

(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  
17 octobre 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/081083 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **B01J 35/04**, F01N 3/28, B01J 19/24
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/01191
- (22) Date de dépôt international : 5 avril 2002 (05.04.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 01/04760 5 avril 2001 (05.04.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (71) Déposant et Inventeur : **DULLIEN, Francis, A., L.** [US/CA]; RR#1, Dumbo, Ontario N0J 1G0 (CA).
- (72) Inventeur: **DIAB, Edmond** (décédé).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **DURAND, Daniel** [FR/FR]; 18, rue Michelet, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).
- (74) Représentant commun : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : JP, US.

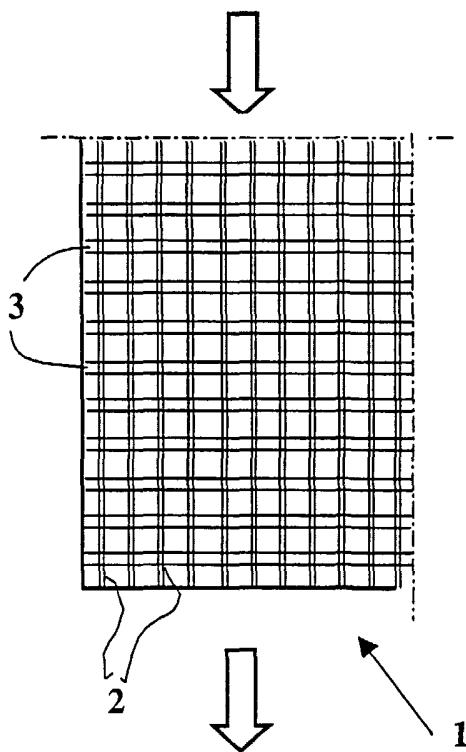
[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CATALYST SUPPORT WITH INTERSECTING CHANNEL NETWORK, CATALYSIS REACTOR COMPRISING SAME AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : SUPPORT DE CATALYSEUR AVEC DES RESEAUX DE CANAUX SCANTS, REACTEUR DE CATALYSE COMPRENNANT UN TEL SUPPORT ET PROCEDE POUR REALISER UN TEL SUPPORT DE CATALYSEUR

(57) Abstract: The invention concerns a catalyst support comprising a monolithic body (1) with a first network of channels (2). The invention is characterised in that the support comprises at least an additional network of channels (3) in an arrangement whereby the channels (2, 3) of the networks intersect one another.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un support de catalyseur comprenant un corps monolithique (1) avec un réseau initial de canaux (2). Selon l'invention, le support comprend au moins un réseau additionnel de canaux (3) avec une disposition selon laquelle les canaux (2, 3) des réseaux soient sécants entre eux.



WO 02/081083 A1



(84) **États désignés (régional)** : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

5

**SUPPORT DE CATALYSEUR AVEC DES RESEAUX DE CANAUX SECANTS, REACTEUR DE CATALYSE COMPRENANT UN TEL SUPPORT ET PROCEDE POUR REALISER UN TEL SUPPORT DE CATALYSEUR**

La présente invention se rapporte à un support de catalyseur de type monolithique avec des réseaux de canaux sécants ainsi qu'à un catalyseur 15 comprenant un tel support et au procédé permettant d'obtenir un tel support de catalyseur.

Elle concerne plus particulièrement des supports mis en œuvre dans des réactions catalytiques et assurant, par leurs caractéristiques de structures, 20 des régimes particuliers pour l'hydrodynamique des écoulements des fluides bénéfiques à l'activité catalytique de la transformation des réactifs gazeux et/ou liquides qui les traversent.

Comme il est connu en épuration catalytique de gaz d'échappement, tels que 25 ceux rejetés par des centrales thermiques ou des moteurs à combustion interne, notamment de véhicules automobiles, les phases catalytiques mises en œuvre sont généralement déposées sur des supports monolithiques en matériaux céramiques ou métalliques.

30 Ces supports sont généralement réalisés par extrusion de céramique ou par enroulement de feuillards métalliques ondulés ou par la superposition de

tôles métalliques de manière à obtenir un corps monolithique avec un seul réseau de canaux monodimensionnels et monodirectionnels.

Le fluide à traiter va ainsi parcourir les canaux présents dans ce support et  
5 les constituants de ce fluide vont réagir au contact des phases catalytiques  
présentes dans ces canaux.

De tels supports présentent certes de nombreux avantages mais peuvent  
encore être améliorés.

10

En effet, les performances réactionnelles des catalyseurs préparés sur de  
tels supports ne sont pas toujours suffisantes car le temps de contact des  
réactifs avec la phase catalytique n'est pas suffisant pour obtenir, à la fin du  
traitement, un fluide « propre ».

15

La présente invention se propose de remédier aux inconvénients ci-dessus  
mentionnés en disposant d'un support de catalyseur qui permette, de part  
ces effets particuliers sur l'hydrodynamique de l'écoulement du fluide, de  
conférer à la réaction catalytique à laquelle il participe, un surcroît d'activité  
20 pour la transformation des réactifs.

Ainsi, selon l'invention, un support de catalyseur comprenant un corps  
monolithique avec un réseau initial de canaux est caractérisé en ce qu'il  
comprend au moins un réseau additionnel de canaux avec une disposition  
25 selon laquelle les canaux des réseaux soient sécants entre eux.

Selon une autre caractéristique, la section des canaux du réseau initial est  
différente de celle des canaux du réseau additionnel.

De manière avantageuse, la densité des canaux du réseau initial est différente de celle des canaux du réseau additionnel.

