Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2366741 C 2008/11/18

(11)(21) 2 366 741

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/02/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/08/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/11/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/08/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/000367
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2000/048715
(30) Priorité/Priority: 1999/02/18 (FR99/01999)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 53/86* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
DELAHAY, GERARD, FR;
MAUVEZIN, MATHIAS, FR;
COQ, BERNARD, FR;
NEVEU, BERNARD (DECEDE), FR

(73) Propriétaire/Owner:
GPN, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR ABATTRE SIMULTANEMENT LES OXYDES NITRIQUES ET LE PROTOXYDE D'AZOTE DANS LES GAZ QUI EN CONTIENNENT

(54) Title: METHOD FOR SIMULTANEOUSLY ABATING NITRIC OXIDES AND NITROUS OXIDES IN GASES CONTAINING THEM

(57) Abrégé/Abstract:
On peut épurer des gaz industriels avant leur rejet à l'atmosphère de leurs oxydes d'azote N_2O et NO_x par réaction avec l'ammoniac en les faisant circuler à des températures de 200-600 °C sur un catalyseur à base de zéolithe bêta chargée de fer. Le procédé s'applique notamment au traitement des gaz de queue des ateliers de production d'acide nitride.

CA 02366741 2001-08-17

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :
B01D 53/86

A1

(11) Numéro de publication internationale: **WO 00/48715**

(43) Date de publication internationale: 24 août 2000 (24.08.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00367

(22) Date de dépôt international: 15 février 2000 (15.02.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/01999 18 février 1999 (18.02.99) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: GRANDE–PAROISSE S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F–92800 Puteaux (FR).

(71) Déposant *(US seulement)*: NEVEU, Geneviève (représentante légale de l'inventeur décédé) [FR/FR]; Résidence Défense 2000, 23, rue Louis Pouey, F–92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur: NEVEU, Bernard (décédé).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: DELAHAY, Gérard [FR/FR]; 414, rue de l'Aiguelongue, F–34090 Montpellier (FR). MAUVEZIN, Mathias [FR/FR]; 204, rue Emile Littré, F–34000 Montpellier (FR). COQ, Bernard [FR/FR]; 98, rue du Bosc, F–34980 Montpellier (FR).

(74) Mandataire: OHRESSER, François; ELF Atochem S.A., 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F–92091 Paris La Défense (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR SIMULTANEOUSLY ABATING NITRIC OXIDES AND NITROUS OXIDES IN GASES CONTAINING THEM

(54) Titre: PROCEDE POUR ABATTRE SIMULTANEMENT LES OXYDES NITRIQUES ET LE PROTOXYDE D'AZOTE DANS LES GAZ QUI EN CONTIENNENT

(57) Abstract

The invention concerns a method for purifying flue gases before they are released into the atmosphere of their nitrogen oxides N_2O and NO_x by reaction with ammonia by causing them to circulate at temperatures between 200 and 600 °C on a catalyst based on beta–zeolite loaded with iron. The invention is particularly useful for treating tail gases from factories producing nitric acid.

(57) Abrégé

On peut épurer des gaz industriels avant leur rejet à l'atmosphère de leurs oxydes d'azote N_2O et NO_x par réaction avec l'ammoniac en les faisant circuler à des températures de 200–600 °C sur un catalyseur à base de zéolithe bêta chargée de fer. Le procédé s'applique notamment au traitement des gaz de queue des ateliers de production d'acide nitride.

PROCEDE POUR ABATTRE SIMULTANEMENT LES OXYDES NITRIQUES ET LE PROTOXYDE D'AZOTE DANS LES GAZ QUI EN CONTIENNENT

La présente invention appartient au domaine de la protection de l'environnement. Elle concerne l'épuration des gaz industriels avant leur rejet à l'atmosphère. Plus précisément, elle a trait au traitement des gaz de queue des effluents gazeux issus des ateliers de fabrication de l'acide nitrique qui contiennent usuellement, outre de l'oxygène à raison de 1,5 à 5 %, de 0,5 % à 5 % d'eau, de 50 à 6000 ppmv d'oxydes nitriques et de 500 à 1500 ppmv de N_2O, et dont la température est généralement inférieure à 400°C.

Les oxydes nitriques NO_x, qui comprennent NO et NO_2, sont des gaz polluants, principalement en raison de leur action corrosive. Ils sont pour une large part à l'origine des pluies acides. Dans la synthèse de l'acide nitrique, ce sont ces gaz que l'on produit par oxydation de l'ammoniac par l'oxygène sur platine à haute température. Ils sont retenus dans les tours d'absorption pour y être transformés en acide nitrique. Il en échappe dans les gaz de queue, d'où l'on sait les éliminer à un niveau convenable par réduction catalytique par l'ammoniac : c'est le procédé dit SCR (mis pour selective catalytic reduction), qui est mis en oeuvre grâce à des catalyseurs zéolithiques. Un brevet européen (EP-B-0393917, Engelhard Corporation) révèle que la zéolithe bêta associée au fer comme promoteur, est un catalyseur efficace pour la réduction sélective des NO_x par l'ammoniac; il ne fait aucune référence au protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux, de formule N_2O, est également produit lors de l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène de l'air à haute température, et il s'en produit aussi lors de la destruction SCR des oxydes nitriques. Pendant longtemps, on ne s'était guère préoccupé de l'éliminer avant rejet à l'atmosphère jusqu'à ce qu'on ait pris conscience que c'était un gaz à fort effet de serre. Le brevet japonais JP 08057262 (Babcock Hitachi) préconise l'utilisation de la bêta-fer pour abattre le protoxyde d'azote par réduction par l'ammoniac. L'inventeur ne fait pas référence aux oxydes NO_x.

L'utilisation d'une série de pots catalytiques sur une même installation pour réduire successivement la teneur des gaz en NO_x et N_2O est une solution industriellement peu satisfaisante. On a donc recherché un catalyseur unique qui opèrerait simultanément la destruction des NO_x et du N_2O par l'ammoniac, et dans les mêmes conditions de fonctionnement, en particulier à température inférieure à 400°C, et qui au surplus ait une stabilité hydrothermique suffisante à 600°C pour résister aux pointes de température auxquelles il peut être soumis dans certaines circonstances de son utilisation. Une catalyse SCR qui en une seule opération permettrait d'abattre en même temps tous les oxydes d'azote, le protoxyde comme les oxydes acides, constituerait un progrès technique hautement apprécié. L'idée est donc venue aux inventeurs de rechercher si la bêta-fer ne serait pas le catalyseur idéal pour un tel

traitement, malgré le préjugé bien ancré selon lequel les catalyseurs SCR ammoniac ont justement tendance à fabriquer du protoxyde d'azote.

On a alors découvert que l'on pouvait détruire à la fois N_2O et NO_x dans les gaz qui en contiennent ainsi que de l'oxygène par réduction catalytique sélective par l'ammoniac sur zéolithe bêta contenant du fer (ci-après FeBEA). Les réactions possibles de l'ammoniac et des oxydes d'azotes sont multiples.

