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 C01B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2017/202495 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC [US]; CORMA CANOS AVELINO [ES] ET AL.) 30 novembre 2017 (2017-11-30)	11-16
Y	exemple 9 alinéa [0070] figure 1	1-10

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 juillet 2019	31/07/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Omegna, Anna

1

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	MARTÍN NURIA ET AL: "Cage-based small-pore catalysts for NH3-SCR prepared by combining bulky organic structure directing agents with modified zeolites as reagents", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 217, 29 mai 2017 (2017-05-29), pages 125-136, XP085112832, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2017.05.082	11-24
Y	par. 2 "Experimental" figures 2,4 tableaux 3,4	1-10

X	DUSTIN W FICKEL ET AL: "The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites", APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 102, no. 3, 9 décembre 2010 (2010-12-09), pages 441-448, XP028139896, ISSN: 0926-3373, DOI: 10.1016/J.APCATB.2010.12.022 [extrait le 2010-12-16] cité dans la demande par. 2 "Experimental methods" tableau 1	11-24

A	WO 2017/087385 A1 (EXXONMOBIL UPSTREAM RES CO [US]; GEORGIA TECH RES INST [US]) 26 mai 2017 (2017-05-26) alinéa [0240]	1-10

X	US 2016/096169 A1 (RIVAS-CARDONA ALEJANDRA [US] ET AL) 7 avril 2016 (2016-04-07) cité dans la demande alinéa [0018] - alinéa [0023] alinéa [0032] - alinéa [0060] revendications	11-24

A	WANG AIYONG ET AL: "NH3-SCR on Cu, Fe and Cu+Fe exchanged beta and SSZ-13 catalysts: Hydrothermal aging and propylene poisoning effects", CATALYSIS TODAY, vol. 320, 7 octobre 2017 (2017-10-07), pages 91-99, XP085513181, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2017.09.061 par. 1 "Introduction" par. 2 "Experimental" tableau 1	11-24

	-/--	

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	XIAOJIAO LIU ET AL: "Ammonia selective catalytic reduction of NO over Ce-Fe/Cu-SSZ-13 catalysts", RSC ADVANCES, vol. 5, no. 104, 1 janvier 2015 (2015-01-01), pages 85453-85459, XP055552933, DOI: 10.1039/C5RA16072C par. "Introduction" par. "Experimental" tableau 1 -----	11-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2019/062554

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017202495 A1	30-11-2017	BR 112018070992 A2	29-01-2019
		CA 3024570 A1	30-11-2017
		KR 20190009806 A	29-01-2019
		SG 11201808679W A	28-12-2018
		WO 2017202495 A1	30-11-2017
WO 2017087385 A1	26-05-2017	AU 2016357289 A1	14-06-2018
		CA 3005448 A1	26-05-2017
		CN 108883357 A	23-11-2018
		EP 3377194 A1	26-09-2018
		KR 20180083911 A	23-07-2018
		SG 11201803968X A	28-06-2018
		US 2017136405 A1	18-05-2017
		WO 2017087385 A1	26-05-2017
US 2016096169 A1	07-04-2016	BR 112017007017 A2	16-01-2018
		CN 107107043 A	29-08-2017
		DE 102015116926 A1	07-04-2016
		EP 3204157 A1	16-08-2017
		GB 2535821 A	31-08-2016
		GB 2548261 A	13-09-2017
		JP 2017536227 A	07-12-2017
		KR 20170067818 A	16-06-2017
		RU 2017115769 A	14-11-2018
		US 2016096169 A1	07-04-2016
		WO 2016057456 A1	14-04-2016