Préférentiellement, les axes directionnels d'au moins deux réseaux de 5 canaux sécants font un angle entre eux compris entre 10 et 170 degrés.

Avantageusement, le rapport entre les sections ouvertes des canaux appartenant respectivement à au moins deux réseaux sécants est compris entre 1 et 10000.

10

De plus, le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un premier réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un deuxième réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.

15

Conformément à une autre caractéristique, les canaux d'au moins un réseau ont une structure continue et rectiligne.

Par ailleurs,  
20

le support de catalyseur comporte une structure monolithique constituée par un matériau céramique.

En variante, ce support de catalyseur comporte une structure monolithique constituée par un matériau métallique.

25

Dans d'autres variantes, le support de catalyseur comporte une structure monolithique constituée par un matériau composite et/ou synthétique.

Cette structure monolithique a une structure de type nid d'abeille, de mousse ou de fibres.

30

Dans un premier mode de réalisation, un tel support de catalyseur est utilisé pour un catalyseur pour l'épuration de gaz d'échappement ou pour un catalyseur pour des réactions catalytiques entre deux fluides.

- 5 Selon la présente invention, un procédé pour réaliser un support de catalyseur comprenant un corps monolithique est caractérisé en ce que :
- on réalise un corps monolithique avec un réseau initial de canaux ;
  - on imprègne la matière constitutive du corps monolithique d'au moins un catalyseur ;
- 10 - on forme, dans le même corps, au moins un réseau additionnel de canaux de façon telle que les canaux des réseaux soient sécants entre eux.

En variante, on forme simultanément le réseau initial et au moins un réseau additionnel de canaux.

15

Dans une autre variante, on imprègne de catalyseur la matière constitutive du corps monolithe avant la réalisation dudit corps.

20

La présente invention sera mieux comprise à lecture de la description qui va suivre en se référant aux dessins annexés, donnés à titre d'exemple et sur lesquels :

25

- la figure 1 est une vue en perspective d'un support de catalyseur selon la technique antérieure ;
  - la figure 2 est une vue schématique en coupe partielle selon le plan AA de la figure 1 ;
  - la figure 3 est une vue schématique en coupe partielle montrant un support de catalyseur selon l'invention ;
  - la figure 4 est une vue schématique en coupe partielle montrant une autre disposition du support de catalyseur selon la présente invention.
- 30

En se référant aux figures 1 et 2, le support de catalyseur de la technique antérieure comprend un corps monolithique 1, ici à titre d'exemple de forme parallélépipédique, comprenant un réseau de canaux 2 monodirectionnels et 5 répartis de façon régulière et homogène.

Ces canaux ont la même section ouverte transversale S1 et traverse de part en part le corps monolithique 1 selon un trajet sensiblement rectiligne en étant issus d'une face du corps monolithique pour aboutir sur la face .10 opposée de ce corps.

Ce monolithe peut être réalisé avec différents matériaux tels que matériau céramique, métallique, composite ou synthétique sous forme de structure « nid d'abeille », de mousse, de fibres tissées ou de fibres enchevêtrées 15 (feutre).

Les monolithes les plus usuels et certainement les moins onéreux à fabriquer sont ceux en céramique dont les composants essentiels peuvent être de l'alumine, des alumino-silicates éventuellement dopés par de la zircone 20 (cordiérite, mullite, mullite-zircone, ...). Des matériaux, plus délicats à mettre en œuvre et de coût plus élevé sont les carbures et nitrures de silicium.

Des monolithes en céramique peuvent avoir une structure en « nid d'abeille », c'est à dire qu'ils comportent un réseau homogène de canaux 25 rectilignes unidirectionnels. Ces monolithes, réalisés par une technique d'extrusion, et généralement mis en œuvre comme support de catalyseur pour la dépollution des gaz d'échappement automobiles peuvent être traversés par une dizaine à une centaine de canaux par centimètre carré (100 à 600 cpsi) de section plus ou moins large (de l'ordre de 0,5 à 1,5 mm 30 de coté si les canaux sont de forme carrée).

Pour des applications en dépollution de rejets de centrale thermique, cette même structure de monolithe est mise en œuvre avec des matériaux généralement différents, des sections de canaux plus larges (de l'ordre du 5 cm<sup>2</sup>) et une densité de canaux plus restreinte.

Des mousses réalisées avec ce même type de matériau céramique, ou avec des nitrures ou des carbures de silicium peuvent également être mise en œuvre ainsi que des mousses en matériaux synthétiques ou composites.

10

De même, des structures fibrillaires de ces matériaux, sous la forme de fibres enchevêtrées (type feutre) ou de fibres tissées peuvent également être choisies, pour obtenir après mise en forme des supports monolithiques.

15 Dans ces cas le réseau initial de canaux sera constitué par les pores de la mousse ou les cellules de la structure fibrillaire et les canaux ne seront plus unidirectionnels ni continus et leur taille sera généralement plus restreinte.

Des supports métalliques peuvent également être utilisés et des monolithes 20 industriels disposant d'un réseau de canaux sont mis en œuvre, en particulier pour des applications de support catalytique pour l'épuration des gaz d'échappement automobiles.

Les matériaux généralement utilisés sont des aciers spéciaux de type 25 « Fecralloy », ou des aciers aluminiés ou aluminisés. Ces aciers renferment, soit dans leur composition soit en surface du matériau, de l'aluminium qui, après traitement spécial, révèle en surface une micro-couche d'alumine qui protège le support, dans des conditions sévères d'utilisation (température, environnement oxydant et corrosif), d'une détérioration mécanique, 30 structurale ou physico-chimique, trop rapide.

