



(51) Classification internationale des brevets :
F01N 3/022 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050626

(22) Date de dépôt international :
1 avril 2010 (01.04.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0952171 3 avril 2009 (03.04.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET
D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MUSTEL,
William Pierre Michel** [FR/FR]; 15 rue Féron, F-95160
Montmorency (FR). **URFFER, Daniel** [FR/FR]; 128
chemin des Bouscarles, F-84450 Saint-Saturnin (FR).
DIEN-BARATAUD, Carine [FR/FR]; 4 rue Clément
Ader, F-87170 Isles (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 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, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, 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))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : STRUCTURE FOR FILTERING A GAS AND REDUCING NOX

(54) Titre : STRUCTURE DE FILTRATION D'UN GAZ ET DE REDUCTION DES NOx

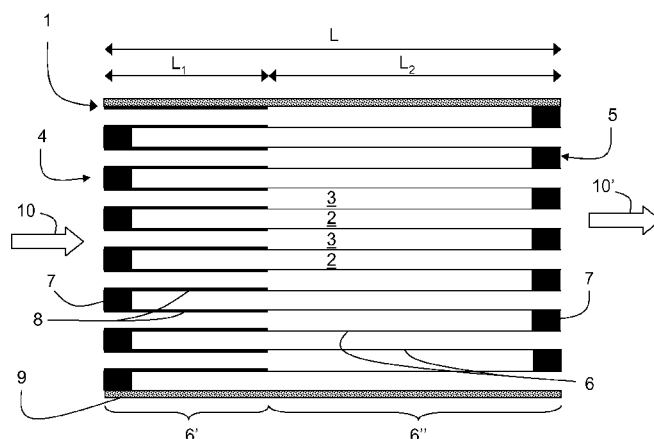


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a structure (1) for filtering gases laden with particulates and with gaseous pollutants, said structure being of the honeycomb type and comprising a set of adjacent longitudinal channels (2, 3) having mutually parallel axes separated by porous filter walls (6). The structure is characterized in that: a first portion (6') of the walls (6) of the channels, in a part situated at the downstream end (5) of the filter, is permeable to the gases being treated and has an open porosity of between 30 and 80%; and a second portion (6'') of the walls of the channels, in a part situated at the upstream end (4) of the filter, has at least on the surface of the inlet channels (3) a porosity lower than that of the portion (6') situated at the downstream end of the filter, whereby the less porous wall portion (6''), in the part situated at the upstream end of the filter, is covered with and/or incorporates a catalytic NOx-reduction system (8) or an SCR-type system.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



L' invention se rapporte à une structure de filtration (1) de gaz chargés en particules et en polluants gazeux, du type en nid d'abeilles et comprenant un ensemble de canaux (2,3) adjacents longitudinaux d'axes parallèles entre eux séparés par des parois (6) poreuses filtrantes, ladite structure se caractérisant en ce que une première portion (6") des parois (6) des canaux, dans une partie située à l'extrémité aval (5) du filtre, est perméable aux gaz à traiter et présente une porosité ouverte comprise entre 30 et 80%, une deuxième portion (6') des parois des canaux, dans une partie située à l'extrémité amont (4) du filtre, présente, au moins en surface des canaux d'entrée (3), une porosité inférieure celle de ladite portion (6") située à l'extrémité aval du filtre, ladite portion (6') de parois de plus faible porosité, dans la partie située à l'extrémité amont du filtre, étant recouverte de et/ou incorporant un système catalytique (8) de réduction des NOx ou un système du type SCR.

**STRUCTURE DE FILTRATION D'UN GAZ
ET DE REDUCTION DES NO_x**

5 L'invention se rapporte au domaine des structures filtrantes ou filtres en nid d'abeille, comprenant une composante catalytique, notamment utilisées dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne du type diesel. Plus particulièrement la présente invention se
10 rapporte à une structure filtrante incorporant une fonction catalytique permettant l'élimination d'une partie des NO_x contenus dans les gaz d'échappement.

 Les filtres permettant le traitement des gaz et l'élimination des suies typiquement issues d'un moteur
15 diesel sont bien connus de l'art antérieur. Ces structures présentent toutes le plus souvent une forme en nid d'abeille, une des faces de la structure permettant l'admission des gaz d'échappement à traiter et l'autre face l'évacuation des gaz d'échappement traités. La structure
20 comporte, entre les faces d'admission et d'évacuation, un ensemble de conduits ou canaux adjacents, le plus souvent de section carrée ou parallélépipédique, d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses. Les conduits sont obturés à l'une ou l'autre de leurs extrémités pour
25 délimiter des chambres d'entrée s'ouvrant suivant la face d'admission et des chambres de sortie s'ouvrant suivant la face d'évacuation. Les canaux sont alternativement obturés dans un ordre tel que les gaz d'échappement, au cours de la traversée du corps en nid d'abeille, sont contraints de
30 traverser les parois latérales des canaux d'entrée pour rejoindre les canaux de sortie. De cette manière, les particules ou suies se déposent et s'accumulent sur les parois poreuses du corps filtrant.

A l'heure actuelle, on utilise pour la filtration des gaz des filtres en matière céramique poreuse, par exemple en cordiélite, en alumine, notamment en titanate d'aluminium, en mullite, en nitrure de silicium, en un
5 mélange silicium/carbure de silicium ou en carbure de silicium.

