

①2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION À UN BREVET D'INVENTION

A2

②2 Date de dépôt : 28 octobre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 18 du 5 mai 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 1^{re} addition au brevet 87 04718 pris le 6 avril
1987.

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE
LA GRANDE PAROISSE, AZOTE ET PRODUITS CHIMI-
QUES. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Christian Hamon ; Yannick Le Goff.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Françoise Giraud et/ou Michel Rieux,
Norsolor.

⑤4 Composition catalytique de réduction sélective des oxydes d'azote contenus dans des effluents gazeux oxygènes et
procédé d'épuration desdits effluents.

⑤7 La présente addition concerne une composition cataly-
tique de réduction sélective des oxydes d'azote.

La composition contient comme matière active de la mordé-
nite à petits pores échangée par le cation cuivre.

Application à l'épuration des effluents à toutes teneurs en
oxydes d'azote, en particulier à la dépollution des gaz de
queue, rejetés à l'atmosphère, dans la fabrication de l'acide
nitrique.

DESCRIPTION

La présente addition concerne un type de compositions catalytiques de réduction sélective des oxydes d'azote (NO)_x contenus dans des effluents oxygénés, par l'ammoniac.

5 Selon le brevet principal, la composition catalytique est constituée par de la mordénite sous forme ammonium ou acide, de teneur en sodium résiduel inférieur à 1000 ppm, représentant 70 à 95% du poids total de la composition catalytique, le complément étant constitué par un liant.

10 La composition catalytique de la présente addition comporte également comme matière active de la mordénite échangée représentant 70 à 95% du poids total de ladite composition complétée par un liant.

15 La mordénite utilisée est la variété dite "petits pores" industriellement synthétisée. Cette forme est dite petits pores par opposition à la forme "larges pores" également synthétique. Dans les deux cas, il s'agit de la même structure, mais avec des propriétés d'adsorption différentes. La forme larges pores adsorbe le benzène (diamètre cinétique $6,6 \cdot 10^{-10}$ m), alors que la forme petits pores n'adsorbe que les molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4 \cdot 10^{-10}$ m environ. Ces deux types de zéolites se distinguent également par des différences morphologiques. La mordénite type "petits pores" cristallise en aiguilles, alors que la mordénite type "larges pores" cristallise en sphérulites.

20 La mordénite à petits pores, de formule élémentaire $\text{Na}_7(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, montre un rapport Si/Al mesuré par fluorescence X d'environ 6 ; la teneur en sodium qui résulte de ce rapport de charpente Si/Al est voisine de 5,2% en poids (par rapport au produit sec 1000°C). Le volume de la maille cristalline (système orthorhombique) est voisin de 2770 \AA^3 .

30 Cette mordénite petits pores est synthétisée sous sa forme sodique et son activité catalytique, sous cette forme, comme celles d'autres zéolites sodiques est très faible.

35 Il a été découvert que la substitution par échange des ions sodium en totalité ou partiellement par le cation cuivre permet d'obtenir un catalyseur très performant pour la réduction catalytique par l'ammoniac des oxydes d'azote contenus dans des effluents gazeux oxygénés.

Cette composition catalytique contient comme matière active une mordénite dite à petits pores n'adsorbant que les molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4 \cdot 10^{-10}$ m environ, et cristallisée en aiguilles, échangée par le cation cuivre, représentant entre 1 et 5% du poids total de ladite composition, le complément étant constitué par un liant.

La présence du cuivre, dans la mordénite échangée active, sous forme complexée par l'ammoniac $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, a été trouvée très avantageuse.

Le liant utilisé est un élément du groupe constitué par l'argile kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la bentonite, l'alumine, seul ou en combinaison.

Les compositions catalytiques sont conditionnées sous une forme adaptée, telle que des pastilles ou des extrudés.

Ces nouvelles compositions catalytiques peuvent être obtenues directement à partir de la forme sodique sans transformation préalable sous forme ammonium ou acide, cependant il a été constaté que l'activité catalytique se trouve renforcée si la forme ammonium est choisie comme produit de départ.

Le cation cuivre est introduit par échange avec les ions sodium Na^+ ou ammonium NH_4^+ . Cette réaction d'échange peut s'effectuer sur la zéolite sous forme de poudre ou sur celle-ci après mise en forme avec un liant approprié.