Ces matériaux utilisés sous forme de feuillards (tôles de quelques dizaines de microns d'épaisseur) ou sous formes de fibres peuvent conduire à la réalisation de monolithes ayant, lors de leur conception, un réseau de canaux. Les feuillards préalablement ondulés peuvent être roulés pour réaliser des monolithes à structure en nid d'abeille. Ces feuillards ondulés, après découpe, peuvent également être empilés pour réaliser des monolithes où les canaux d'un même réseau communiquent entre eux. Des fibres de quelques centimètres de longueur et de quelques dizaines de millimètres de largeur peuvent également être produites à partir de ces matériaux. Par compression et soudure entre elles de ces fibres, des monolithes peuvent être produits.

En général, il est souhaitable de déposer sur le support développant une très faible surface spécifique (peu différente de la surface géométrique), un enduit de grande surface spécifique (environ 50 à 200 m<sup>2</sup>/g), généralement appelé wash-coat. Ce dépôt est réalisé en une ou plusieurs étapes de telle manière que le support soit uniformément recouvert par cet enduit. Une technique consiste à immerger le support dans une suspension du produit à mettre en œuvre, puis à éliminer par soufflage l'excès de matière qui bouche les canaux, et enfin à fixer cet enduit sur le matériau du support par une ou plusieurs opérations de séchage-calcination.

Les éléments actifs du catalyseur sont généralement des métaux de transitions (Cu, Co, Ni, Fe, Mo, Mn, ...) ou des métaux précieux ou nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag,...). Ils sont habituellement introduits sous forme d'une solution de leurs sels solubles (nitrates, chlorures, acétates, ...). Cette opération peut se faire après l'étape d'enduction selon des techniques connues de l'homme de l'art, telles que les imprégnations à sec ou en excès, par vaporisation de solution sur et dans le monolithe enduit, soit par échange

ionique. Ces éléments actifs peuvent être également déposés sur les matériaux constituant l'enduit (wash-coat) avant l'étape d'enduction.

A partir de ce support de la technique antérieure, la demanderesse a  
5 effectué une série de tests selon les étapes ci-dessous.

- On dispose d'un corps monolithique en céramique de dimension 10x10x10 cm avec un réseau de canaux 2 dont la densité est de 66 canaux par cm<sup>2</sup> (soit 400 cpsi) et la section ouverte S1 pour chacun d'eux d'environ  
10 1 mm<sup>2</sup> ;
- Ce support est revêtu dans sa totalité, y compris dans les canaux 2, par un enduit (wash-coat) d'alumine à raison de 100 g par litre de substrat ;
- Il est ensuite imprégné par un catalyseur à base de solution de sel de platine de telle manière que la teneur en platine soit de 0,5 % en poids par  
15 rapport à l'ensemble monolithe et enduit ;
- Ce support de catalyseur est chargé dans un réacteur catalytique en s'assurant de la parfaite étanchéité du système ;
- La montée en température du réacteur est programmée au régulateur à raison  
20 de 5°C /min ;
- Dans le réacteur circule, selon les flèches indiquées sur les figures, un gaz avec de l'air chargé à 2 g/Nm<sup>3</sup> de xylènes avec un débit de 20 m<sup>3</sup>/h.

Un analyseur équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est placé en  
25 sortie de réacteur et permet de suivre en continu l'évolution de la concentration en hydrocarbure (analyse du carbone total en équivalent méthane) après réaction catalytique et de déterminer ainsi le taux de conversion des xylènes.

30 Les résultats de ces tests ont été les suivants :

Lors de la montée en température dans le réacteur, on constate que la température, pour laquelle 50% des xylènes sont oxydés (température de light off = TLO), est de 240°C en sortie de réacteur et que la conversion

- 5 maximale des xylènes plafonne à 94% pour une température de 285°C.

On se reporte maintenant à la figure 3 qui montre un support de catalyseur selon l'invention.

- 10 Ce support comprend un corps monolithique 1 avec un réseau de canaux 2, dénommé dans la suite de la description réseau initial de canaux, qui a les mêmes caractéristiques que celles décrites en relation avec les figures 1 et 2.

- 15 Selon l'invention, le corps 1 comprend au moins un réseau additionnel de canaux 3 dont les canaux sont sécants avec les canaux du réseau initial et de manière préférentielle, sécants au moins deux à deux.

- 20 Avantageusement, les canaux 3 ont une section ouverte transversale S2 ainsi qu'une densité différente de celles des canaux du réseau initial.

Préférentiellement, le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.

25

Contrairement au réseau initial de canaux 2, les canaux 3 d'au moins un réseau additionnel peuvent avoir une distribution et une répartition non homogène ainsi qu'une direction non rectiligne.

Afin d'obtenir un support de catalyseur performant, le rapport des sections ouvertes des canaux de plus grande section par celles des canaux de plus petite section est compris entre 1 et 10000, de préférence entre 1 et 5000 et de manière préférée entre 1 et 1000 et le rapport entre le nombre de canaux

- 5 2 appartenant au réseau initial et le nombre de canaux 3 appartenant à un réseau additionnel, sécant avec le réseau initial, est compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500 et de manière préférée entre 1 et 100.

Chacun des réseaux de canaux a une orientation différente dans l'espace et

- 10 les axes directionnels de chacun de ces réseaux, sécants entre eux au moins deux par deux, sont orientés de telle manière que les angles définis entre chacun d'eux soient compris entre 10 et 170 degrés, de préférence entre 30 et 150 degrés et de manière préférée entre 60 et 120 degrés.