Un filtre selon l'invention peut être constitué de tels matériaux.

De façon connue, durant sa mise en œuvre, le filtre à
10 particules est soumis à une succession de phases de filtration (accumulation des suies) et de régénération (élimination des suies). Lors des phases de filtration, les particules de suies émises par le moteur sont retenues et se déposent à l'intérieur du filtre. Lors des phases de
15 régénération, les particules de suie sont brûlées à l'intérieur du filtre, afin de lui restituer ses propriétés de filtration. La structure poreuse est alors soumise à des contraintes thermo-mécaniques radiales et tangentielles intenses, qui peuvent entraîner des micro-fissurations
20 susceptibles sur la durée d'entraîner une perte sévère des capacités de filtration de l'unité, voire sa désactivation complète. Ce phénomène est particulièrement observé sur des filtres monolithiques de grand diamètre.

Pour résoudre ces problèmes et augmenter la durée de
25 vie des filtres, il a été proposé plus récemment des structures de filtration associant plusieurs blocs ou éléments unitaires monolithiques en nid d'abeille. Les éléments sont le plus souvent assemblés entre eux par collage au moyen d'une colle ou d'un ciment de nature
30 céramique, appelés dans la suite de la description ciment de joint. Des exemples de telles structures filtrantes sont par exemple décrits dans les demandes de brevets EP 816

065, EP 1 142 619, EP 1 455 923, WO 2004/090294 ou encore WO 2005/063462.

En plus de la fonction filtrante des suies, les structures les plus avancées proposent maintenant
5 d'ajouter, le plus souvent dans la porosité du filtre, une composante catalytique. Ces filtres permettent l'élimination conjointe des particules solides de suie et des polluants gazeux contenus dans les gaz à traiter, en particulier du type hydrocarbures résiduels HC, monoxyde de
10 carbone CO ou surtout oxydes d'azote NO_x.

Par exemple, la demande de brevet WO 01/12320 propose un filtre comportant, au niveau amont des canaux d'entrée, dans le sens de circulation des gaz à filtrer, une zone étanche aux gaz sur laquelle est disposée un catalyseur
15 d'oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO₂, et une zone aval filtrante, c'est-à-dire traversée par les gaz à traiter. Selon cette publication, le dioxyde d'azote NO₂ permet d'aider la combustion des suies en continu. Ainsi il est prévu selon ce document de disposer également
20 au niveau de la partie aval des canaux de sortie, un catalyseur de réduction des NO_x, ou un catalyseur du type SCR (réduction catalytique sélective ou Selective Catalytic Reduction).

Tel que décrit dans la demande WO 01/12320, la mise en
25 œuvre d'un tel système reste problématique. En effet, le système décrit est très sensible à la température. En particulier, lors du fonctionnement du filtre dans une ligne d'échappement, il est fréquent que des pics exothermiques de forte intensité se concentrent dans la
30 partie arrière (aval) du filtre, en raison de la combustion spontanée des suies accumulées, lors d'une régénération accidentelle lorsque le filtre est localement trop chargé en suies. Dans ce cas, qui reste relativement fréquent en fonctionnement normal et sur la durée de vie du véhicule,

le système catalytique SCR est susceptible d'être rapidement dégradé voire complètement détruit.

La présente invention de rapporte à une structure filtrante répondant de façon satisfaisante et durable aux problèmes de l'élimination conjointe des polluants solides (particules) et gazeux présents dans un gaz d'échappement, c'est-à-dire intégrant une fonction catalytique. La structure selon l'invention permet en outre de minimiser les coûts et l'encombrement du système.

10

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une structure de filtration de gaz chargés en particules et en polluants gazeux, du type en nid d'abeilles et comprenant un ensemble de canaux adjacents longitudinaux d'axes parallèles entre eux séparés par des parois poreuses filtrantes, lesdits canaux étant alternativement obturés par des bouchons à l'une ou l'autre des extrémités de la structure de façon à définir des canaux d'entrée bouchés sur leurs extrémités aval et des canaux de sortie bouchés sur leurs extrémités amont, dans le sens des circulation des gaz à filtrer, de façon à forcer ledit gaz à traverser les parois poreuses séparant les canaux d'entrée et de sortie. Selon l'invention, dans ladite structure, une première portion des parois des canaux, dans une partie située à l'extrémité aval du filtre, est perméable aux gaz à traiter et présente une porosité ouverte comprise entre 30 et 80% et une deuxième portion des parois des canaux, dans une partie située à l'extrémité amont du filtre, présente, au moins en surface des canaux d'entrée, une porosité inférieure à celle de ladite portion située à l'extrémité aval du filtre. Ladite portion de parois de plus faible porosité, dans la partie située à l'extrémité amont du filtre, est recouverte de

et/ou incorpore, selon l'invention, un système catalytique de réduction des NOx ou un système du type SCR.

Ainsi, selon la présente invention et contrairement aux réalisations antérieures, seule ladite portion amont de
5 paroi de plus faible porosité est recouverte ou incorpore le système de réduction des NOx ou le système SCR.