Quand le produit de départ est constitué par de la mordénite à petits pores, en poudre, sous forme sodique ou ammonium, celle-ci est soumise à au moins deux cycles d'échange cationique par mise en contact avec une solution de cuivre tétrammine, à température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 à 60°C, suivie d'une séparation de la mordénite échangée par filtration et d'un lavage avec de l'eau déminéralisée, puis d'un séchage à température contrôlée de manière à obtenir le départ de l'eau dans les conditions les plus douces possibles, ensuite la matière active obtenue est mélangée avec un liant approprié, et la composition catalytique est mise en forme.

Quand la réaction d'échange est mise en oeuvre sur le produit conditionné, la poudre de mordénite à petits pores sous forme sodique ou ammonium est mélangée avec un liant approprié, après ajustement de l'humidité, mise en forme et séchage. Les produits préformés sont

soumis à un traitement thermique entre 300 et 500°C, lesdits préformés sont ensuite soumis à au moins un traitement d'échange cationique par mise en contact avec une solution de cuivre tétramine, à température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 à 60°C, suivi d'une
5 . séparation par filtration, d'un lavage avec de l'eau déminéralisée, puis d'un séchage de la composition catalytique à température contrôlée de manière à obtenir le départ de l'eau dans les conditions les plus douces possibles.

L'introduction du cation cuivre sous sa forme complexée par
10 l'ammoniac $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, est obtenue par l'intermédiaire d'une solution de cuivre tétramine, résultant de la réaction du nitrate de cuivre et d'ammoniac.

Le taux d'échange entre les ions sodium Na^+ et ammonium NH_4^+ avec le cation cuivre Cu^{++} peut être augmenté, soit en multipliant le
15 nombre de cycles d'échange soit en élevant la température de cet échange.

On a constaté que l'échange de la mordénite dite petits pores par des ions cuivriques Cu^{++} conduit à l'obtention de catalyseurs très remarquables.

Les conditions catalytiques selon l'addition, sont applicables
20 à l'épuration, en présence d'ammoniac, d'effluents gazeux oxygénés contenant des oxydes d'azote $(\text{NO})_x$, à une température comprise entre 225 et 400°C, sous une pression d'au moins 0,1MPa absolu avec une vitesse volumétrique horaire de circulation des gaz VVH, qui peut être très élevée et atteindre 80.000h^{-1} , et un rapport de la concentration en
25 ammoniac à la concentration en oxydes d'azote NH_3/NO_x au plus égal à 1,25.

On obtient des rendements exceptionnels dans ce type d'épuration, avec des rapports molaires NH_3/NO_x compris entre 1,05 et 1,2 ; un rapport de 1,15 peut être avantageusement choisi.

30 L'influence de la pression est comparable à celle observée avec la mordénite ammonium sans cations cuivre.

L'avantage des compositions catalytiques selon l'addition réside dans la conduite de l'opération d'épuration à basse température. On obtient des résultats très satisfaisants à 250°C, alors qu'il était
35 nécessaire d'opérer au-dessus de 300°C avec les catalyseurs selon le brevet principal.

Les compositions catalytiques échangées au cuivre permettent de

combiner des rendements d'épuration très élevés supérieurs à 98% avec des quantités d'ammoniac très proches de la stoechiométrie et surtout des teneurs, après réaction, en ammoniac résiduel, très faibles, ce qui représente un avantage indéniable pour ce type de catalyseur.

5 Le procédé d'épuration mis en oeuvre sur les compositions catalytiques de l'addition convient particulièrement bien à la dépollution des gaz de queue rejetés à l'atmosphère dans la fabrication de l'acide nitrique.

10 Il est donné ci-après des exemples de préparation de compositions catalytiques et de leur mise en oeuvre qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

Catalyseur N° 7.

15 On mélange intimement 6,6 kg de mordénite sodique à petits pores précédemment caractérisée, avec 1,9 kg de gel d'alumine. Les pertes au feu à 1000°C de ces produits sont respectivement de 9,7 et 20,7 %.

Le mélange ainsi obtenu après ajustement de l'humidité est mis en forme par extrusion au travers d'une filière.

20 Dans le cas présent, le matériel est du type à engrenages et les extrudés ont un diamètre de 3 mm pour une longueur moyenne de 8mm. La teneur en mordénite est de 80% (matière sèche). Les bâtonnets sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 3 heures, puis 3 heures à 120°C. Ils sont ensuite traités au four à moufle dans des plateaux à 350°C pendant 25 heures.