Pour la réaction NO/NH_3, on a probablement :

$$2NO + 2\,NH_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow 2N_2 + 3\,H_2O$$

Pour NO_2/NH_3, on aurait :

$$6\,NO_2 + 8\,NH_3 \rightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O$$

Pour N_2O/NH_3, on a détecté par résonance magnétique nucléaire $^{15}NH_3$ que se déroulaient les deux réactions :

$$(1)\ N_2O + 2/3\,NH_3 \rightarrow 4/3\,N_2 + H_2O$$

$$(2)\ N_2O + NH_3 + 3/4\,O_2 \rightarrow 3/2\,N_2 + 3/2\,H_2O,$$

Il s'agit donc d'un système à stoechiométrie complexe, mais on peut avancer que les conditions optimales de fonctionnement de l'invention se trouvent quand l'ammoniac est présent dans un rapport de 0,7 et 1,4 par rapport aux oxydes d'azote. Les conversions du N_2O et des NO_x sont alors totales. La fuite d'ammoniac est inexistante, ce qui est conforme à la propriété connue des zéolithes-fer d'être d'excellents catalyseurs d'oxydation de NH_3 en N_2, pour autant que l'oxygène soit présent en quantité suffisante. Les valeurs 0,7 et 1,4 ne sont toutefois pas des bornes absolues. On a simplement voulu dire que dans des cas limites raisonnables, par exemple un mélange gazeux ne contenant comme oxyde d'azote que du NO, le rapport NH_3/oxydes d'azote bien qu'égal à 1 en théorie pour une stoechiométrie idéale de conversion, s'observe souvent avec la valeur 0,7 ; qu'en ce qui concerne la borne supérieure, la réaction la plus gourmande en NH_3 est la réduction du NO_2, et que pour un mélange qui ne contiendrait que NH_3 et NO_2, le rapport serait de 8/6. Pour des rapports NH3/oxydes d'azote élevés (supérieurs à 1,4), l'élimination des oxydes d'azote reste tout aussi effective et l'ammoniac est également consommé mais en pure perte. Des rapports stoechiométriques supérieurs à 1,4 sont sans intérêt industriel. Dans le cas d'un mélange classique de gaz de sortie d'atelier de production d'acide nitrique, le rapport NH3 / oxydes d'azote est situé aux alentours de 0,9.

La synthèse de la zéolithe bêta (BEA) a été décrite en 1967 par Wadlinger R.L. et al. (R.L. Wadlinger, G.T. Kerr et E.J. Rosinski, 1967 dans US 3,308,069), et sa structure a été élucidée indépendamment vers 1988 par Newsam J.M. et coll. (Proc. R. Soc. Lond. A 420, 1588) et Higgins J.B. et coll. (Zeolites, 8, 446, 1988). C'est une zéolithe qui résulte de l'intercroissance de deux polytypes distincts mais intimement liés, l'un de symétrie tétragonale (polytype A), l'autre de symétrie monoclinique

(polytype B), tous deux construits à partir de la même unité tertiaire centrosymétrique et possédant des systèmes tridirectionnels de pores formés de cycles à 12 tétraèdres. Les canaux sont ouverts, (0,64 X 0,76nm) et (0,55 X 0,55nm) (voir W.M. Meier et D.H. Olson, Zeolites, 12 (1992) 59-654). C'est avec la faujasite, l'un des systèmes poreux les plus ouverts parmi les zéolithes.

La zéolithe bêta de l'invention est une BEA dont le rapport Si/Al est compris entre 8 et 100, de préférence entre 8 et 20. Elle contient du fer, et sa teneur en fer va de 0,02 % à 8 % (en poids).

Il importe peu, semble-t-il, que le fer soit apporté par imprégnation ou par échange, le solide résultant montrant une efficacité comparable dans la transformation de N_2O en N_2. C'est le fer extérieur aux grains ou présent dans les canaux ou les cages du cristal qui est le fer actif. Le fer qui s'est incorporé dans le réseau lors de la synthèse de la zéolite est en coordination tétraédrique et ne procure aucune activité catalytique. Il est nécessaire qu'il y ait un minimum (0,02 %) de fer non tétraédrique dans le catalyseur pour que s'expriment ses propriétés exploitées dans l'invention. On a borné les teneurs hautes à 8 % de façon quelque peu arbitraire, bien que des teneurs en fer plus élevées ne s'opposent pas au fonctionnement du catalyseur ; elles sont sans véritable intérêt industriel. On préférera des teneurs comprises entre 0,5 et 3 %. Le catalyseur de formule $Fe(79)BEA_e$ de l'exemple la) et de la figure 3a avec une teneur en fer de 1,50 % semble réaliser un valable optimum. On réserve plutôt la technique de l'imprégnation aux FeBEA fortement chargées en fer.

L'échange et l'imprégnation sont des techniques bien connues de l'homme du métier et leur application à la zéolithe bêta ne soulève aucun problème majeur. Pour préparer une zéolite bêta-fer par échange, on introduit le fer, via la solution d'un de ses sels hydrosolubles, soit dans une BEA sous sa forme habituelle, qui est celle d'une BEA partiellement sodique, soit dans une BEA préalablement mise sous forme ammonium par pré-échange par NH_4^+ qu'il est préférable d'effectuer afin d'éliminer les traces de Na et obtenir un catalyseur un peu plus performant en réduction des oxydes d'azote. Ces techniques fournissent des zéolithes en poudre.

Les catalyseurs selon l'invention sont plutôt mis en forme d'agglomérés, une présentation préférée dans la pratique industrielle pour des raisons de minimisation de la perte de charge des gaz à leur traversée du lit de catalyseur. L'agglomération des zéolithes est bien connue de l'homme du métier. On procède par empâtage de la poudre de zéolithe avec un liant généralement fluidifié par l'eau, souvent constitué

d'une argile à la fois suffisamment plastique pour pouvoir former l'aggloméré en billes à l'assiette, en pastilles par moulage ou en filés à la presse à filer, et durcissable par cuisson pour donner une cohésion et une dureté suffisante à l'aggloméré. Les argiles utilisées sont des kaolinites, des attapulgites, des bentonites, de l'halloysite ou des mélanges de ces argiles. On peut aussi utiliser des liants siliceux ou alumineux. En particulier l'agglomération avec des alumines peptisées donne des granulés très résistants, ce mode d'agglomération étant ici possible parce que la BEA n'est pas dégradée par l'acidité du liant.

Après agglomération, les granulés sont activés thermiquement. On entend par là qu'on les soumet à une cuisson réalisée sous air, à une température d'environ 400°C, dont le rôle est à la fois de durcir le liant, de le déshydrater sans le dégrader hydrothermiquement, et dans le cas des BEA échangées à partir d'une forme ammonium, d'éliminer une grande partie des ions ammonium et de mettre la zéolithe sous forme H.

On peut également commencer par agglomérer la BEA partiellement sodique, puis la durcir par calcination, et procéder aux échanges sur l'aggloméré. Après séchage, une seconde calcination permet de mettre la BEA / fer sous forme H si la BEA mise en oeuvre a été prise sous forme ammonium.

L'invention telle que revendiquée vise donc un procédé pour abattre simultanément par réduction par l'ammoniac les oxydes nitriques (NO_X) et le protoxyde d'azote (N_2O) dans des gaz qui en contiennent de 100 à 7000 ppmv, en même temps que de l'oxygène et de l'eau qui consiste

- à amener la teneur en ammoniac de ces gaz à des valeurs $0,7 < X < 1,4$ (X = ammoniac/oxydes d'azote, rapports volumiques), et
- à faire circuler ces gaz à des températures comprises entre 200 et 600°C, sur un catalyseur comprenant une zéolithe bêta-fer, avec un minimum d'au moins 0,02% de fer non tétrahédrique dans ledit catalyseur.