Selon des modes particuliers de réalisation de l'invention, qui peuvent bien entendu être combinés de toutes les manières possibles :

10 - ladite deuxième portion des parois des canaux, dans la partie située à l'extrémité amont du filtre, présente, au moins en surface des canaux d'entrée, une porosité inférieure d'au moins 20% à ladite première portion des parois des canaux, dans la partie située à l'extrémité aval
15 du filtre,

- les parois des canaux, dans ladite deuxième portion située à l'extrémité amont du filtre, sont imperméables aux gaz à traiter,

- la longueur de ladite deuxième portion du filtre
20 comprenant les parois de plus faible porosité est inférieure ou égale à la moitié de la longueur totale du filtre,

- la longueur de ladite deuxième portion du filtre comprenant les parois de plus faible porosité est
25 inférieure ou égale au tiers, de préférence inférieure ou égale au quart, de la longueur totale du filtre,

- dans la portion des canaux située à l'extrémité amont du filtre, la porosité des parois est graduellement croissante depuis l'extrémité amont du filtre, où elle est
30 minimale, jusqu'à ladite première portion des parois des canaux, perméable aux gaz à traiter.

L'invention se rapporte en outre à un filtre assemblé comprenant une pluralité de structures en nid d'abeille tel que précédemment décrit, lesdites structures étant

liées entre elles par un ciment de nature céramique, de préférence réfractaire et à l'utilisation d'une telle structure de filtration ou d'un tel filtre assemblé comme dispositif de dépollution sur une ligne d'échappement d'un
5 moteur Diesel ou Essence, de préférence Diesel.

La figure 1 illustre un mode non limitatif de réalisation d'une structure filtrante présentant une configuration des canaux selon l'invention.

10 Plus précisément, la figure 1 est une vue en coupe longitudinale d'un filtre 1 en nid d'abeille selon l'invention. De manière classique, le filtre 1 présente des canaux d'entrée 3 et des canaux de sortie 2 alternativement bouchés sur l'une ou l'autre des faces dudit filtre.

15 Les flèches 10 et 10' illustrent sur la figure 1 le sens de la traversée des gaz à traiter dans la structure. Les canaux de sortie 2 sont classiquement obstrués sur la face amont 4 du filtre, c'est-à-dire la face d'entrée des gaz par des bouchons 7. Les canaux d'entrée 3 sont également
20 bouchés mais sur la face arrière du filtre, c'est-à-dire sur la face aval 5. En fonctionnement, classiquement, les gaz à purifier sont ainsi forcés de traverser les parois 6, communes aux canaux d'entrée 3 et de sortie 2.

Tel que représenté sur la figure 1, un canal de sortie
25 3 et un canal d'entrée 2 adjacents sont séparés sur toute la longueur L du filtre par une paroi 6 commune. La structure en nid d'abeille est généralement isolée au moyen d'un ciment 9 qui peut être un ciment de revêtement si le filtre est monolithique ou un ciment de joint avec d'autres
30 éléments en nid d'abeille du même type dans le cas d'une structure assemblée.

Selon l'invention, les parois 6 ne présentent pas une porosité homogène sur la totalité de la longueur L du filtre. Sur la portion avale 6'' des parois 6, de longueur

L_2 , la porosité des parois est maintenue maximale, c'est-à-dire que la porosité ouverte des parois, mesurée par les techniques classiques de porosimétrie mercure, est de l'ordre de 30% à 80%, de préférence de l'ordre de 35% à 70%. Le choix de la porosité est bien entendu fonction du matériau utilisé et de la résistance thermomécanique nécessaire pour une application comme filtre à particule.

Sur au moins une portion amont 6' des parois 6, de longueur L_1 , au moins en surface des canaux d'entrée 3, la porosité est très inférieure à cette porosité maximale. L'écart moyen entre les porosités mesurées sur les portions aval 6'' et amont 6' des parois 6, notamment en surface de paroi, est d'au moins 20%, de préférence d'au moins 50%, voir au moins 80%. Dans un cas limite, les parois des portions amont 6' peuvent être, selon l'invention, étanches aux gaz à traiter, c'est-à-dire que la porosité, au moins à la surface des canaux d'entrée 3, est si faible qu'elle ne permet pas la traversée des gaz à traiter à travers ladite portion amont 6' des parois.

Par le terme « en surface de paroi », il est entendu, au sens de la présente description, un volume de paroi correspondant, à partir de ladite surface des parois, à une épaisseur inférieure à la moitié de l'épaisseur totale des parois, en particulier inférieure au quart de l'épaisseur de la paroi. De préférence, ladite épaisseur est d'au plus 50 microns, par exemple d'au plus 10 microns.

Selon un mode possible, les portions amont 6' des parois ne sont pas homogènes, en ce qui concerne leur porosité. En particulier, dans la portion des canaux située à l'extrémité amont du filtre, la porosité des parois, notamment en surface des canaux d'entrée 3, est avantageusement graduellement croissante depuis l'extrémité amont du filtre, où elle est minimale, jusqu'à ladite première portion des parois des canaux, de porosité

maximale et perméable aux gaz à traiter. Un tel mode de réalisation a pour effet supplémentaire de diminuer encore les contraintes thermomécaniques s'appliquant sur le filtre, notamment lors des phases de régénération.