- 15 A partir des produits de la technique antérieure et mentionnés ci-dessus (supports monolithiques céramiques ou métalliques, à structure nid d'abeille, ou de mousse ou de fibres), il sera donc très facile de créer un réseau additionnel de canaux.

- 20 En général, ce réseau additionnel disposera d'une densité de canaux plus faible dont les sections d'ouverture seront plus larges.

- Cependant, si le monolithe initial dispose d'un réseau initial de gros canaux, le réseau additionnel pourra être conçu avec des canaux de plus petite  
25 section ouverte.

De manière préférentielle, le nombre de canaux de plus petite section sera supérieur à celui des canaux de section supérieure.

De préférence, les canaux appartenant au réseau initial de canaux sécants sont répartis de façon régulière et homogène sur une face du support monolithique et ont la même section ouverte et traversent de part en part le monolithe selon un trajet de préférence rectiligne.

5

Par contre, pour le ou les réseaux additionnels, qui peuvent avoir été créés lors de la fabrication du support, les distributions géométriques de l'ouverture des canaux leur appartenant ainsi que l'homogénéité de leur répartition sur une section du support et leur profil rectiligne peuvent être imparfaites.

10

Ce réseau additionnel pourra être réalisé aisément, soit avant, soit après le dépôt de la phase catalytique, par des techniques usuelles de perçage (mécanique, électromécanique, laser), mais d'autres techniques peuvent être également mises au point pour créer lors de la mise en forme du monolithe, 15 deux ou plusieurs réseaux de canaux répondant aux spécifications de l'invention.

Dans un autre mode d'obtention d'un support de catalyseur constitué de fibres, il peut être prévu de revêtir les fibres par la phase catalytique puis de 20 former le corps monolithique avec ses réseaux de canaux.

A partir de ce type de nouveau support de catalyseur, la demanderesse a mené une campagne de tests comparatifs par rapport au support de la technique antérieure mentionné plus haut.

25

Selon un premier test comparatif, un monolithe de la technique antérieure, tel que décrit en relation avec les figures 1 et 2, est modifié par création d'un réseau additionnel de canaux 3 disposé sensiblement perpendiculairement au réseau initial de canaux 2 et composé par 85 canaux de 4 mm de 30 diamètre avec une densité de 0,85 canaux par cm<sup>2</sup> (6 cpsi) et une section

ouverte S2 d'environ 12 mm<sup>2</sup>, répartis uniformément sur toute la section du monolith.

Les quantités d'enduit (wash-coat) et de platine déposées sur ce support  
5 sont identiques à celle du précédent catalyseur.

Comme dans le test sur le support de la technique antérieure, le support de catalyseur est chargé dans le réacteur en respectant le même sens de passage des gaz au travers du monolith, à savoir au travers du réseau  
10 initial de canaux 2. Les mêmes conditions opératoires pour la conduite de l'expérimentation sont appliquées.

Dans ces conditions, une amélioration notable de l'efficacité du catalyseur est observée avec :

- 15 - Abasissement de la température de demi-conversion:TLO=220°C au lieu de 240°C  
- Conversion de 94% des xylènes à 265° au lieu de 285°  
- Conversion totale des xylènes à 335°C
- 20 Il est à noter que, contrairement aux résultats du test sur le support de la technique antérieure, l'oxydation totale des xylènes a été atteinte.

Selon un autre test comparatif, le support de catalyseur ci-dessus est rechargé dans le réacteur, comme cela est montré à la figure 4, de telle  
25 manière que les gaz circulent au travers du réseau additionnel de canaux 3 qui est moins dense mais dont la section ouverte de chaque canal est environ douze fois plus grande.

Les conditions opératoires sont identiques à celles précédemment  
30 mentionnées à savoir un débit de 20 m<sup>3</sup>/h.

Il a pu être constaté que l'efficacité du catalyseur se révèle encore plus importante avec :

- Une température de demi-conversion (TLO) de 210°C au lieu de 5 240°C
  - Un taux de conversion de 94 % pour une température de 225°C au lieu de 285°C
  - Une conversion totale des xylènes pour une température de 260°C
- 10 La différence d'efficacité entre le catalyseur selon la figure 2 et celui de la figure 3 peut s'expliquer par le fait que, dans le cas de la figure 3, les gaz circulent dans un réseau initial de canaux 2 de section de 1 mm<sup>2</sup> qui sont interrompus à intervalles fréquents par des canaux 3 de section de 12 mm<sup>2</sup> dans lesquels a lieu un mélange supplémentaire des gaz avec le xylène
- 15 résiduel, ce qui a pour avantage d'augmenter le taux de conversion

De même, la différence d'efficacité entre le catalyseur de la figure 2 et celui de la figure 4 peut s'analyser par la modification des écoulements hydrodynamiques entre les canaux 2 et 3. Par exemple, si la circulation des 20 gaz est en état turbulent dans les canaux 3 de la figure 4, la circulation dans les canaux 2 du catalyseur de la figure 2 peut être en état laminaire

Dans le catalyseur de la figure 4, les canaux 3, de section ouverte de 12 mm<sup>2</sup>, sont pourvus sur leur périphérie de cavités résultant du réseau initial 25 sécant de canaux 2, ce qui entraîne une rugosité des parois des canaux 3 qui peut, dans certaines conditions, générer une circulation des gaz dans les canaux 3 en état turbulent avec un Nombre de Reynolds inférieur à 2100, compte tenu desdites conditions.

