

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 723 699**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **94 10111**

⑤1 Int Cl⁶ : B 01 J 29/068, 23/50, 29/87, 37/02, B 01 D 53/94,
53/90//F 01 N 3/10B 01 D 175:10

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.08.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 23.02.96 Bulletin 96/08.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : REGIE NATIONALE DES USINES
RENAULT SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LIEVENS IAN, MARTENS JOHAN A et
JACOBS PIERRE A.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : REGIE NATIONALE DES USINES
RENAULT.

⑤4 CATALYSEURS POUR LA REDUCTION D'OXYDES D'AZOTE.

⑤7 Catalyseur supporté par un système zéolithique pour
la réduction sélective d'oxydes d'azote par des hydrocarbu-
res, caractérisé par le fait qu'il contient du gallium et de l'ar-
gent et que le rapport atomique Si/A1 du système zéolithi-
que est supérieur à 2.

FR 2 723 699 - A1



CATALYSEURS POUR LA REDUCTION D'OXYDES D'AZOTE

5 L'invention concerne des catalyseurs à base de métaux nobles sur un support zéolithique pour la réduction sélective d'oxydes d'azote par des hydrocarbures.

10 Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de métaux nobles sur un support zéolithique afin de réaliser la réduction par des hydrocarbures, des oxydes d'azote contenus notamment dans les gaz d'échappement émis par des moteurs dits "pauvres". Cette réduction doit être sélective par rapport à une réaction d'oxydation avec l'oxygène en général présent dans de tels gaz dans des proportions allant jusqu'à 15 % en volume.

15 En particulier il est connu d'utiliser des zéolithes d'argent ou des zéolithes de gallium, généralement des zéolithes Cu-ZSM-5, qui permettent la catalyse de la réaction de réduction des oxydes d'azote.

20 Cependant ces catalyseurs ne sont actifs qu'à haute température : aux environs de 400°C.

25 Par ailleurs des catalyseurs à base de métaux nobles, tels que le platine, supporté par de l'alumine peuvent également être utilisés pour la réduction des oxydes d'azote en utilisant du propène et de l'oxygène contenus dans les composants organiques en présence de vapeur d'eau. Mais le domaine de température dans lequel ils agissent est limité autour de 200°C.

30 L'invention a pour objet des catalyseurs de réduction des oxydes d'azote par des hydrocarbures, actifs sur une très large plage de températures et dont l'amorçage peut néanmoins être réalisé à basse température.

35 De tels résultats ont été étonnement obtenus en utilisant comme support de catalyseur une zéolithe portant deux éléments : de l'argent et du gallium. Ces éléments sont actifs sur des plages de température différentes cependant leur combinaison permet de façon surprenante d'obtenir les deux caractéristiques précitées.

Selon l'invention, le catalyseur contient du gallium et de l'argent et le rapport atomique Si/Al du système zéolithique est supérieur à 2.

5

Avantageusement, les teneurs en gallium et en argent sont comprises entre 0,1 et 10 % en poids.

Plus particulièrement, le rapport atomique Si/Al du système zéolithique est supérieur à 4.

10

Le procédé de préparation de tels catalyseurs est caractérisé en ce que le système zéolithique est traité d'une part par une solution contenant du gallium et d'autre part, par une solution contenant de l'argent de façon connue en soi par imprégnation ou échange.

15

Selon une autre caractéristique, les solutions peuvent être respectivement constituées par des solutions de sels de gallium et de sels d'argent.

Selon un mode de réalisation du procédé de préparation, le système zéolithique est simultanément traité par imprégnation ou échange par les deux solutions.

20

Selon une variante de ce mode de réalisation, le système zéolithique est successivement traité par imprégnation ou échange par chaque solution.

25

Selon un second mode de réalisation du procédé de préparation, le système zéolithique est cristallisé dans une première étape en présence de la solution contenant du gallium et le gallium est inséré dans la structure du système zéolithique, et dans une seconde étape le système zéolithique obtenu est imprégné ou échangé par la solution contenant de l'argent.

30

L'invention a également pour objet le procédé de réduction d'oxydes d'azote en présence de tels catalyseurs qui consiste à réduire sélectivement des oxydes d'azote contenus dans un mélange gazeux par des hydrocarbures dans une plage de température de 100°C à 600°C.