5 La longueur L_1 de la portion amont 6' de plus faible porosité, rapportée à la longueur L totale du filtre, est définie en fonction des propriétés recherchées lors du fonctionnement du filtre. En particulier la longueur L_1 résulte nécessairement du meilleur compromis entre le

10 niveau d'efficacité recherché pour l'élimination des NO_x , en particulier de l'efficacité de la fonction SCR, et du niveau de performance recherché en ce qui concerne la filtration de particules solides, qui sont notamment

15 fonction des éléments classiquement étudiés pour une telle application, telle que la perte de charge engendrée par le filtre dans la ligne d'échappement, la contre-pression acceptable maximale du fait de la charge en suies avant le déclenchement de la régénération du filtre, la capacité de

20 stockage des cendres, la tenue mécanique et thermomécanique nécessaire au filtre pour son bon fonctionnement dans la ligne d'échappement. En général, la longueur L_1 est inférieure ou égale à la moitié, voire au tiers ou même au quart ou au huitième de la longueur L totale du filtre.

25 Sur toute la longueur L_1 , la portion amont 6' des parois de plus faible porosité est recouverte d'un système 8 catalytique de réduction des NO_x ou un système du type SCR. Ce système 8 peut se présenter sous la forme d'une couche du matériau actif présente à la surface des parois comme représenté sur la figure 1 mais peut également, au

30 moins pour partie, être présent dans la porosité du matériau constitutif des parois, notamment dans les modes de réalisation où celles-ci conservent une certaine porosité dans leur portion amont 6'.

Le système catalytique de réduction des NO_x est d'un type connu et couramment utilisé dans la technique à cette fin. Par exemple, Le catalyseur utilisé pour la réaction de réduction est choisi parmi les catalyseurs bien connus de l'art pour leur activité et de préférence leur sélectivité vis-à-vis des réactions de réduction des NO_x. Ils peuvent notamment être choisis parmi les composés de type métaux alcalins ou alcalino-terreux ou des terres rares, qui jouent en outre le rôle de piège à NO_x, par exemple tels que décrits dans la demande EP 1 566 214, déposés en mélange avec un principe actif incluant des métaux précieux (Pt, Pd, Rh) par adsorption à la surface d'une poudre de grande surface spécifique, par exemple d'alumine.

Alternativement, selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, il est possible d'utiliser, pour l'élimination des NO_x, un système catalytique du type SCR (Selective Catalytic Reduction) utilisant une source d'ammoniac pour l'élimination des NO_x, tel que par exemple décrit dans les publications WO 99/39809, WO 01/12320 ou encore WO 03/054364, auxquelles on se référera pour les principes et les détails de la mise en œuvre d'une telle technique. En particulier il est possible d'utiliser dans le cadre de la présente invention les catalyseurs SCR à base de Cuivre ou de Vanadium, en particulier du type V₂O₅/TiO₂ ou V₂O₅/WO₃/TiO₂ décrits dans la demande WO 99/39809 et/ou de zéolithe par exemple du type ZSM5.

L'obtention d'une structure telle que décrite précédemment, comprenant une première portion amont 6' de porosité adaptée et inférieure à la porosité maximale des parois d'une deuxième portion aval 6'', peut être obtenue par différents procédés, dont quelques uns, de manière non limitative, sont décrits ci-après :

Selon un premier procédé, une structure crue est obtenue à partir d'une pâte meuble constituée essentiellement du matériau constituant les parois poreuses, par exemple à partir de grains de SiC, dans le cas d'une structure filtrante en SiC recristallisé. Un monolithe cru en nid d'abeille est extrudé à travers une filière et les canaux sur les faces avant et arrière sont alternativement bouchés en forme d'échiquier pour délimiter des canaux d'entrée et de sortie. Pour les détails d'un tel procédé, on pourra notamment se reporter aux documents EP 816 065, EP 1 142 619, EP 1 455 923, WO 2004/090294 ou encore WO 2005/063462 cités précédemment. De façon connue, la porosité finale des parois est contrôlée par la formulation initiale de la pâte avant l'extrusion, notamment en ajustant le taux d'organiques et d'eau et la taille des grains de SiC.

Selon les techniques classiques, la structure en nid d'abeille est ensuite cuite et frittée pour l'obtention de la structure poreuse, puis éventuellement assemblée dans le cas d'un filtre constituée d'une pluralité de monolithes ou segments en nid d'abeille.

Selon l'invention, la partie inférieure, c'est-à-dire la partie amont de la structure filtrante à parois poreuses est immergée dans une barbotine, aqueuse ou non aqueuse d'un infiltrant, c'est-à-dire d'un matériau constitué de grains qui vont « combler », au moins pour partie et au moins en surface, la porosité de ladite partie inférieure du filtre. Dans le cas d'un filtre à base de SiC, notamment en SiC recristallisé poreux, l'infiltrant est avantageusement incorporé sous la forme d'une barbotine à base d'une poudre constituée de grains très fins de carbure de silicium, dont le diamètre médian est sensiblement inférieure à celui du diamètre médian de pores du matériau constituant les parois, par exemple de taille

submicronique, et de préférence inférieure au dixième du diamètre médian de pores du matériau constituant les parois.

5 Au sens de la présente description, par diamètre médian d'une poudre de grains ou de particules, on désigne le diamètre d_{50} des particules tel que respectivement 50% de la population totale des grains présente une taille inférieure ou égale à ce diamètre.