La résistance mécanique de ces extrudés mesurée sur cylindres est comprise entre 1,1 et 1,6 kg/mm. 150 cm³ d'extrudés de mordénite sodique sont placés dans un panier en toile d'acier inoxydable (maille 2/10 mm) dont la géométrie est ajustée à celle d'un bécber de 0,5 litre. 30 Leur densité de chargement est voisine de 0,65.

On prépare 500 cm³ d'une solution cuprotétraminé à partir de 70g de Cu(NO₃)₂ · 6H₂O cristallisé dissous dans 100 cm³ d'eau déminéralisée par ajout de 250 cm³ d'ammoniaque concentrée à 25 %NH₃. On observe tout d'abord la formation d'un précipité d'hydroxyde de cuivre qui, après 35 agitation, disparaît. La solution est bleu limpide. Le cuivre est complexé par NH₃ sous forme Cu(NH₃)₄²⁺. On complète avec de l'eau déminéralisée pour avoir un volume de solution de 0,5 litre.

Le panier inox contenant les extrudés est placé dans un bécber de 0,5 litre. On verse 250 cm³ de la solution cuivrique. Son niveau surnage celui des extrudés. L'ensemble est porté à 40°C et la réaction d'échange est maintenue pendant 2 heures. Le panier est ensuite soulevé ; les extrudés sont lavés par trempage dans de l'eau déminéralisée et l'opération d'échange est renouvelée avec 200 cm³ de la solution cuivrique fraîche. Le produit est lavé 3 fois par trempage puis séché à l'étuve à 60°C pendant 3 heures, puis 120°C pendant 2 heures.

La teneur en cuivre des extrudés est de 3% (sur produit sec) ce qui représente, compte tenu d'une teneur en liant Al₂O₃ de 20%, un taux d'échange du sodium de 53%.

On peut accroître ce taux d'échange en augmentant soit le nombre des échanges, soit la température de réaction.

EXEMPLE 2

Catalyseur n° 8.

On introduit 150 g de mordénite sodique à petits pores sous forme de poudre (PAF:9,7%) dans un bécber de 500 cm³ contenant 300 cm³ de solution de cuivre tétramine préparée selon la procédure décrite dans l'exemple 1.

La suspension est agitée avec un barreau aimanté et la température ajustée à 40°C. La durée de l'échange est de 2 heures.

La mordénite partiellement échangée par Cu⁺⁺ est récupérée par filtration sur entonnoir filtrant et lavé avec 1 litre d'eau déminéralisée.

On réalise un 2ème échange dans les mêmes conditions. Le produit après filtration et lavage, est séché à 60°C pendant 2 heures, puis à 120°C pendant 2 heures.

Ce produit est mélangé intimement avec un liant constitué 75% d'argile kaolinite et 25% de bentonite. La teneur en mordénite du produit (sec) est de 80%. Cette poudre est ensuite mise en forme de pastilles de diamètre 3 mm.

Le taux d'échange du sodium par le cuivre est de 48%.

EXEMPLE 3

Catalyseur n° 9.

On utilise 6,9 kg de mordénite à petits pores sous forme ammonium selon la préparation décrite dans le brevet principal.

5 La teneur en sodium est voisine de 400 ppm et la perte au feu (PAF) à 1000°C de 13%.

Le produit est mélangé intimement avec 1,9 kg de gel d'alumine (PAF:20,7%) puis extrudé à travers une filière de 3 mm de diamètre. La teneur en mordénite est de 80% en poids. On reproduit l'échange tel qu'il a été décrit dans l'exemple 1.

10 La teneur en cuivre est de 3% ce qui représente un taux d'échange de 53%.

EXEMPLE 4

15 Cet exemple illustre la mise en oeuvre des catalyseurs préparés selon les procédures décrites dans les trois exemples précédents testés en lit fixe, dans une unité catalytique, dans diverses conditions de fonctionnement ; l'effluent gazeux à traiter provient directement d'une unité industrielle d'acide nitrique.

20 Le volume de catalyseur mis en oeuvre est de 37,5 cm³, celui-ci est porté à 350°C sous un courant gazeux riche en azote (96% N₂-4% O₂) de 750 NI/h à raison d'une montée en température de 100°C/h. Le mélange (N₂ O₂) est ensuite remplacé par l'effluent à traiter qui est mélangé avec une quantité d'ammoniac fonction de la teneur en oxydes d'azote. Le procédé de réduction est conduit sous une pression variant de 0,104 à 25 0,45 MPa absolus. La vitesse volumétrique horaire (VVH) exprime le débit de gaz entrant sur le catalyseur en NI/h divisé par le volume de catalyseur (l). La teneur en NO_x est exprimée en ppmv (partie par million en volume. Elle est de 1500 ppm pour l'ensemble des tests effectués dont les résultats sont présentés ci-après.