Le procédé de traitement des gaz selon l'invention consiste donc à faire passer les gaz à épurer, dont la plage des concentrations en oxyde d'azotes, N_2O et NO_X confondus, s'étend de 100 à 7000 ppmv, et qui contiennent en outre de 1,5

à 5% d'oxygène et 0,5 à 5% d'eau, (N_2O s'étend de 50 à 5000 ppm et NO de 50 à 2000 ppm), à travers un lit de catalyseur disposé dans un réacteur maintenu à une température comprise entre 200 et 600°C, à des vitesses volumiques horaires (VVH) de préférence de 1000 à 50 000h^{-1}. Le réacteur chargé du lit de catalyseur FeBEA peut être un réacteur à flux axial ou radial. La technologie correspondante ne diffère guère alors de celle du SCR que par remplacement du catalyseur classique par le catalyseur à base BEA-fer.

Le système BEA-fer s'est avéré le meilleur système pour la conversion du protoxyde d'azote, si on le compare à d'autres zéolithes proposées à diverses reprises comme catalyseurs de réduction des oxydes d'azote, comme la mordénite-fer, ou les zéolithes Y-fer.

EXEMPLES

Dans tous les exemples donnés, le taux d'échange (%) en fer a été défini comme suit : 3 fois la teneur molaire en fer divisée par la teneur molaire en aluminium et multipliée par 100. Dans la suite, une écriture telle que Fe(Z)BEA représentera une FeBEA dont le taux d'échange en fer est de Z %.

Exemple 1 : préparation de poudres de FeBEA par échange

La zéolithe BEA utilisée est la poudre CP814E fournie par Zeolyst international (PQ corporation). Son rapport SiO_2/Al_2O_3 est de 25 ; elle contient 0,05 % en poids de

Na_2O. Sa surface spécifique est de 680 m^2/g. Cette zéolithe présente les raies de diffraction X caractéristiques d'une zéolithe BEA, telles que rapportées dans l'appendice II du volume 10 de la revue Zeolites (1990) et dans l'article de J.B. Higgins (Zeolites, vol. 8 (1988) 446-452).

1a) Préparation de la FeBEA par simple échange

On a préparé les solides $FeBEA_e$ suivants (l'indice e pour qualifier l'introduction du fer par un processus d'échange)

$Fe(5)BEA_e$,
$Fe(10)BEA_e$,
$Fe(24)BEA_e$,
$Fe(49)BEA_e$,
$Fe(79)BEA_e$,

en mélangeant 2 g de poudre de zéolithe BEA (PQ CP814E) avec 500 cm^3 d'une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3$ (0,159 g de $Fe(NO_3)_3$), en laissant l'ensemble sous agitation pendant 24 h, puis en séparant la phase solide de la phase liquide par centrifugation ; en lavant alors le solide ainsi préparé avec 200 ml d'eau à pH = 5, en le centrifugeant à nouveau, le séchant à 80°C pendant 12 heures sous air, puis le calcinant à 500°C pendant 24 heures. On obtient une poudre qui se révèle avoir la composition d'une $Fe(49)BEA_a$.

En variant la quantité de solution ferrique, on a obtenu les autres compositions $Fe(5)BEA_e$, $Fe(10)BEA_e$, $Fe(24)BEA_e$, $Fe(79)BEA_e$. Les compositions respectives en sont :

- $Fe(5)BEA_e$, avec en poids Si = 36,4 %, Al = 2,67 %; Na = 0,52 %, Fe = 0,11 % ;
- $Fe(10)BEA_e$, avec en poids Si = 35 %, Al = 2,64 %; Na = 0,39 %, Fe = 0,19 % ;
- $Fe(24)BEA_e$, avec en poids Si = 34,7 %, Al = 2,43 %; Na = 0,57 %, Fe = 0,40 % ;
- $Fe(49)BEA_e$, avec en poids Si = 35,45 %, Al = 2,65 %; Na = 0,75 %, Fe = 0,90 % ;
- $Fe(79)BEA_e$, avec en poids Si = 34,7 %, Al = 2,75 %; Na = 0,50 %, Fe = 1,50 %.

1b) Préparation de poudre de FeBEA avec pré-échange ammonium

On a mélangé 2 g de BEA (PQ CP814E) avec 200 cm^3 d'une solution 2M de NH_4NO_3 et porté l'ensemble à reflux pendant 24 h. La phase solide est ensuite lavée à l'eau permutée et séchée à 80°C pour donner NH_4-BEA_a (l'indice a qualifie le double échange ammonium).

On a mélangé 2 g de cette NH_4-BEA avec 500 cm^3 d'une solution aqueuse de $Fe(NO_3)_3$ (0,159 g de $Fe(NO_3)_3$) et l'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h, après quoi on sépare la phase solide de la phase liquide par centrifugation. Le solide est lavé avec 200 ml d'eau à pH = 5. On centrifuge à nouveau l'ensemble et le solide est d'abord séché à 80°C pendant 12 heures sous air puis calciné à 500°C pendant 24 heures. On obtient une poudre qui se révèle avoir la composition d'une $Fe(49)BEA_a$ avec en poids Si = 35,6 %, Al = 2,8 %, Na = < 0,05 %, Fe = 1 %.

Exemple 2 : préparation de poudre de zéolithes bêta-fer par imprégnation du sel de fer.

On a préparé les solides $FeBEA_i$ suivants (l'indice i pour qualifier l'introduction du fer par un processus d'imprégnation) :

$Fe(51)BEA_i$

$Fe(126)BEA_i$

$Fe(169)BEA_i$

$Fe(330)BEA_i$

par imprégnation de la zéolithe BEA (PQ CP814E) selon le processus opératoire suivant.

On imprègne 2 g de BEA avec 20 ml de trois solutions aqueuses de $Fe(NO_3)_3$ contenant respectivement 0,130; 0,389; 0,519; 1,038 g de $Fe(NO_3)_3$. Le solide est ensuite séché à 80°C puis calciné sous air à 500°C.

On obtient des poudres qui se révèlent à l'analyse avoir la composition de:

- $Fe(51)BEA_i$, avec en poids Si = 33,0 %, Al = 2,85 %; Na = 0,70 %, Fe = 1,00 %
- $Fe(126)BEA_i$, avec en poids Si = 33,5 %, Al = 2,70 %; Na = 0,55 %, Fe = 2,35 %
- $Fe(169)BEA_i$, avec en poids Si = 33,0 %, Al = 2,75 %; Na = 0,50 %, Fe = 3,20 %
- $Fe(330)BEA_i$, avec en poids Si = 32,6 %, Al = 2,60 %; Na = 0,85 %, Fe = 5,25 %.