10 De façon simple et efficace, le filtre est plongé dans la barbotine jusqu'à la longueur L_1 puis progressivement retiré du bain. De cette façon, on obtient un filtre dont la porosité des parois est adaptée, c'est-à-dire minimale sur la face amont puis croît progressivement le long de la longueur L_1 du filtre. En jouant sur le temps d'immersion
15 de la portion du filtre, il est possible de contrôler très simplement et efficacement la quantité de barbotine déposée dans les parois et au final d'en contrôler la porosité. Ainsi au final, il est possible de garantir un contrôle continu et très précis de la porosité et de la
20 microstructure des parois tout au long de la longueur L_1 , en jouant d'une part sur la formulation de l'infiltrant lui-même (taille de grains, rhéologie, etc.) et d'autre part sur les conditions d'immersion et d'infiltration (temps, taux d'humidité, vitesse de remontée du filtre de
25 la barbotine, etc.)

Un traitement thermique, qui peut aller jusqu'à la recristallisation dans le cas du SiC, est ensuite opéré pour obtenir la structure finale. La région du filtre ayant été immergée est caractérisée, après traitement thermique
30 approprié, par une porosité, au moins en surface, inférieure d'au moins 20% à celle de la partie non immergée. Cette même zone est également caractérisée par des pores de taille plus petite, caractérisée en microscopie électronique à balayage.

La couche de catalyseur de réduction des NOx ou SCR est ensuite déposée sur la région de plus faible porosité selon les techniques classiques d'imprégnation, bien connues dans la technique.

5 Selon cette première méthode, on obtient ainsi une microstructure des parois dans laquelle on ménage un gradient de porosité croissant depuis la face d'entrée des gaz, où la porosité des parois, au moins en surface, est minimale, bien que lesdites parois soient exclusivement
10 formées du même matériau, par exemple du SiC recristallisé. Ce mode permet ainsi avantageusement de réduire au minimum les contraintes résiduelles sur le filtre en service. Un tel mode peut cependant nécessiter deux cycles de frittages.

15 Selon un autre mode alternatif d'obtention de la structure filtrante selon l'invention, l'opération d'infiltration est effectuée sur les monolithes en nid d'abeille crus après séchage voire après déliantage, c'est-à-dire après le traitement thermique souvent opéré après
20 l'extrusion pour amener la teneur en eau non liée chimiquement à moins de 1 % en masse, voire encore après l'élimination des composés organiques d'aide à ladite extrusion, mais avant l'étape de frittage finale. Les
25 monolithes doivent alors présenter une cohésion et une résistance mécanique suffisante au matériau pour être manipulés et pour subir l'opération d'infiltration par la barbotine. Selon ce mode, la barbotine d'infiltration est identique à celle précédemment décrite, mais est
30 préférentiellement non aqueuse.

Les étapes ultérieures du procédé (cuisson, imprégnation etc.) sont ensuite identiques à celles décrites précédemment.

Selon un troisième mode d'obtention de la structure filtrante selon l'invention, notamment utile dans le cas de structure poreuse en SiC, la recristallisation du SiC durant la cuisson est partiellement bloquée en surface des parois poreuses. On forme ainsi une couche à porosité faible, proche de la porosité du matériau 'à cru'. Pour cela, on procède à un dopage local de la surface de parois sur la longueur L_1 , au moyen de composés empêchant la recristallisation du matériau lors de la cuisson, comme le carbone ou le carbure de Bore. Plus précisément, on dépose sur la face filtrante de la pièce crue, c'est à dire la surface des canaux d'entrée, une quantité d'une poudre de l'inhibiteur, par pulvérisation ou saupoudrage. Lors du frittage, sans que cela puisse être considéré comme une quelconque théorie, selon un mécanisme possible, l'ajout pourrait interagir avec le matériau en surface des parois pour en limiter partiellement la recristallisation dans cette région. Selon une autre possibilité, l'ajout pourrait retarder le phénomène de recristallisation du SiC. Au final, on obtient une structure filtrante dans laquelle la porosité en surface des parois, dans la partie amont où a été incorporé l'inhibiteur, est sensiblement diminuée, d'au moins 20% par rapport à la portion amont du filtre, sans inhibiteur.

Sans sortir du cadre de l'invention, la diminution de la porosité des parois filtrantes en partie amont du filtre peut également être réalisée par l'application de tout procédé céramique traditionnel, par infiltration(s) d'un précurseur ou d'une poudre, conduisant après cuisson à un produit de préférence de même composition chimique que celle du filtre, mais ne détériorant pas ses propriétés thermiques et thermomécaniques. Comme décrit précédemment, de préférence la diminution de la porosité est avantageusement graduelle, de manière à réduire

significativement les contraintes thermomécaniques sur le filtre en service.

Lors du fonctionnement du filtre, la partie amont de la structure filtrante est le siège de la fonction de réduction des NO_x ou de la fonction SCR. Cette partie ne
5 collecte peu ou pas de suies en surface, puisque sa porosité est plus faible.

Selon un premier avantage de la configuration selon l'invention, la fonction SCR n'est donc pas ou peu
10 désactivée par recouvrement par la suie.