35

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

5

Conformément à l'invention, on peut utiliser des zéolithes d'aluminosilicate ou contenant d'autres éléments de structure et leur combinaison.

10

La structure de la zéolithe n'a pas d'influence sur les performances catalytiques cependant elle peut être choisie de préférence parmi les structures ayant des canaux délimités par des cycles à 8 atomes d'oxygène ou plus, telles que les zéolithes de structure BEA, MFI, MOR, FER etc...

15

Par ailleurs, afin d'obtenir une bonne stabilité hydrothermique on choisira des zéolithes de rapport atomique Si/Al supérieur à 2, les zéolithes de rapport atomique Si/Al supérieur à 4 semblent particulièrement bien appropriées.

20

Cette zéolithe est dopée par du gallium et de l'argent dans des proportions de 0,1 à 10 % en poids. Pour des raisons économiques on cherchera à réaliser de bons catalyseurs contenant des teneurs minimales d'argent et de gallium.

25

La préparation d'un tel catalyseur peut être réalisée par des techniques classiques d'échange ou d'imprégnation. Précisons cependant que l'argent et le gallium peuvent être présents sous la forme de cations neutralisés dans la structure de la zéolithe ou sous forme d'oxydes ou d'autres espèces incluses dans la zéolithe.

30

Ainsi on pourra utiliser des solutions de nitrate de gallium et de nitrate d'argent.

Il est intéressant de noter que ces éléments peuvent être introduits simultanément ou successivement.

35

Une autre technique consiste à introduire l'élément Ga en utilisant une zéolithe contenant des atomes de Ga dans sa structure, grâce par exemple à la cristallisation d'une zéolithe en présence d'une solution contenant du

gallium, et d'appliquer un traitement hydrothermique ou acide à cette dernière par lequel le gallium est délogé de ses positions de structure.

5 Le système zéolithique ainsi obtenu est alors imprégné ou échangé par une solution contenant de l'argent.

10 Enfin la charge de la structure de la zéolithe peut être équilibrée par des protons, des ions ammonium, des cations de métaux alcalins, alcalino-terreux ou terre-rares.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation de tels catalyseurs pour la réduction sélective des oxydes d'azote contenus dans un mélange gazeux par des hydrocarbures dans une plage de température de 100°C à 600°C. Pour ce faire on pourra utiliser un mélange d'hydrocarbures constitué par du propane et du propène.

20 Les exemples de préparation et d'application qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

20 EXEMPLE DE PREPARATION

25 Dans cet exemple, le système zéolithique est constitué par une zéolithe H-béta avec un rapport atomique Si/Al de 12,5 commercialisé par la société PQ de référence : CP-811-BL25.

30 Cette zéolithe est transformée en NH₄-béta par une mise en contact avec une solution diluée de NH₄OH. Le système zéolithique NH₄-béta obtenu est alors imprégné avec une solution aqueuse de Ag(NO₃) et Ga(NO₃)₃ dans le but d'atteindre une teneur en Ag et Ga de respectivement 2% et 0,5% en poids.

35 La zéolithe est enfin séchée à 60°C et activée à 400°C dans un flux d'hélium contenant 15% de H₂O et 6% de O₂.

EXEMPLE D'APPLICATION

5 Afin de comparer les actions respectives de zéolithes d'argent, zéolithes de gallium et zéolithes d'argent et de gallium, différents catalyseurs ont été préparés.

On a utilisé une zéolithe d'argent et de gallium préparée selon le procédé décrit ci-dessus. Les zéolithes respectivement d'argent et de gallium sont
10 également préparées selon le même procédé en omettant respectivement l'ajout de solutions de nitrate de gallium et de nitrate d'argent.

On notera dans la suite ces catalyseurs :

A : pour le catalyseur NH_4 -béta + 2% Ag,

B : pour NH_4 -béta + 0,5% Ga,

15 et C : pour NH_4 -béta + 2% Ag + 0,5% Ga.