Exemple 3 : Réduction du N_2O - Efficacité comparée de diverses zéolithes (Fig. 1)

L'efficacité de la $Fe(49)BEA_e$ a été comparée à d'autres zéolithes au fer dont l'introduction du fer a été effectuée par échange selon le processus décrit dans l'exemple 1 sans passer par le pré-échange à l'ammonium (Y-fer, Mordénite-fer, ZSM5-fer). Les exemples qui suivent font référence à des tests catalytiques en température programmée. Les présents profils ont été obtenus dans des conditions variables, mais dont les points communs sont exprimés ici :

- évolution en température de 25 à 550 °C, à raison de 5°C par minute, ou test en palier de température descendante de 550 à 25°C, avec des paliers de 1 heure tous les 10°C.

- la détection et l'analyse des gaz effluents sont effectuées à l'aide d'un analyseur de gaz de type spectromètre de masse quadrupolaire (QMS 200 de Balzers) ;

- la prise d'essai de catalyseur (75 mg) est d'abord activée à 550°C pendant une heure après montée en température à raison de 10°C par minute dans l'air (débit 30 $cm^3. min^{-1}$) ;

- le mélange gazeux à épurer est constitué de 3 % de O_2, 0-2000 ppmv de N_2O, 0-4000 ppmv de NH_3, 0-1000 ppmv de NO, 0-3 % de H_2O, dans l'hélium dont le débit varie pour correspondre à des VVH variant de 10000 h^{-1} à 35000 h^{-1}.

Une conversion de 50 % est atteinte dès 365°C pour la FeBEA tandis que des températures de 430°C, 430°C et 500°C sont nécessaires pour les zéolithes Fe-ZSM5, Fe-MOR et Fe-Y respectivement. Cette figure montre que le profil de conversion de N_2O de la FeBEA est décalé entre 50°C et 140°C vers les basses températures, selon la conversion, par rapport aux autres zéolithes au fer. Ce résultat confirme que la zéolithe bêta au fer est la plus active en élimination de N_2O en présence d'ammoniac.

Exemple 4 : Influence de la teneur en ammoniac sur la réduction du N_2O (Fig. 2a)

L'effet de la concentration en ammoniac a été réalisé en présence de $Fe(49)BEA_e$ en réduction en température programmée de N_2O dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N_2O, 1333 à 3500 ppmv NH_3, 3 % O_2 et une vitesse volumique horaire de 35000 h^{-1}.

En absence d'ammoniac, la zéolithe bêta au fer est peu active en élimination de N_2O. Un rapport en $NH_3/N_2O=0,9$ (1800 ppm NH_3, 2000 ppm N_2O) semble nécessaire pour atteindre des conversions satisfaisantes (>80 %). Une trop forte concentration en ammoniac (ex. 3500 ppm, $NH_3/N_2O=1,75$) rend moins efficace l'activité réductrice de la zéolithe bêta au fer

Exemple 4 bis : Influence de la teneur en ammoniac sur la réduction simultanée de N_20 et N0 (Fig. 2b)

L'effet de la concentration en ammoniac a été réalisé en présence de $Fe(49)BEA_e$ en réduction en température programmée d'un mélange N_2O, NO dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N_2O, 500 ppmv NO, 1333 à 3500 ppmv NH_3, 3 % O_2 et une vitesse volumique horaire de 35000 h^{-1}.

On lit sur la figure 2b1 l'évolution de la teneur en N_2O et sur la figure 2b2 celle de la teneur en NO. En ce qui concerne la conversion de N_2O, on note comme dans le cas de N_2O seul, qu'un rapport NH3/oxydes d'azote (N_2O + NO)=0,8 (2000 ppmv NH_3, 2000 ppmv N_2O, 500 ppmv NO) est nécessaire pour atteindre des conversions satisfaisantes (>80 %). On peut aussi noter que dans des conditions de stoechiométrie inférieure (NH_3/oxydes d'azote < 0,8), l'ammoniac permet de consommer préférentiellement le NO, le N_2O n'étant plus alors détruit que dans les proportions d'ammoniac restant. En ce qui concerne la conversion de NO, un trop fort excès de NH_3 ($NH_3/NO=8$, 4000 ppmv de NH3, 500 ppmv de NO) diminue fortement l'efficacité à réduire NO, mais tout l'excès de NH_3 introduit est transformé en N_2.

Exemple 5 : influence de la teneur en fer de la bêta-fer

L'effet de la teneur en fer de la zéolithe bêta a été analysé par réduction en température programmée de N_2O (Fig. 3a) de NO (Fig. 3b) et d'un mélange N_2O/NO (Fig. 3c) dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N_2O, 2000 ppmv NH_3, 3 % O_2; 2000 ppmv N_2O, 2000 ppmv NH_3, 3 % O_2; 1500 ppmv N_2O, 1000 ppmv NO, 2000 ppmv NH_3, 3 % O_2, 2 % H_2O; et une vitesse volumique horaire de 35000 h^{-1}.

On observe qu'un taux d'échange compris entre 25 et 79 % permet d'obtenir la meilleure activité à plus basse température.

Exemple 6 : influence de la méthode d'introduction du fer (Fig. 4)

La nature du mode d'introduction du fer dans la zéolithe Bêta a été examinée en réduction en température programmée de N_2O dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N_2O, 2000 ppmv NH_3, 3 % O_2 et une vitesse volumique horaire de 10000 h^{-1}.

Quelle que soit la technique d'introduction du fer, on obtient des FeBEA à efficacité comparable dans la transformation de N_2O en N_2.

REVENDICATIONS:

1. Procédé pour abattre simultanément par réduction par l'ammoniac les oxydes nitriques (NO_X) et le protoxyde d'azote (N_2O) dans des gaz qui en contiennent de 100 à 7000 ppmv, en même temps que de l'oxygène et de l'eau qui consiste

- à amener la teneur en ammoniac de ces gaz à des valeurs $0,7 < X < 1,4$ (X = ammoniac/oxydes d'azote, rapports volumiques), et
- à faire circuler ces gaz à des températures comprises entre 200 et 600°C, sur un catalyseur comprenant une zéolithe bêta-fer, avec un minimum d'au moins 0,02% de fer non tétrahédrique dans ledit catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le zéolithe béta-fer est sous forme d'un granulé zéolithe bêta-fer et un liant d'agglomération.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe bêta-fer est une zéolithe bêta de rapport molaire Si/Al compris entre 8 et 100, chargée en fer par imprégnation ou échange, dont la teneur en poids en fer est comprise entre 0,02 et 8%.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ledit rapport Si/Al est compris entre 8 et 20.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel ladite teneur en fer est de 0,5-3%.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les gaz à épurer circulent sur le catalyseur bêta-fer à des vitesses volumiques horaires (VVH) de 1000 à 50 000 h^{-1}.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en volume d'oxygène est comprise entre 1,5 et 5% et la teneur en volume d'eau entre 0,5 et 5%.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les gaz à épurer sont des gaz de queue d'ateliers de production d'acide nitrique.