Selon un deuxième avantage, le catalyseur de réduction des NO_x ou SCR, situé au contraire de l'art antérieur dans la portion amont du filtre, bénéficie pour son fonctionnement de la forte température des gaz en entrée du
15 filtre, ce qui favorise son efficacité catalytique.

Selon un troisième avantage, contrairement à l'art antérieur, le catalyseur de réduction des NO_x ou le catalyseur SCR est protégé, de par sa position en amont, des pics exothermiques engendrés par les phases de
20 régénération du filtre, qui se caractérisent par un brûlage plus ou moins contrôlé des suies essentiellement dans la partie filtrante aval du filtre, où sont concentrés les particules et où les plus hautes températures sont observées. De tels accidents thermiques détériorent en
25 effet progressivement la tenue et l'efficacité catalytique des matériaux constitutifs des revêtements SCR, notamment du type zéolithe ou TiO₂-V₂O₅, dont la résistance thermique est faible (600 à 900°C maximum).

Selon un quatrième avantage de l'invention, les
30 résidus d'attrition de la composition du revêtement SCR, contenant notamment des espèces contrôlées car nocives telles que le vanadium, restent piégés dans le filtre.

REVENDICATIONS

1. Structure de filtration (1) de gaz chargés en particules
5 et en polluants gazeux, du type en nid d'abeilles et comprenant un ensemble de canaux (2,3) adjacents longitudinaux d'axes parallèles entre eux séparés par des parois (6) poreuses filtrantes, lesdits canaux étant alternativement obturés par des bouchons (7) à l'une ou
10 l'autre des extrémités de la structure de façon à définir des canaux d'entrée (3) bouchés sur leurs extrémités aval (5) et des canaux de sortie (2) bouchés sur leurs extrémités amont (4), dans le sens des circulation des gaz à filtrer, de façon à forcer ledit
15 gaz à traverser les parois poreuses (6) séparant les canaux d'entrée et de sortie, ladite structure se caractérisant en ce que :
- une première portion (6'') des parois (6) des canaux, dans une partie située à l'extrémité aval (5) du
20 filtre, est perméable aux gaz à traiter et présente une porosité ouverte comprise entre 30 et 80%,
 - une deuxième portion (6') des parois des canaux, dans une partie située à l'extrémité amont (4) du filtre, présente, au moins en surface des parois des canaux
25 d'entrée (3), une porosité inférieure à celle de ladite portion (6'') située à l'extrémité aval du filtre,
- ladite portion (6') de parois de plus faible porosité, dans la partie située à l'extrémité amont du filtre,
30 étant recouverte de et/ou incorporant un système catalytique (8) de réduction des NOx ou un système du type SCR.

2. Structure de filtration de gaz selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ladite deuxième portion (6') des parois (6) des canaux, dans la partie située à l'extrémité amont du filtre, présente, au moins en surface des canaux d'entrée, une porosité inférieure d'au moins 20% à ladite première portion (6'') des parois des canaux, dans la partie située à l'extrémité aval du filtre.
3. Structure de filtration de gaz selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les parois des canaux, dans ladite deuxième portion située à l'extrémité amont du filtre, sont imperméables aux gaz à traiter.
4. Structure de filtration de gaz selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la longueur de ladite deuxième portion du filtre comprenant les parois de plus faible porosité est inférieure ou égale à la moitié de la longueur totale du filtre.
5. Structure de filtration de gaz selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la longueur de ladite deuxième portion du filtre comprenant les parois de plus faible porosité est inférieure ou égale au tiers, de préférence inférieure ou égale au quart, de la longueur totale du filtre.
6. Structure de filtration de gaz selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans la portion des canaux située à l'extrémité amont du filtre, la porosité des parois est graduellement croissante depuis l'extrémité amont du filtre, où elle est minimale, jusqu'à ladite première portion des parois des

canaux, de porosité maximale et perméable aux gaz à traiter.

- 5 7. Filtre assemblé comprenant une pluralité de structures en nid d'abeille selon l'une des revendications précédentes, lesdites structures étant liées entre elles par un ciment de nature céramique, de préférence réfractaire.
- 10 8. Utilisation d'une structure de filtration ou d'un filtre assemblé selon l'une des revendications précédentes comme dispositif de dépollution sur une ligne d'échappement d'un moteur Diesel ou Essence, de préférence Diesel.
- 15 9. Procédé d'obtention d'une structure filtrante selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des étapes d'extrusion d'une structure crue à partir d'une pâte meuble comprenant le matériau constituant les parois poreuses, par exemple des grains de SiC, de bouchage des canaux sur les faces avant et arrière pour délimiter des canaux d'entrée et de sortie et de cuisson ou de frittage de ladite structure crue pour l'obtention d'une structure filtrante en nid d'abeille à parois poreuses,
- 20 dans lequel la partie amont de la structure filtrante à parois poreuses est immergée dans une barbotine, aqueuse ou non aqueuse, d'un infiltrant comprenant un matériau susceptible de combler, au moins pour partie et au moins en surface, la porosité des parois ladite partie inférieure du filtre et dans laquelle ladite partie
- 25 amont est ensuite imprégnée par un système catalytique de réduction des NOx ou un système catalytique du type SCR.
- 30