30 La quantité d'ammoniac ajoutée au gaz entrant est exprimée par le rapport molaire NH₃/NO_x. La teneur résiduelle d'ammoniac après la réaction est exprimée en ppm. La température indiquée est la température moyenne du lit catalytique. Le rendement de la réduction, exprimé en % 35 correspond au rapport de la différence entre la teneur en NO_x des gaz en entrée et la teneur en NO_x des gaz en sortie, à la teneur en NO_x des gaz en entrée.

TABLEAU I5 CATALYSEUR N° 7 : NO_x entrée : 1500 ppm

	: T moyen :	Pabs :	VVH :	NH ₃ /NO _x :	Rendement :	NH ₃ sortie :	
	: °C :	MPa :	h ⁻¹ :	:	% :	ppmv :	
10	:	:	:	:	:	:	:
	: 350	: 0,104	: 5 000	: 1,15	: 99,7	: 0	:
	: "	: "	: 10 000	: 1,18	: 98,4	: 0	:
	: "	: "	: 15 000	: 1,15	: 94	: 0	:
15	: "	: 0,3	: 15 000	: 1,16	: 98,5	: 0	:
	: "	: "	: 25 000	: 1,15	: 97,5	: 0	:
	: "	: "	: 35 000	: 1,16	: 94,5	: 2	:
	: "	: "	: 40 000	: 1,15	: 91,6	: 6	:
	: "	: 0,45	: 20 000	: 1,16	: 99	: 0	:
20	: "	: "	: 30 000	: 1,15	: 98	: 0	:
	: "	: "	: 40 000	: 1,15	: 96,1	: 0	:
	: "	: "	: 50 000	: 1,15	: 93,6	: 13	:
	: 300	: 0,104	: 5 000	: 1,17	: 98,8	: 0	:
	: "	: "	: 10 000	: 1,14	: 96,8	: 0	:
25	: "	: "	: 15 000	: 1,14	: 89	: 0	:
	: "	: 0,3	: 15 000	: 1,17	: 97,9	: 0	:
	: "	: "	: 25 000	: 1,15	: 93,9	: 3	:
	: "	: "	: 30 000	: 1,15	: 89,6	: 4	:
	: "	: 0,45	: 15 000	: 1,16	: 98,7	: 0	:
30	: "	: "	: 25 000	: "	: 97,4	: 0	:
	: "	: "	: 35 000	: "	: 94	: 2	:
	: "	: "	: 45 000	: "	: 90	: 3	:
	:	:	:	:	:	:	:

TABLEAU II5 CATALYSEUR N°8 : NO_x entrée : 1 500 ppmv

	: T moyen	: Pabs	: VVH	: NH ₃ /NO _x	: Rendement	: NH ₃ sortie
	: °C	: MPa	: h ⁻¹	:	: %	: ppmv
10	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:
	: 350	: 0,104	: 10 000	: 1,18	: 98,8	: 0
	: "	: "	: 20 000	: 1,14	: 94	: 0
	: "	: "	: 25 000	: 1,14	: 91,5	: 0
15	: "	: 0,3	: 15 000	: 1,18	: 99	: 0
	: "	: "	: 25 000	: 1,14	: 98	: 0
	: "	: "	: 35 000	: 1,15	: 94,2	: 0
	: "	: "	: 40 000	: 1,14	: 89,8	: 7
	: "	: 0,45	: 15 000	: 1,16	: 99,2	: 0
20	: "	: "	: 35 000	: 1,16	: 97,8	: 1
	: "	: "	: 50 000	: 1,16	: 95,1	: 5
	: "	: "	: 60 000	: 1,16	: 93	: 6
	: 300	: 0,104	: 10 000	: 1,14	: 97,8	: 0
	: "	: "	: 15 000	: 1,15	: 95,2	: 0
25	: "	: "	: 20 000	: 1,16	: 92	: 6
	: "	: 0,3	: 15 000	: 1,15	: 98,2	: 6
	: "	: "	: 25 000	: 1,14	: 94,4	: 15
	: "	: "	: 30 000	: 1,16	: 91	: 23
	: "	: 0,45	: 15 000	: 1,13	: 99	: 0
30	: "	: "	: 35 000	: 1,15	: 97,4	: 20
	: "	: "	: 50 000	: 1,13	: 94	: 25
	: "	: "	: 60 000	: 1,16	: 91,9	: 70