Fig. 1 : Effet du support pour l'élimination catalytique de N_2O
VVH = 35000 h^{-1} ; 3 % O2, 2000 ppm N_2O, 2000 ppm NH_3; montée de température (5°C /min)

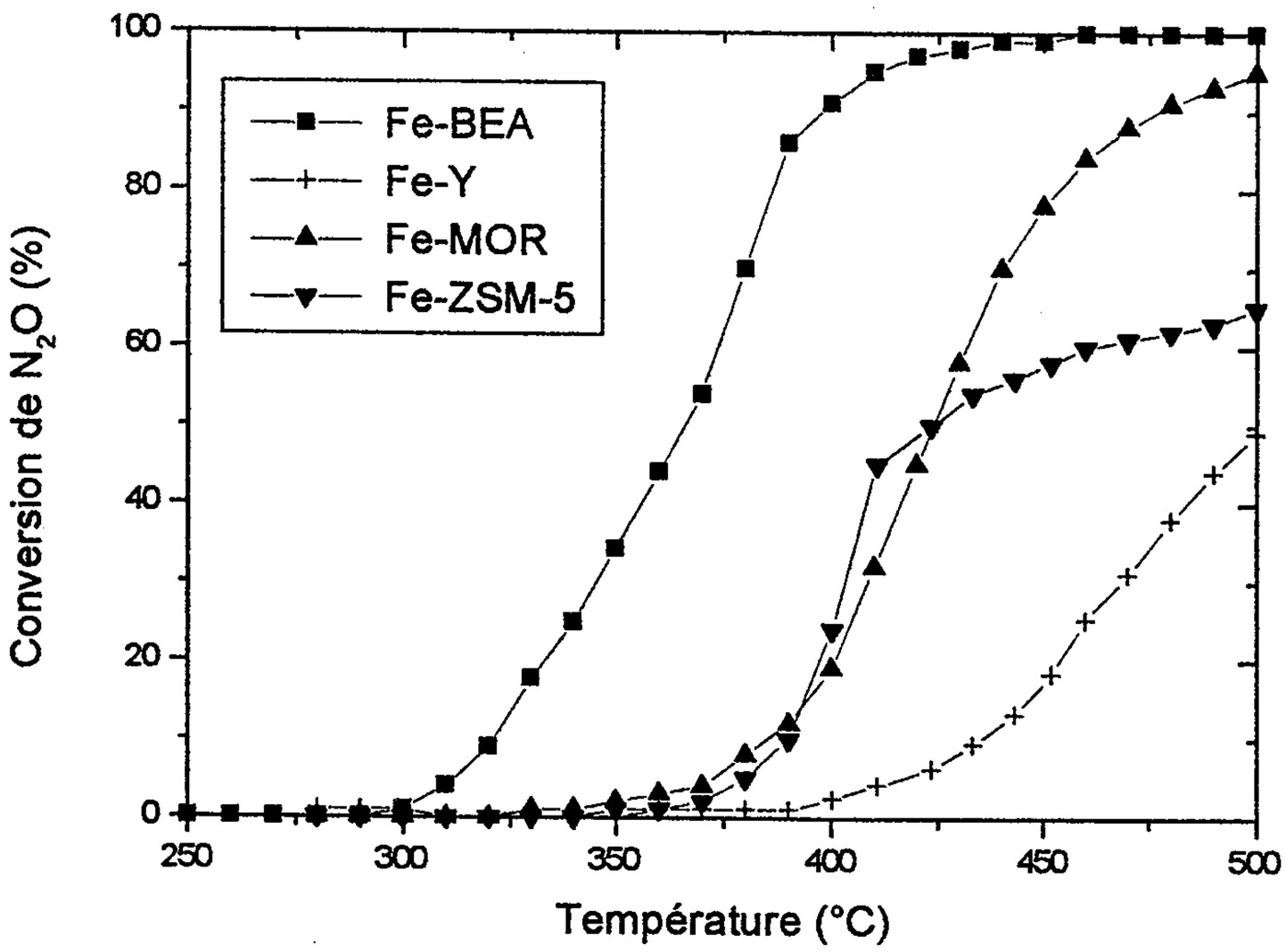


Fig. 2a **: Influence de la présence de NH_3 sur l'élimination catalytique de N_2O en présence de 3 % O_2 ; VVH = 35000 h^{-1}, 3 % O_2, 2000 ppm N_2O, He.**

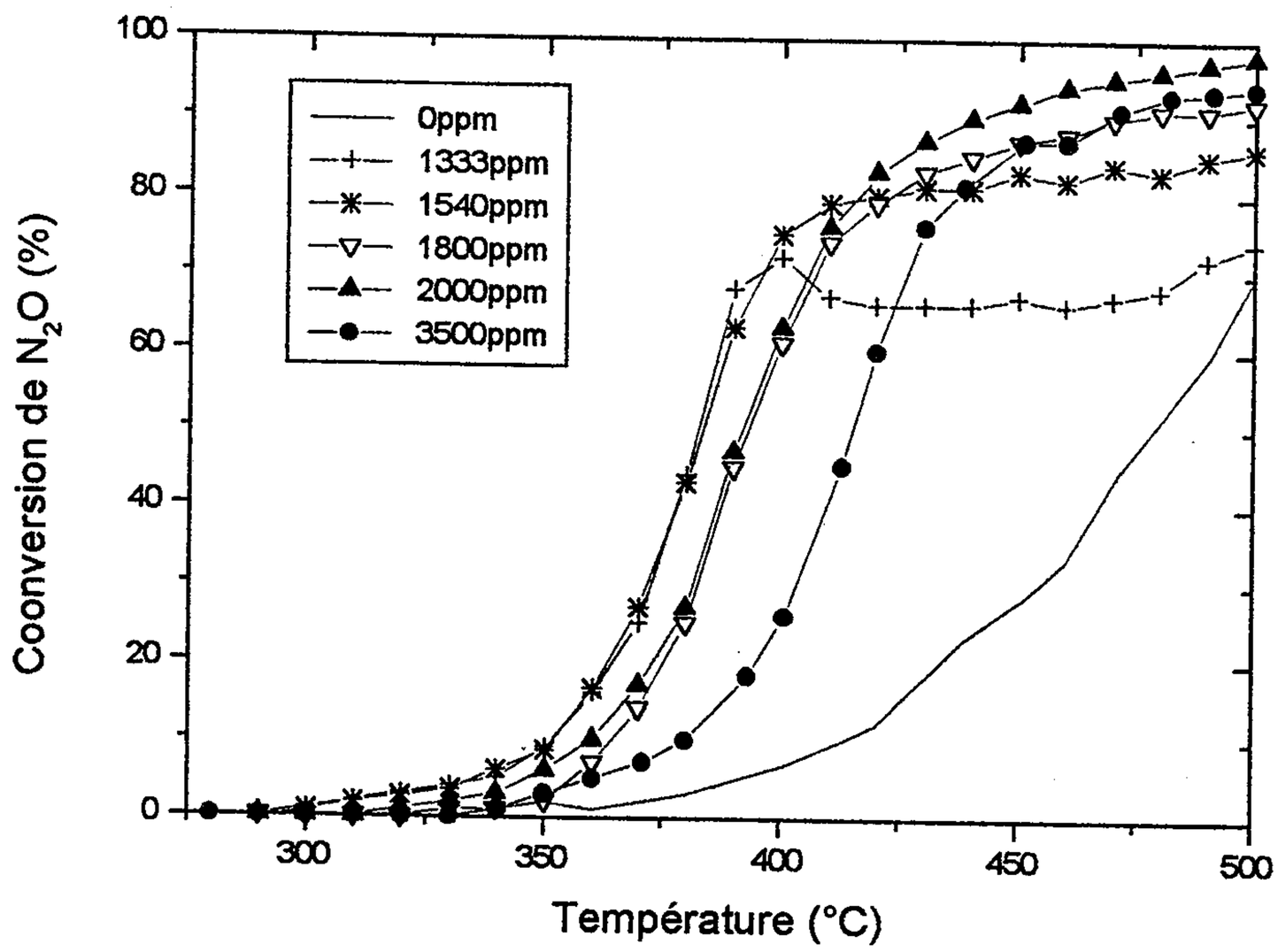


Figure 2b1 **: Influence de la teneur en NH_3 sur la SCR de N_2O + NO : Effet sur la conversion de N_2O ; VVH = 35000 h^{-1}; 3 % O_2, 2000 ppm N_2O, 500 ppm NO, x ppm NH_3, He.**
Catalyseur : Fe(49)BEA_e ; montée de température (5 °C/min)