10. Procédé d'obtention d'une structure filtrante selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des étapes d'extrusion d'une structure crue à partir d'une pâte meuble comprenant le matériau constituant les parois poreuses, par exemple des grains de SiC, de bouchage des canaux sur les faces avant et arrière pour délimiter des canaux d'entrée et de sortie et de cuisson ou de frittage de ladite structure crue pour l'obtention d'un monolithe à parois poreuses et dans lequel, avant l'étape de cuisson, la partie amont de la structure crue est immergée dans une barbotine, aqueuse ou non aqueuse, d'un infiltrant comprenant un matériau susceptible de combler, au moins pour partie et au moins en surface, la porosité des parois de ladite partie amont du filtre et dans laquelle ladite partie amont est ensuite imprégnée par un système catalytique de réduction des NOx ou un système catalytique du type SCR.
11. Procédé d'obtention d'une structure filtrante selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des étapes d'extrusion d'une structure crue à partir d'une pâte meuble comprenant le matériau constituant les parois poreuses, par exemple des grains de SiC, de bouchage des canaux sur les faces avant et arrière pour délimiter des canaux d'entrée et de sortie et de cuisson ou de frittage de ladite structure crue pour l'obtention d'un monolithe à parois poreuses, dans lequel on dépose avant l'étape de cuisson ou de frittage sur la face filtrante de la structure crue, c'est à dire la surface des canaux d'entrée, une quantité d'une poudre d'un inhibiteur de la cristallisation dudit matériau par pulvérisation ou saupoudrage et dans laquelle ladite partie amont est ensuite imprégnée par un système catalytique de réduction des NOx ou un système catalytique du type SCR.