Les trois catalyseurs ont été utilisés pour la réduction d'oxydes d'azote dans les mêmes conditions opératoires suivantes :

20 **Composition du mélange réactionnel**

- 2 000 ppm de NO,

- 1 320 ppm d'hydrocarbures (mélange équimolaire propane /propène),

- 350 ppm CO,

- 6% O₂,

25 - 12% H₂O,

- 10% CO₂,

- et 2% d'argon dans de l'hélium utilisé comme gaz vecteur.

Conditions opératoires

30 Pression : 0,1 MPa

Flux : 200ml/min

Lit catalytique constitué par 0,3 g de zéolithe

Protocole opératoire

35 Le mélange réactionnel est mis en contact avec le lit catalytique dans les conditions précisées ci-dessus à différentes températures.

Résultats

Les résultats du taux de conversion de NO en N₂ en fonction du catalyseur utilisé et de la température sont portés sur le tableau qui suit :

		Température (°C)										
		150	190	230	270	305	345	380	420	455	490	530
A		41,8	46,3	45,0	38,4	47,5	52,7	47,3	47,0	48,3	44,7	-
B		7,8	12,7	14,1	28,4	47,4	48,1	58,0	39,4	37,7	31,5	21,1
C		72,7	72,5	65,2	75,3	85,7	67,0	59,6	81,9	71,5	76,6	68,9

Ces résultats montrent clairement que sur l'ensemble de la plage de température, les résultats obtenus avec le catalyseur C contenant à la fois de l'argent et du gallium sont bien meilleurs que ceux obtenus avec les deux autres catalyseurs.

De plus, le taux de conversion de NO en N₂ obtenu avec le catalyseur C contenant de l'argent et du gallium, est très bon et régulier quelque soit la température.

REVENDEICATIONS

- 5 1) Catalyseur supporté par un système zéolithique pour la réduction sélective d'oxydes d'azote par des hydrocarbures, caractérisé par le fait qu'il contient du gallium et de l'argent et que le rapport atomique Si/Al du système zéolithique est supérieur à 2.
- 10 2) Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les teneurs en gallium et en argent sont comprises entre 0,1 et 10 % en poids.
- 15 3) Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le rapport atomique Si/Al du système zéolithique est supérieur à 4.
- 20 4) Procédé de préparation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le système zéolithique est traité d'une part par une solution contenant du gallium et d'autre part, par une solution contenant de l'argent de façon connue en soi par imprégnation ou échange.
- 25 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les solutions sont respectivement constituées par des solutions de sels de gallium et de sels d'argent.
- 30 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le système zéolithique est simultanément traité par imprégnation ou échange par les deux solutions.
- 35 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que le système zéolithique est successivement traité par imprégnation ou échange par chaque solution.
- 8) Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que le système zéolithique est cristallisé dans une première étape en présence de la solution contenant du gallium et que le gallium est inséré dans la

structure du système zéolithique, et que dans une seconde étape le système zéolithique obtenu est imprégné ou échangé par la solution contenant de l'argent.

5

9) Procédé de réduction d'oxydes d'azote en présence d'un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à réduire sélectivement des oxydes d'azote contenus dans un mélange gazeux par des hydrocarbures dans une plage de température de 100°C à 600°C.

10

15

20

25

30

35

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 522 490 (MITSUBISHI JUKOGYO KK) * page 4, ligne 49 - page 7, ligne 29; revendications 5-8; tableau 3 * ---	1-5,7-9
X	EP-A-0 519 120 (N.E. CHEMCAT CORP.) * page 3, ligne 15 - page 7, ligne 2; revendications 1-5 * ---	1-5,7-9
Y	EP-A-0 577 438 (KK RIKEN) * page 6, ligne 39 - ligne 49 * * page 7, ligne 27 - page 8, ligne 30; revendications 15-26,42-46; exemple 9 * ---	1-7,9
Y	EP-A-0 582 743 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) * page 6, ligne 40 - page 8, ligne 32; exemples * ---	1-7,9
A	DE-A-42 44 362 (MAZDA MOTOR CORP.) * le document en entier * ---	1-5,9
A	EP-A-0 483 715 (IDEMITSU KOSAN CO. LTD.) * page 3, ligne 18 - page 4, ligne 47; revendications 1-5 * -----	1-5,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		B01D B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 Mai 1995		Eijkenboom, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 01.82 (POMC13)