Ainsi selon le tableau récapitulatif ci-après :

|   | Test 1  | Test 2   | Test 3   |
|---|---|--|--|
| <b>Conditions opératoires</b>   |   | Air + 2g/m <sup>3</sup> (xylènes)<br>Débit gaz : 20 m <sup>3</sup> /h – 5 °C/min       |  |
| <b>Support</b>  | Standard avec 66 canaux/cm <sup>2</sup> de 1 mm <sup>2</sup> de section | Standard + 2ème réseau de 0,85 canaux/cm <sup>2</sup> de 12 mm <sup>2</sup> de section | Standard + 2ème réseau de 0,85 canaux/cm <sup>2</sup> de 12 mm <sup>2</sup> de section |
| <b>Sens passage gaz</b>   | Réseau initial  | Réseau initial   | Réseau additionnel   |
| <b>Résultats : températures pour atteindre 50, 94 et 100% de conversion</b> |   |  |  |
| <b>Conversion 50%</b>   | 240°  | 220°   | 210°   |
| <b>Conversion 94 %</b>  | 285°  | 265°   | 225°   |
| <b>Conversion 100 %</b>   | -   | 335°   | 260°   |

5

il a pu être mis en valeur que la création d'un réseau additionnel de canaux sur le support de catalyseur a un effet bénéfique triple :

10

- abaissement notable de la température d'amorçage de la réaction d'oxydation,
- abaissement de la température de conversion maximale du produit et
- augmentation du taux de conversion.

15

Une autre étude comparative a été effectuée par la demanderesse sur la base de catalyseurs de gaz d'échappement pour moteur Diesel.

Pour cela, la demanderesse a utilisé deux catalyseurs d'oxydation Diesel du commerce, préparés sur des supports céramique à structure nid d'abeille

imprégnés de catalyseurs avec d'une densité de 48 canaux par cm<sup>2</sup> (300 cpsi) et de section ouverte d'environ 1 mm<sup>2</sup>, découpés sous la forme de support cubique de 10x10x10 cm (volume total de 2 l).

- 5 Ces deux cubes sont montés bout à bout dans une ligne d'échappement d'un moteur Diesel de 1900 cm<sup>3</sup> de cylindrée, installé sur un banc moteur avec une disposition des réseaux de canaux de chaque cube dans le prolongement les uns des autres.
- 10 En sortie de catalyseur sont installés des analyseurs CO (par IR) et HC (par FID) pour mesurer en continu les évolutions des teneurs en polluants gazeux.

Ces deux catalyseurs sont testés dans des conditions stabilisées du moteur, 15 à savoir un régime moteur de 1750 t/min, une charge au frein hydraulique correspondant à 30% de la puissance maximale, ce qui conduit à une température des gaz en entrée de catalyseur de 240 °C.

Par comparaison à des mesures réalisées sans système catalytique, les taux 20 de conversion des principaux polluants s'établissent pour ces conditions opératoires à :

- CO = 91 %
- HC = 82 %

25 Selon un premier essai comparatif, il a été utilisé deux catalyseurs découpés selon la procédure ci-dessus, mais qui sont en plus percés sensiblement perpendiculairement au réseau initial de canaux par un réseau additionnel de canaux avec une section ouverte de 7 mm<sup>2</sup> et avec une densité d'environ 1,4 canaux par cm<sup>2</sup> (10 cpsi). Ils sont ensuite montés en série dans la ligne

d'échappement en conservant le passage des gaz au travers des canaux du réseau initial.

Dans ces conditions les performances sont les suivantes :

- 5                  • CO        =        93 %  
                    • HC        =        85 %

Dans un autre essai, les conditions et configurations de l'essai ci-dessus sont répétées mais en modifiant le chargement du catalyseur, à savoir que le gaz 10 passe dans les canaux du réseau additionnel qui, dans le cas considéré, sont de plus grande section et non plus dans le réseau initial du support industriel.

La conservation d'un même régime moteur de 1750 t/min et un couple de 60 15 Nm avec une perte de charge supérieure sur la ligne d'échappement induite par la diminution de la porosité ouverte du réseau additionnel de canaux au travers duquel circulent les gaz, a conduit à une température de sortie des gaz d'échappement sensiblement supérieure à celle de l'essai précédent, soit 250 °C.

20                  Dans ces conditions les taux de conversion se sont établis comme suit :

- CO        =        98 %  
• HC        =        90 %

25 L'essai précédent a été répété mais en ajustant la charge moteur de telle manière que la température se stabilise à 240°C et les taux de conversions sont :

- CO        =        97 %  
• HC        =        88 %

Dans ces essais, les performances catalytiques en oxydation des polluants gazeux (CO et HC) sont également améliorées par la création d'un réseau additionnel de canaux.

- 5 Une autre série d'essais a été réalisée avec un type particulier de catalyseur de dépollution de gaz d'échappement de moteur Diesel, plus communément appelé DeNOx.

Ce catalyseur présente la particularité de piéger les oxydes d'azote (NOx)  
10 lorsque le moteur fonctionne en mélange pauvre et les oxydes d'azotes ainsi adsorbés sont ensuite réduits en azote moléculaire lors des injections intermittentes de carburant.

De manière préférentielle, la phase catalytique mise en œuvre est composé  
15 de métaux précieux et est déposée sur une alumine dopée au baryum (environ 15 % en poids) qui sert à la fois de support aux métaux précieux et de masse adsorbante pour les oxydes d'azote.