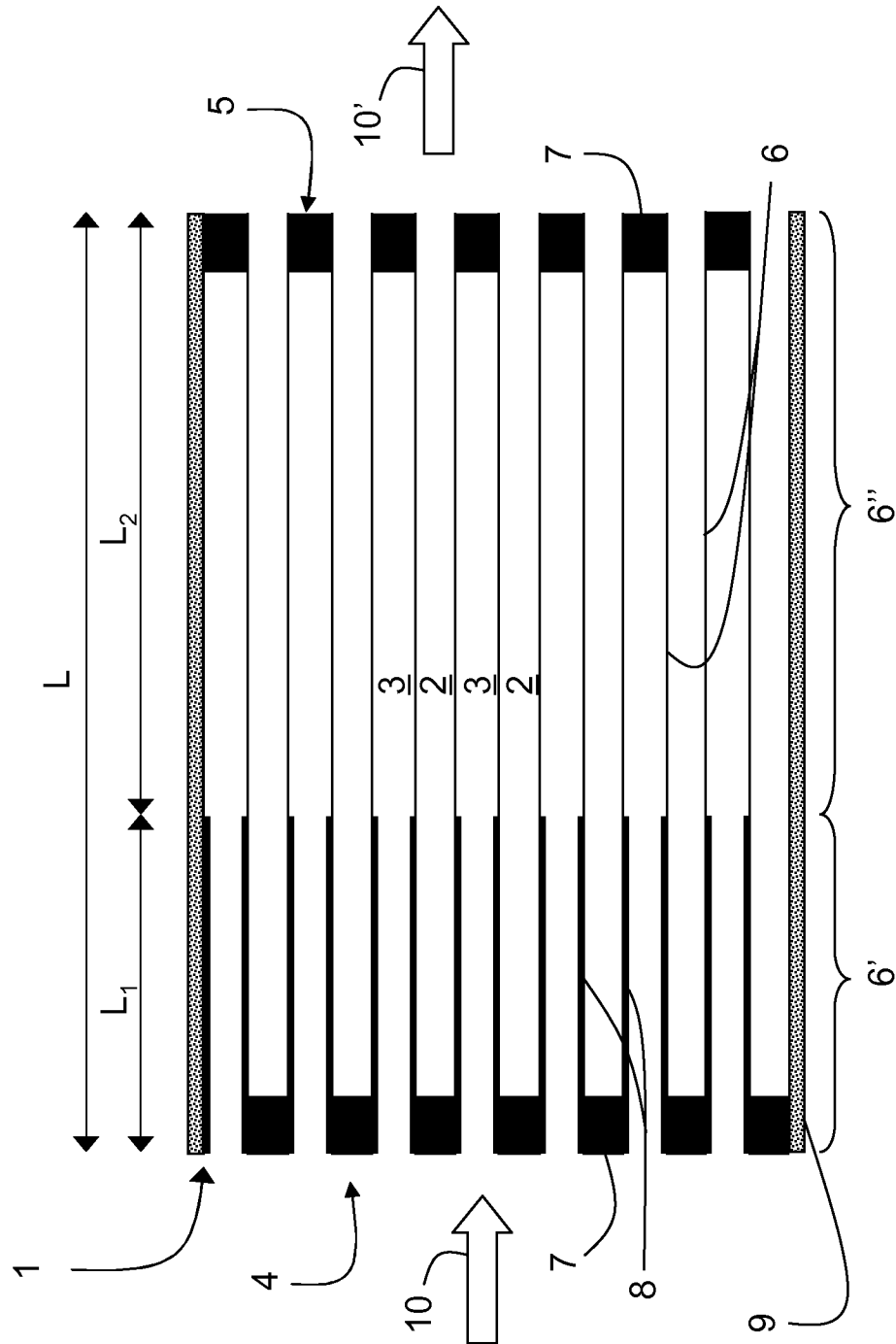


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F01N3/022 F01N3/035 B01D53/94 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F01N B01D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 974 792 A1 (IBIDEN CO LTD [JP]) 1 October 2008 (2008-10-01) paragraphs [0035] - [0036]; figures 3,4 -----	1-11
X	EP 1 371 827 A1 (EBERSPAECHER GMBH CO KG J [DE] EBERSPAECHER J GMBH & CO [DE]) 17 December 2003 (2003-12-17) paragraph [0031] - paragraph [0034]; figure 3 -----	1-11
A	EP 0 220 505 A2 (MAN TECHNOLOGIE GMBH [DE]) 6 May 1987 (1987-05-06) page 10, line 19 - page 10, line 26 -----	6
A	WO 2007/040308 A1 (HEESUNG ENGELHARD CORP [KR]; HAN HYUN-SIK [KR]; BAE JAE-HO [KR]; KIM E) 12 April 2007 (2007-04-12) page 3; figures -----	1-11
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 July 2010		14/07/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Blanc, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/050626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 277 012 A1 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 3 August 1988 (1988-08-03) page 2, line 21 - page 2, line 28; figures -----	1-11
A	WO 01/12320 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BRISLEY ROBERT JAMES [GB]; TWIGG MARTYN VINC) 22 February 2001 (2001-02-22) cited in the application page 9, line 15 - page 9, line 29 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/050626

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1974792	A1	01-10-2008	AT 431187 T WO 2008126332 A1 US 2008241013 A1	15-05-2009 23-10-2008 02-10-2008
EP 1371827	A1	17-12-2003	DE 10226108 A1	08-01-2004
EP 0220505	A2	06-05-1987	DE 3538107 A1 JP 62103410 A	30-04-1987 13-05-1987
WO 2007040308	A1	12-04-2007	EP 1931451 A1 US 2009255237 A1	18-06-2008 15-10-2009
EP 0277012	A1	03-08-1988	CA 1314496 C DE 3861470 D1 JP 1839196 C JP 5050323 B JP 63185425 A US 4857089 A	16-03-1993 14-02-1991 25-04-1994 28-07-1993 01-08-1988 15-08-1989
WO 0112320	A1	22-02-2001	AT 295226 T DE 60020070 D1 DE 60020070 T2 EP 1133355 A1 JP 2005500147 T US 6753294 B1	15-05-2005 16-06-2005 19-01-2006 19-09-2001 06-01-2005 22-06-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050626

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F01N3/022 F01N3/035 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) F01N B01D		
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, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 974 792 A1 (IBIDEN CO LTD [JP]) 1 octobre 2008 (2008-10-01) alinéas [0035] - [0036]; figures 3,4 -----	1-11
X	EP 1 371 827 A1 (EBERSPAECHER GMBH CO KG J [DE] EBERSPAECHER J GMBH & CO [DE]) 17 décembre 2003 (2003-12-17) alinéa [0031] - alinéa [0034]; figure 3 -----	1-11
A	EP 0 220 505 A2 (MAN TECHNOLOGIE GMBH [DE]) 6 mai 1987 (1987-05-06) page 10, ligne 19 - page 10, ligne 26 -----	6
A	WO 2007/040308 A1 (HEESUNG ENGELHARD CORP [KR]; HAN HYUN-SIK [KR]; BAE JAE-HO [KR]; KIM E) 12 avril 2007 (2007-04-12) page 3; figures -----	1-11
----- -/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *G* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 juillet 2010		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/07/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Blanc, Sébastien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050626

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	EP 0 277 012 A1 (NGK INSULATORS LTD [JP]) 3 août 1988 (1988-08-03) page 2, ligne 21 - page 2, ligne 28; figures	1-11
A	WO 01/12320 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BRISLEY ROBERT JAMES [GB]; TWIGG MARTYN VINC) 22 février 2001 (2001-02-22) cité dans la demande page 9, ligne 15 - page 9, ligne 29	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/050626

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1974792	A1	01-10-2008	AT 431187 T	15-05-2009
			WO 2008126332 A1	23-10-2008
			US 2008241013 A1	02-10-2008
EP 1371827	A1	17-12-2003	DE 10226108 A1	08-01-2004
EP 0220505	A2	06-05-1987	DE 3538107 A1	30-04-1987
			JP 62103410 A	13-05-1987
WO 2007040308	A1	12-04-2007	EP 1931451 A1	18-06-2008
			US 2009255237 A1	15-10-2009
EP 0277012	A1	03-08-1988	CA 1314496 C	16-03-1993
			DE 3861470 D1	14-02-1991
			JP 1839196 C	25-04-1994
			JP 5050323 B	28-07-1993
			JP 63185425 A	01-08-1988
			US 4857089 A	15-08-1989
WO 0112320	A1	22-02-2001	AT 295226 T	15-05-2005
			DE 60020070 D1	16-06-2005
			DE 60020070 T2	19-01-2006
			EP 1133355 A1	19-09-2001
			JP 2005500147 T	06-01-2005
			US 6753294 B1	22-06-2004