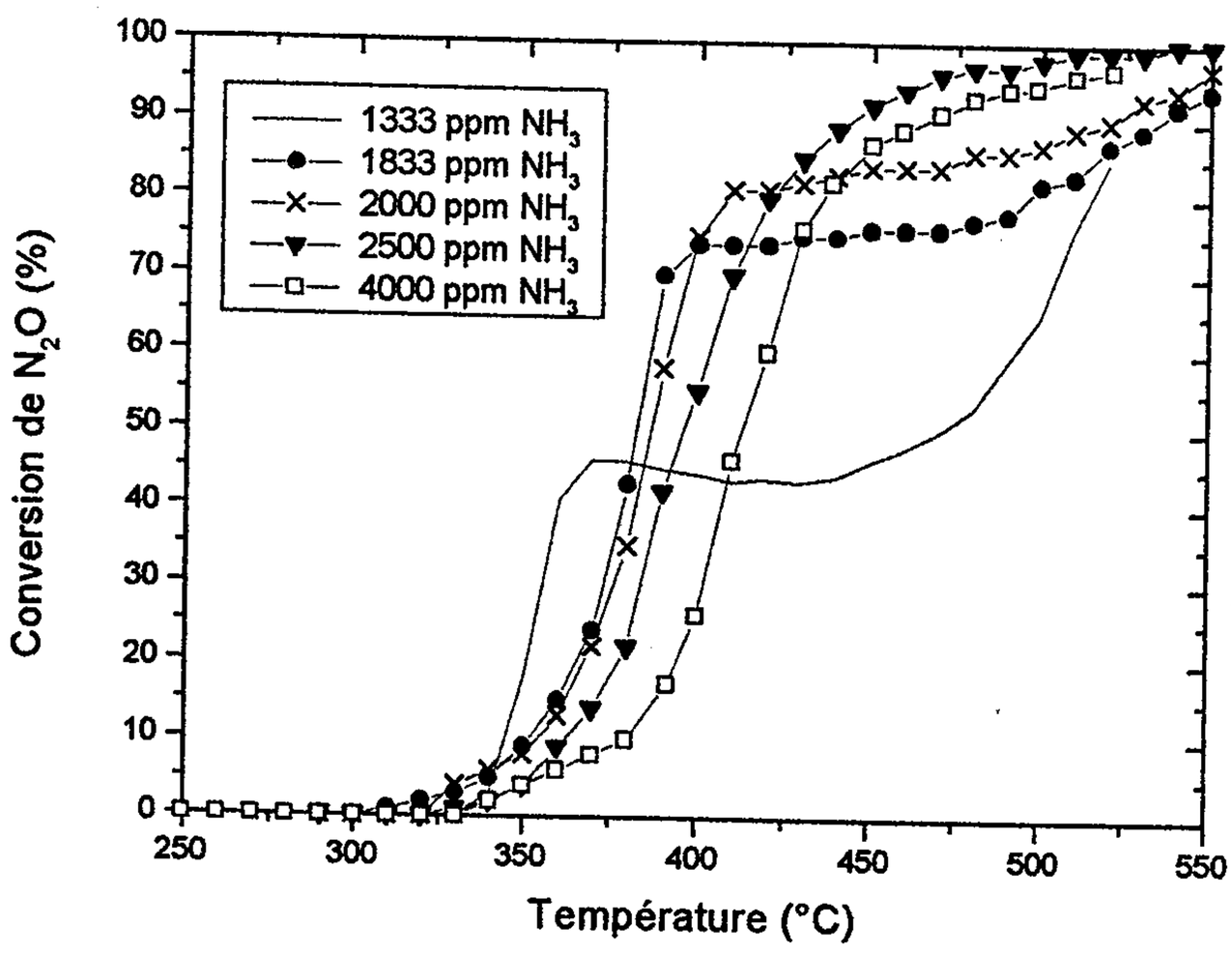


Figure 2b2 **: Influence de la teneur en NH_3 sur la SCR de N_2O + NO : Effet sur la conversion de NO**

VVH = 35000 h^{-1}; 3 % O_2, 2000 ppm N_2O, 500 ppm NO, x ppm NH_3, He

Catalyseur : Fe(49)BEA_e ; montée de température (5 °C/min)