Le premier essai est conduit en utilisant deux monolithes en céramique avec  
20 une structure en nid d'abeille ayant les dimensions de ceux décrits ci-dessus en relation avec les catalyseurs d'oxydation Diesel du commerce et sur lesquels est déposée la phase catalytique adsorbante à raison de 150 g d'enduit (wash-coat) par litre de support en céramique.

25 L'ensemble des deux monolithes disposés en série est installé sur une ligne d'échappement d'un moteur Diesel pour lequel on règle les conditions de fonctionnement de telle manière que la température des gaz d'échappement qui passe dans le catalyseur soit de 300 °C et leur vitesse spatiale (VVH) soit de 50000h<sup>-1</sup>.

Dans ces conditions d'essais, il a pu être constaté que la quantité d'oxydes d'azote piégée sur la masse adsorbante correspond à 9 % de la masse théoriquement adsorbable sur le support avant que n'apparaissent des émissions d'oxydes d'azote en sortie de la masse catalytique adsorbante.

5

Le même essai est répété mais en utilisant des corps monolithiques selon l'invention c'est à dire avec un réseau additionnel de canaux.

Ce réseau additionnel de canaux est sensiblement perpendiculaire au réseau initial et comporte environ 1,5 canaux par  $\text{cm}^2$  avec une section ouverte de 7  $\text{mm}^2$ .

On a pu obtenir comme résultat que la quantité d'oxydes d'azote piégée sur la masse adsorbante correspond à 15 % de la masse théoriquement adsorbable sur le support avant que n'apparaissent des émissions d'oxydes d'azote en sortie de la masse catalytique.

Ainsi, grâce à l'invention, la quantité d'oxydes d'azote piégée est augmentée de plus de 60%.

20

Une ultime série de tests est conduite avec un catalyseur de type 3 voies monté sur la ligne d'échappement d'un véhicule équipé d'un moteur à essence dont la richesse est régulée à la valeur stœchiométrique (richesse 1).

25 Ce véhicule est monté sur un banc à rouleau et le test normalisé européen de pollution (dénommé NMVEG) lui est appliqué, ce test correspondant à un fonctionnement en zone urbaine.

Durant ce test, le paramètre suivi a été le temps nécessaire à l'allumage du catalyseur, c'est à dire le temps qui s'écoule entre la mise en route du 30 moteur (avec une température du catalyseur pour laquelle le taux de

conversion des polluants est nul) et le démarrage de l'activité catalytique (avec une température dite TLO « Température de Light Off » pour laquelle plus de 50 % des polluants sont convertis).

5 Comme dans les exemples précédents, la même quantité de phase catalytique a été déposée soit sur des supports en céramique de la technique antérieure avec un réseau initial de canaux de 66 canaux par cm<sup>2</sup>, soit sur des supports selon l'invention qui comporte, en plus, un réseau additionnel de canaux disposés sensiblement perpendiculairement au réseau initial et qui comprend environ 1,4 canaux par cm<sup>2</sup> avec une section ouverte de 7 mm<sup>2</sup>.

10 Les deux supports ont été testés dans les mêmes conditions et il a pu être constaté que le temps pour atteindre la température dite TLO était de 165 secondes pour le support de la technique antérieure et de 115 secondes pour le support selon l'invention.

15 Ainsi, la présence sur un support de type monolithe d'au moins deux réseaux de canaux qui présentent les caractéristiques suivantes :

20 • tailles des canaux différentes dans chaque réseau,  
• réseaux de canaux sécants

25 conduit à améliorer les performances réactionnelles d'un système (performances catalytiques dans les exemples ci-dessus), en modifiant l'hydrodynamique des écoulements des fluides au travers du support de l'invention.

30 La présente invention n'est pas limitée aux exemples décrits en relation avec des réactions catalytiques pour un fluide résultant de la combustion dans un moteur à combustion interne, tel que les gaz d'échappement mais englobe toutes variantes.

Elle peut notamment s'appliquer à des catalyseurs pour des réactions catalytiques permettant la catalyse d'un fluide sous une phase gazeuse ou liquide comme généralement utilisé dans le domaine du traitement du  
5 pétrole.