TABLEAU III

5

CATALYSEUR N° 9 : NO_x entrée : 1 500 ppmv

	: T moyen :	Pabs :	VVH :	NH ₃ /NO _x :	Rendement :	NH ₃ sortie :
	: °C :	MPa :	h ⁻¹ :	:	% :	ppmv :
10	:	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:	:
	: 350 :	0,45 :	15 000 :	1,16 :	99,4 :	0 :
15	: " :	" :	35 000 :	1,14 :	99 :	0 :
	: " :	" :	50 000 :	1,14 :	98,6 :	0 :
	: " :	" :	60 000 :	1,13 :	97,1 :	0 :
	: 250 :	0,45 :	10 000 :	1,15 :	98,8 :	0 :
	: " :	" :	20 000 :	1,16 :	96,4 :	0 :
20	: " :	" :	25 000 :	1,15 :	92,9 :	0 :
	:	:	:	:	:	:

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition catalytique de réduction sélective des oxydes d'azote $(NO)_x$ contenus dans des effluents gazeux oxygénés, par l'ammoniac, contenant comme matière active de la mordénite échangée représentant 70 à 95% du poids total de la composition catalytique, le complément étant constitué par un liant, selon le brevet principal, caractérisée en ce que la mordénite est une mordénite dite à petits pores n'adsorbant que les molécules de diamètre cinétique inférieur à $4,4.10^{-10}$ m environ, et cristallisée en aiguilles, échangée par le cation cuivre, représentant entre 1 et 5% du poids total de la composition catalytique.
- 15 2. Composition catalytique de réduction sélective des oxydes d'azote selon la revendication 1, caractérisée en ce que le cuivre est sous forme complexée par l'ammoniac $Cu(NH_3)_4^{2+}$.
3. Composition catalytique de réduction sélective des oxydes d'azote selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liant est un élément du groupe constitué par l'argile kaolinite $(Si_2 Al_2 O_5 (OH)_4)$, la bentonite, l'alumine, seul ou en combinaison.
- 20 4. Composition catalytique de réduction sélective des oxydes d'azote selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition est conditionnée sous forme adaptée, telle que pastilles ou extrudés.
- 25 5. Procédé de préparation de la composition catalytique selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction d'échange cationique est mise en oeuvre sur une mordénite petits pores sous forme sodique ou ammonium, sous forme de poudre, ou mise en forme avec le liant approprié.
- 30 6. Procédé de préparation de la composition catalytique selon la revendication 5, caractérisé en ce que la poudre de mordénite à petits pores sodique ou sous forme ammonium est soumise à au moins deux cycles d'échange cationique par mise en contact avec une solution de cuivre tétramine, à température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 à 60°C, suivi d'une séparation de la mordénite par filtration et d'un
- 35 lavage avec de l'eau déminéralisée, puis d'un séchage à température

contrôlée de manière à obtenir le départ de l'eau dans les conditions les plus douces possibles, ensuite la matière active obtenue est mélangée avec un liant approprié, et la composition catalytique est mise en forme.

5 7. Procédé de préparation de la composition catalytique selon la revendication 5, caractérisé en ce que la poudre de mordénite à petits pores sous forme sodique ou ammonium est mélangée avec un liant approprié, après ajustement de l'humidité, mise en forme, séchage, les produits préformés sont soumis à un traitement thermique entre 300 et 500°C, lesdits préformés sont ensuite soumis à au moins un traitement
10 d'échange cationique par mise en contact avec une solution de cuivre tétrammine, à température comprise entre 20 et 80°C, de préférence 40 à 60°C, suivi d'une séparation par filtration, d'un lavage avec de l'eau déminéralisée, puis d'un séchage de la composition catalytique à température contrôlée de manière à obtenir le départ de l'eau dans les
15 conditions les plus douces possibles.

8. Procédé d'épuration, en présence d'ammoniac, d'effluents gazeux oxygénés contenant des oxydes d'azote $(NO)_x$, à une température comprise entre 225 et 400°C, sous une pression d'au moins 0,1MPa absolu avec une vitesse volumétrique horaire de circulation des gaz VVH, qui
20 peut atteindre $80.000h^{-1}$, et un rapport de la concentration en ammoniac à la concentration en oxydes d'azote NH_3/NO_x au plus égal à 1,25, en présence d'une composition catalytique selon une quelconque des revendications 1 à 6.

25

30

35