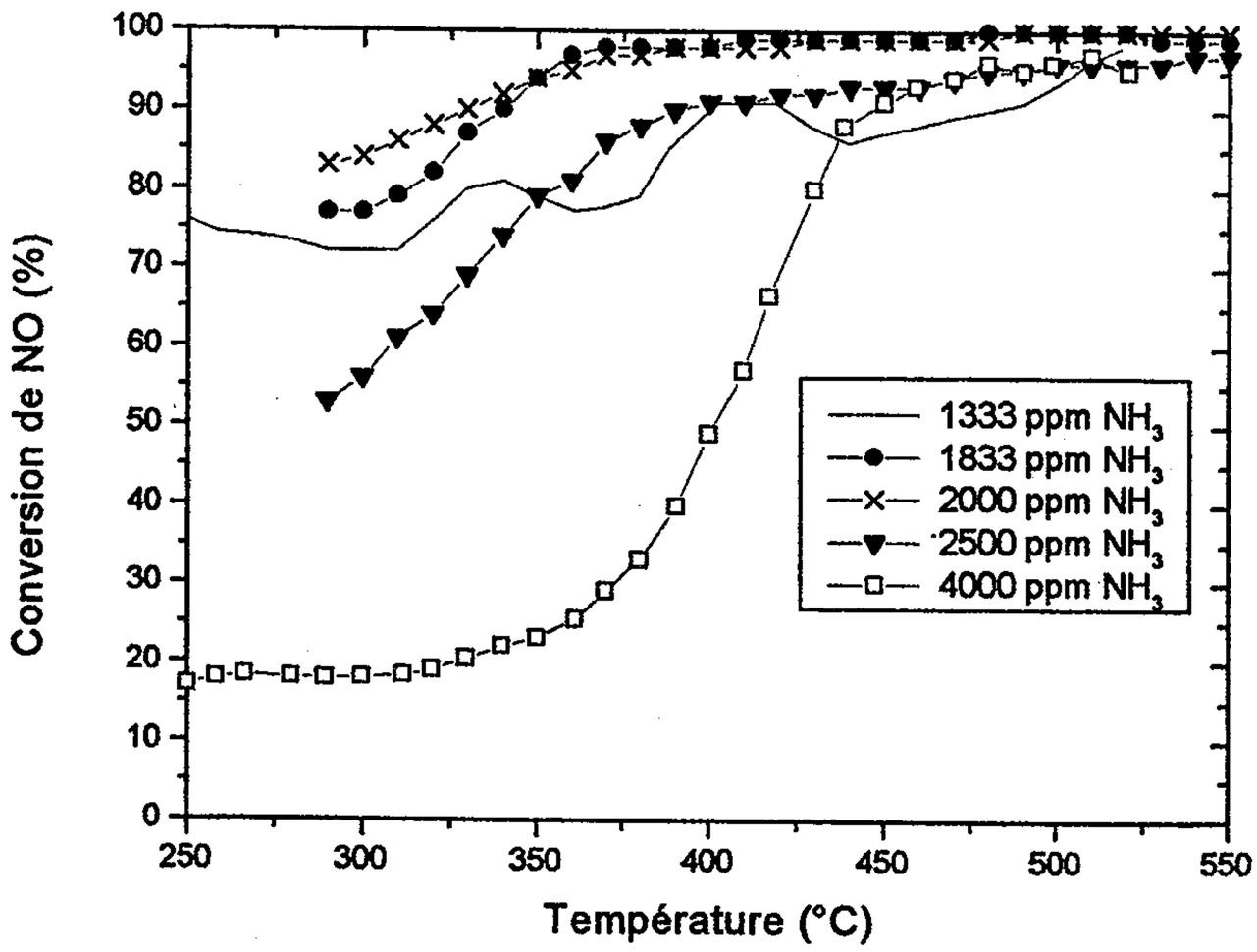


Fig. 3a : SCR de N_2O par NH_3 (2000 ppm / 2000 ppm) en présence de 3 % O_2 VVH = 35000 h^{-1}, catalyseur Fe,H-BEA à différents taux d'échange en fer.

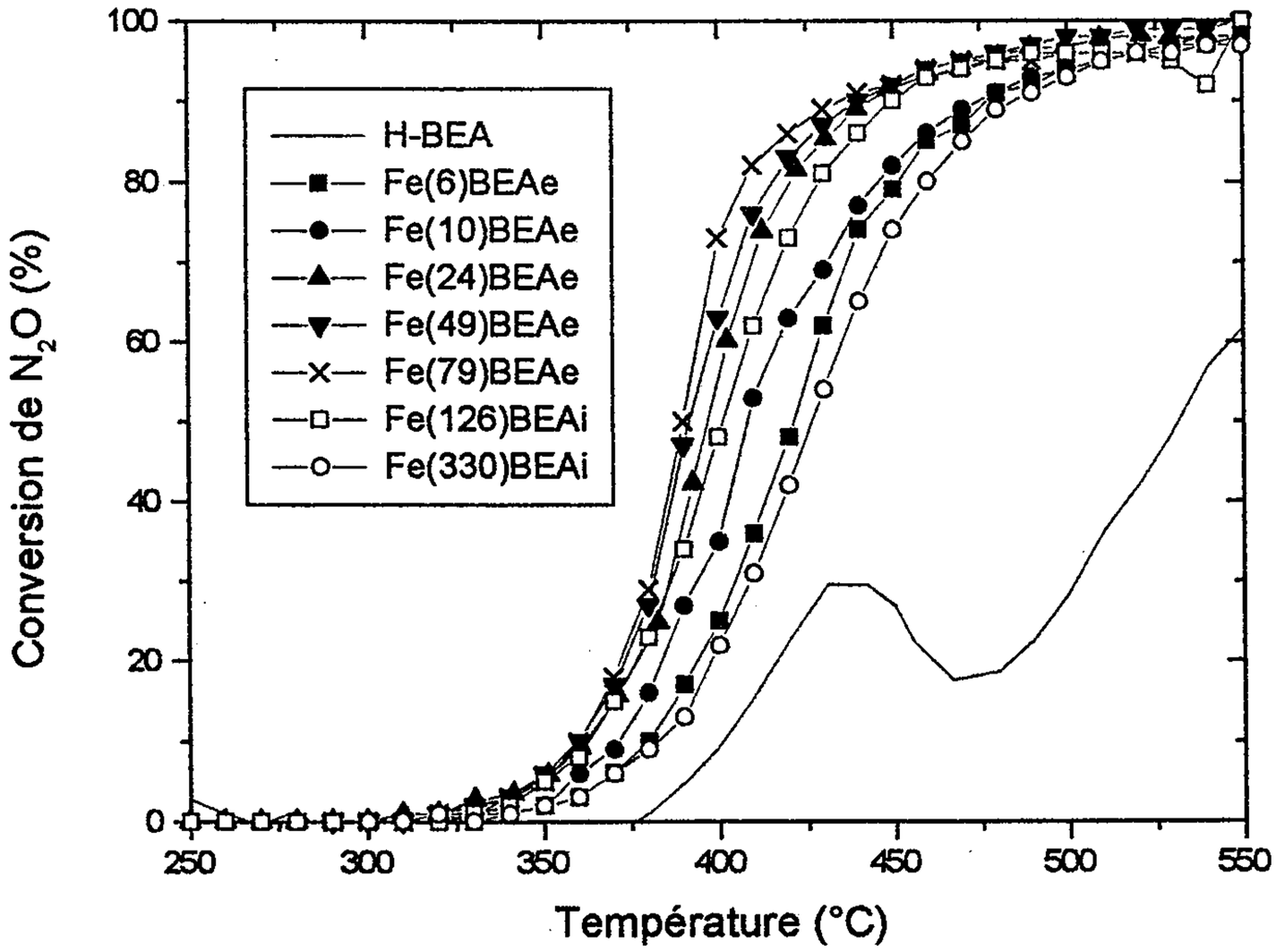


Fig. 3b : Influence de la teneur en fer sur l'élimination catalytique de NO par NH_3 VVH = 10000 h^{-1}, 3 % O_2, 2000 ppm NO, 2000 ppm NH_3, He ; palier de température descendante (1 heure tous les 10°C); Catalyseur : FeBEA à différents taux d'échange.