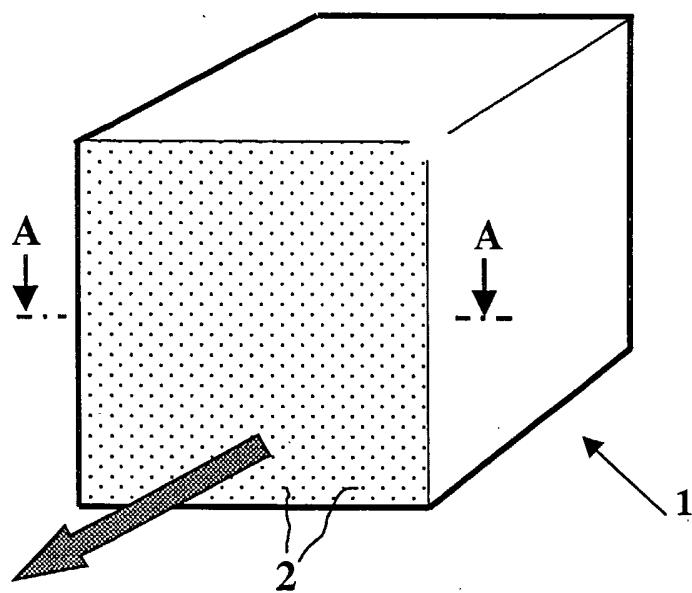
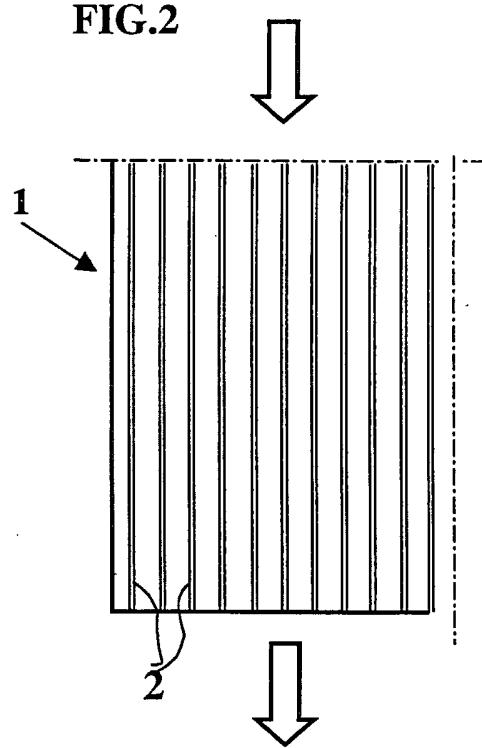
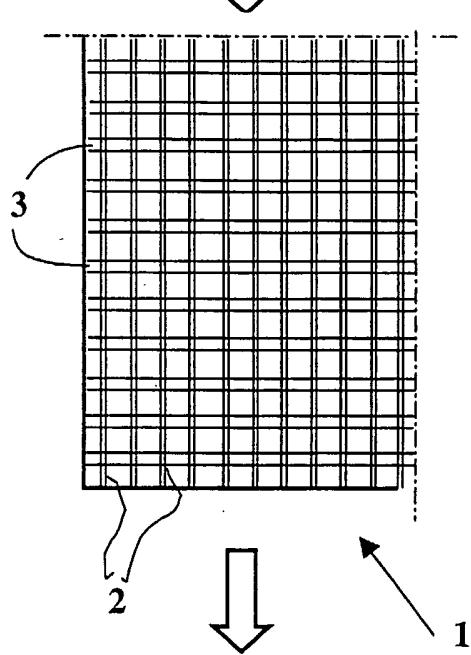
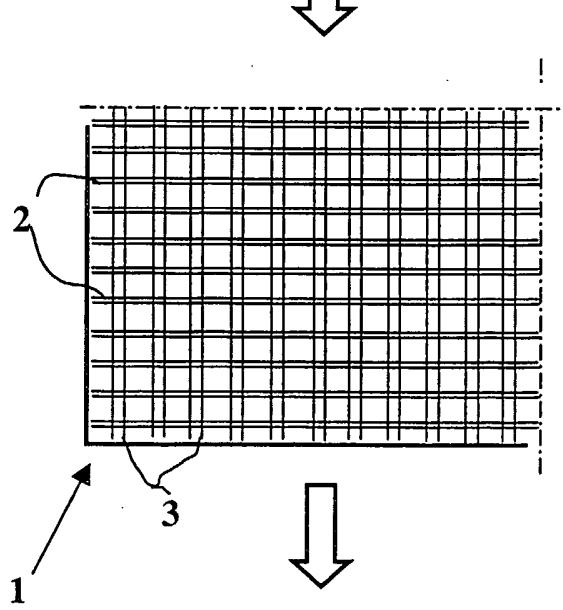
**REVENDICATIONS**

- 1) Support de catalyseur comprenant un corps monolithique (1) avec un réseau initial de canaux (2), caractérisé en ce qu'il comprend au moins un réseau additionnel de canaux (3) avec une disposition selon laquelle les canaux (2, 3) des réseaux soient sécants entre eux.  
5
- 2) Support de catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la section des canaux (2) du réseau initial est différente de celle des canaux (3) du réseau additionnel.  
10
- 3) Support de catalyseur selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la densité des canaux (2) du réseau initial est différente de celle des canaux (3) du réseau additionnel.  
15
- 4) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les axes directionnels d'au moins deux réseaux de canaux sécants font un angle entre eux compris entre 10 et 170 degrés.
- 20 5) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport entre les sections ouvertes des canaux appartenant respectivement à au moins deux réseaux sécants est compris entre 1 et 10000.
- 25 6) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport entre le nombre de canaux de faible section appartenant à un premier réseau et le nombre de canaux de section plus large appartenant à au moins un deuxième réseau sécant est compris entre 0,001 et 1000.  
30

- 7) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les canaux (2, 3) d'au moins un réseau ont une structure continue et rectiligne.
- 5    8) Support de catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau céramique.
- 10    9) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau métallique.
- 15    10) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau composite.
- 11) Support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique constituée par un matériau synthétique.
- 20    12) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique ayant des structures de type nid d'abeille.
- 25    13) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique se présentant sous forme de mousse.

- 14) Support de catalyseur selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une structure monolithique se présentant sous forme de fibres.
- 5    15) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques gaz/gaz.
- 10    16) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques liquide/liquide.
- 15    17) Réacteur de catalyse comprenant un support monolithique portant au moins un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un support de catalyseur selon l'une des revendications 1 à 14 pour des réactions catalytiques liquide/gaz
- 20    18) Réacteur de catalyse selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il s'applique à des réactions catalytiques pour un fluide résultant de la combustion dans un moteur à combustion interne.
- 25    19) Procédé pour réaliser un support de catalyseur comprenant un corps monolithique, caractérisé en ce que :
- on réalise un corps monolithique avec un réseau initial de canaux ;
  - on imprègne la matière constitutive du corps monolithique d'au moins un catalyseur ;
  - on forme, dans le même corps, au moins un réseau additionnel de canaux de façon telle que les canaux des réseaux soient sécants entre eux.
- 30

- 20) Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on forme simultanément le réseau initial et au moins un réseau additionnel de canaux.
- 5    21) Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on imprègne de catalyseur la matière constitutive du corps monolithé avant la réalisation dudit corps.

**FIG.1****FIG.2****FIG.3****FIG.4**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|                      |
|----------------------|
| Int'l Application No |
| PCT/FR 02/01191      |

|                                     |
|-------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER |
| IPC 7 B01J35/04 F01N3/28 B01J19/24  |

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)

IPC 7 B01J F01N

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.       |
|------------|---|-----------------------------|
| X          | WO 97 27385 A (DULLIEN FRANCIS A L ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR))<br>31 July 1997 (1997-07-31)<br>the whole document<br>--- | 1-10,12,<br>15,18,<br>19,21 |
| X          | DE 198 35 246 A (SIEMENS AG)<br>17 February 2000 (2000-02-17)<br>the whole document<br>---                                  | 1-10,12,<br>15,18,21        |
| X          | EP 0 315 047 A (BASF AG)<br>10 May 1989 (1989-05-10)<br><br>the whole document<br>---                                       | 1-10,12,<br>15,18,<br>19,21 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2002

Date of mailing of the international search report

22/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In  
ional Application No  
F., FR 02/01191

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.      |
|------------|--|----------------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 05,<br>31 May 1996 (1996-05-31)<br>& JP 08 019742 A (BABCOCK HITACHI KK),<br>23 January 1996 (1996-01-23)<br>abstract<br>----- | 1-8,12,<br>15,18,<br>19,21 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/01191

| Patent document cited in search report |   | Publication date |  | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|---|------------------|--|--|--|
| WO 9727385                             | A | 31-07-1997       | CA<br>DE<br>DE<br>DK<br>EP<br>ES<br>WO<br>JP<br>PT<br>US | 2214504 A1<br>69708216 D1<br>69708216 T2<br>817905 T3<br>0817905 A1<br>2167703 T3<br>9727385 A1<br>11502916 T<br>817905 T<br>6029440 A | 31-07-1997<br>20-12-2001<br>16-05-2002<br>11-03-2002<br>14-01-1998<br>16-05-2002<br>31-07-1997<br>09-03-1999<br>29-04-2002<br>29-02-2000 |
| DE 19835246                            | A | 17-02-2000       | DE   | 19835246 A1  | 17-02-2000   |
| EP 0315047                             | A | 10-05-1989       | DE<br>DE<br>EP   | 3737248 A1<br>3863165 D1<br>0315047 A2   | 18-05-1989<br>11-07-1991<br>10-05-1989   |
| JP 08019742                            | A | 23-01-1996       | NONE   |  |  |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/FR 02/01191

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01J35/04 F01N3/28 B01J19/24

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)  
CIB 7 B01J F01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

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 97 27385 A (DULLIEN FRANCIS A L ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR))<br>31 juillet 1997 (1997-07-31)<br>1e document en entier<br>--- | 1-10,12,<br>15,18,<br>19,21   |
| X         | DE 198 35 246 A (SIEMENS AG)<br>17 février 2000 (2000-02-17)<br>1e document en entier<br>---                                      | 1-10,12,<br>15,18,21          |
| X         | EP 0 315 047 A (BASF AG)<br>10 mai 1989 (1989-05-10)<br>1e document en entier<br>---  | 1-10,12,<br>15,18,<br>19,21   |

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/08/2002

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, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

|   |                      |
|---|----------------------|
| D | de Internationale No |
| I | /FR 02/01191         |

## 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         | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1996, no. 05,<br>31 mai 1996 (1996-05-31)<br>& JP 08 019742 A (BABCOCK HITACHI KK),<br>23 janvier 1996 (1996-01-23)<br>abrégé<br>----- | 1-8, 12,<br>15, 18,<br>19, 21 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C e Internationale No  
I .., FR 02/01191

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |             | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|---|-------------|------------------------|
| WO 9727385                                      | A | 31-07-1997             | CA                                      | 2214504 A1  | 31-07-1997             |
|   |   |                        | DE                                      | 69708216 D1 | 20-12-2001             |
|   |   |                        | DE                                      | 69708216 T2 | 16-05-2002             |
|   |   |                        | DK                                      | 817905 T3   | 11-03-2002             |
|   |   |                        | EP                                      | 0817905 A1  | 14-01-1998             |
|   |   |                        | ES                                      | 2167703 T3  | 16-05-2002             |
|   |   |                        | WO                                      | 9727385 A1  | 31-07-1997             |
|   |   |                        | JP                                      | 11502916 T  | 09-03-1999             |
|   |   |                        | PT                                      | 817905 T    | 29-04-2002             |
|   |   |                        | US                                      | 6029440 A   | 29-02-2000             |
| DE 19835246                                     | A | 17-02-2000             | DE                                      | 19835246 A1 | 17-02-2000             |
| EP 0315047                                      | A | 10-05-1989             | DE                                      | 3737248 A1  | 18-05-1989             |
|   |   |                        | DE                                      | 3863165 D1  | 11-07-1991             |
|   |   |                        | EP                                      | 0315047 A2  | 10-05-1989             |
| JP 08019742                                     | A | 23-01-1996             | AUCUN                                   |             |                        |