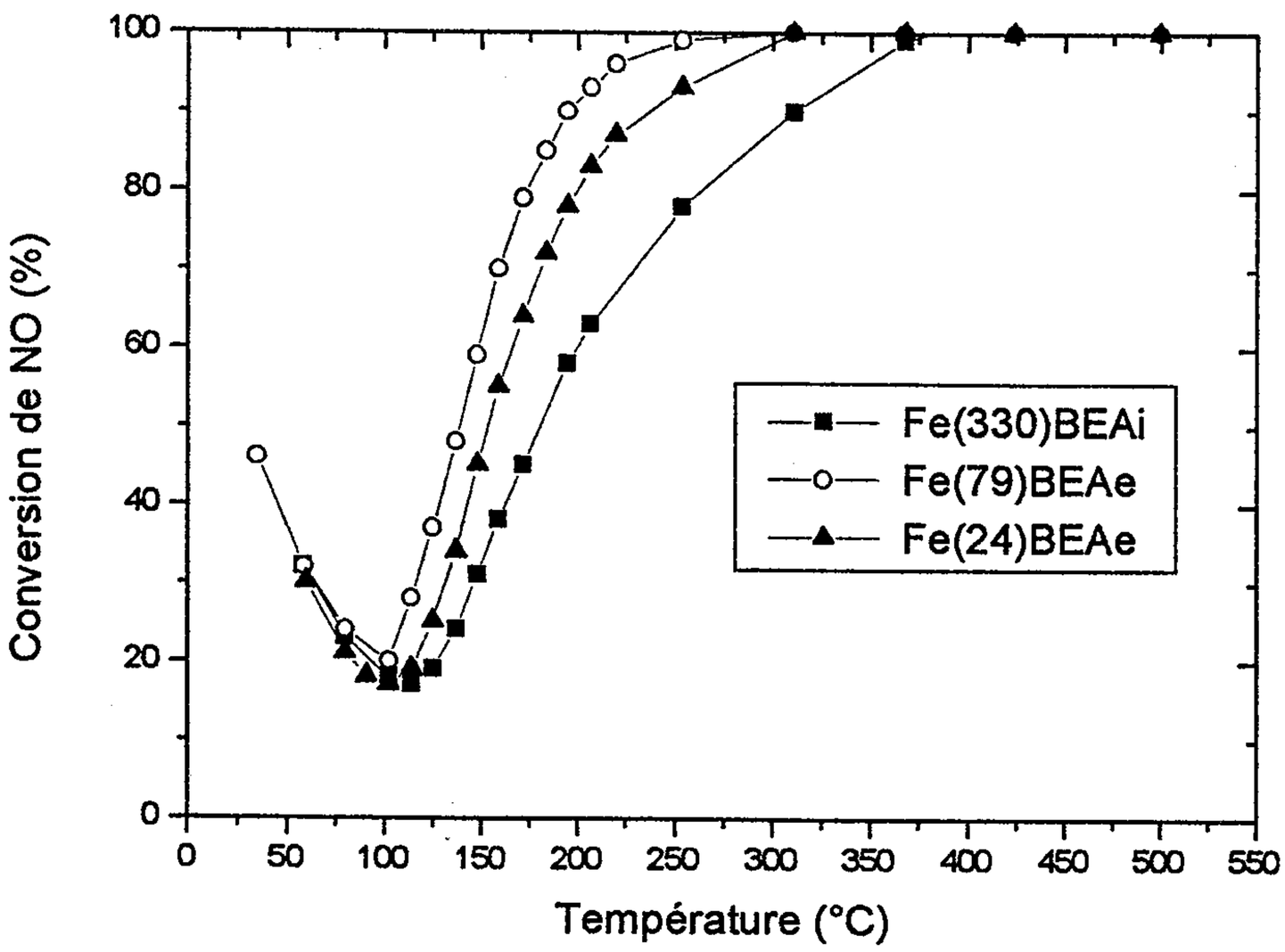


Figure 3c **: Elimination simultanée de NO et N_2O sur FeBEA VVH = 10000 h^{-1}, 3 % O_2, 13500 ppm H_2O, 1500 ppm NO, 1000 ppm N_2O, 2500 ppm NH_3, palier 1 heure tous les 10°C.**

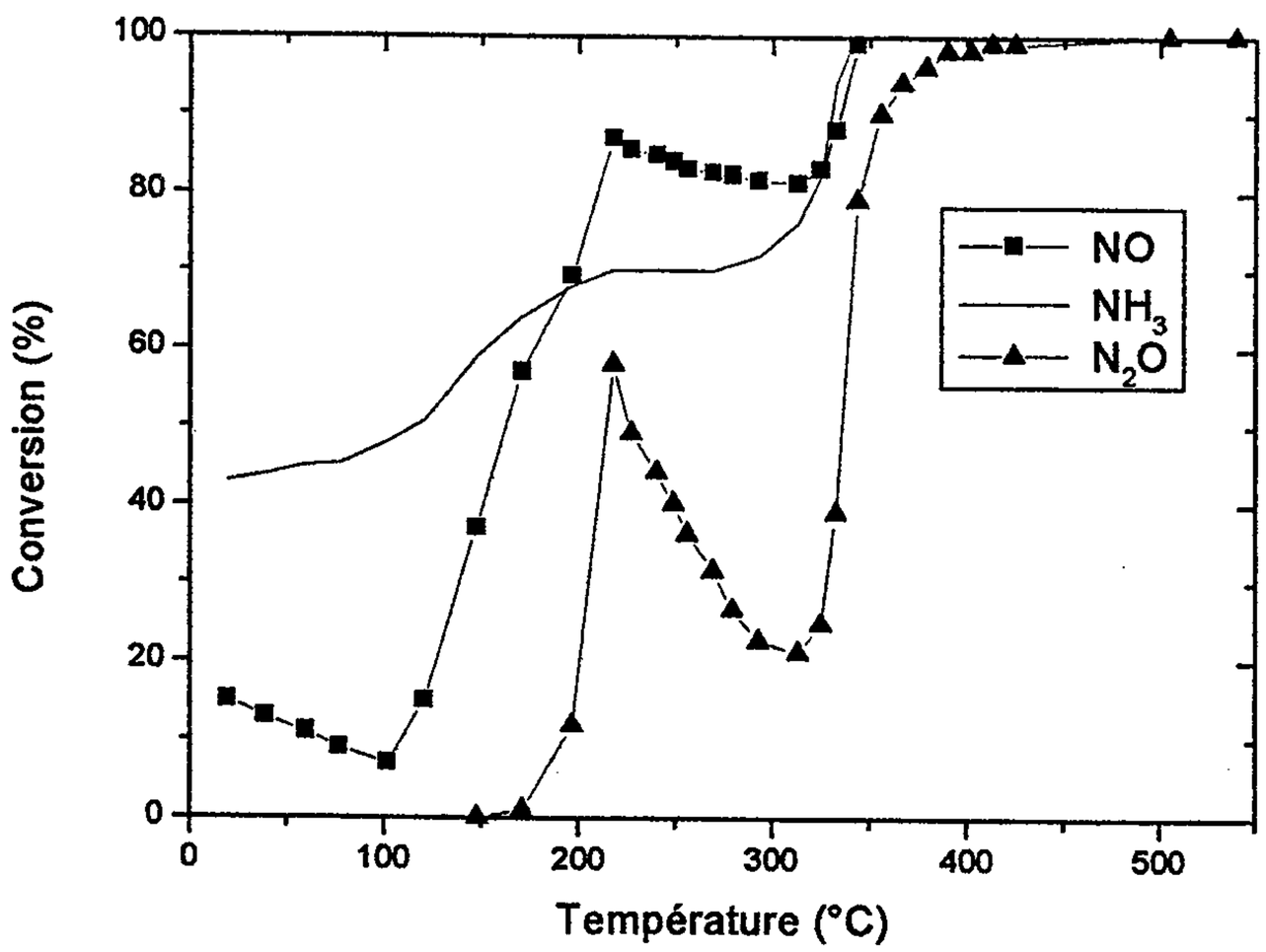


Fig 4 **: Influence de la méthode de préparation sur la SCR de N_2O + NO**
VVH = 35000 h^{-1}; 3 % O_2, 2000 ppm N_2O, 500 ppm NO, 1333 ppm NH_3;
palier 1h / 10°C
Catalyseur : Fe(49)BEA_e préparé par échange et Fe(51)BEA_i préparé par imprégnation

