

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : 2 545 471

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 83 07324

51) Int Cl³ : C 01 B 21/46, 21/24; C 25 B 1/00.

12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

22) Date de dépôt : 3 mai 1983.

30) Priorité :

43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 45 du 9 novembre 1984.

60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71) Demandeur(s) : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBON-
NAGES SA. — FR.

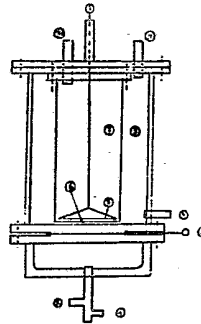
72) Inventeur(s) : André Georges Claude Huot et Jean Luc
Wilhelm

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : Michel Rieux.

54) Procédé d'oxydation électrochimique de monoxyde d'azote (NO) contenu dans les gaz de queue des unités d'acide
nitrique.

57) Procédé de traitement de monoxyde d'azote (NO).
Procédé par oxydation électrochimique.
Application au traitement de gaz de queue des unités
d'acide nitrique.



FR 2 545 471 - A1

D

La présente invention concerne un procédé de traitement des oxydes d'azote contenus dans les gaz de queue des unités d'acide nitrique. Elle a plus particulièrement pour objet un nouveau procédé d'oxydation par voie électrochimique des oxydes d'azote.

5 La fabrication de l'acide nitrique est réalisée selon divers procédés qui schématiquement comportent tous trois étapes communes : l'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote qui présente la formule NO, l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote qui a la formule NO₂ et l'absorption du dioxyde d'azote dans l'eau en vue de l'obtention d'acide nitrique. La réaction d'oxy-
10 dation de l'ammoniac est effectuée à température élevée en présence d'air et de catalyseurs. La réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est mise en oeuvre à température plus faible en présence d'air.

L'absorption du dioxyde d'azote dans l'eau est une réaction de dismutation fournissant l'acide nitrique et du monoxyde d'azote.

15 Ce monoxyde d'azote est réoxydé par l'oxygène restant et le procédé se poursuit dans les tours d'oxydo-absorption. Les gaz de queue qui quittent le dernier étage d'oxydo-absorption contiennent des oxydes d'azote en quantité comprise entre 0,04 % et 0,4 % en volume (400 et 4000 vpm). Généralement, ces gaz contiennent environ 60 % de monoxyde d'azote et 40 % de dioxyde d'azote.
20 Jusqu'à présent la majorité des procédés relatifs au traitement des gaz de queue consiste à ajouter de l'air avant dispersion dans l'atmosphère pour diluer ces gaz résiduaux. On a aussi proposé divers procédés catalytiques. L'un d'entre eux nécessite deux réacteurs catalytiques en série : dans le premier réacteur on réalise la conversion du dioxyde d'azote (NO₂) en monoxyde d'azote (NO), dans le second réacteur le monoxyde d'azote est réduit en azote en présence de fuel et à haute température.
25

Un autre procédé catalytique consiste à injecter de l'ammoniac dans les gaz de queue et à effectuer une réduction catalytique des oxydes d'azote (NO et NO₂) en azote à des températures comprises entre 350 et 400 °C. On voit donc que les
30 procédés connus sont responsables de problèmes de pollution atmosphérique ou réalisables qu'en présence de fuel ou d'ammoniac toujours coûteux. On a donc tout intérêt à récupérer les oxydes d'azote contenus dans les gaz de queue afin de les valoriser en les recyclant dans l'unité en vue de la fabrication d'acide nitrique. Toutefois pour réaliser ce recyclage, il est indispensable d'oxyder
35 préalablement le monoxyde d'azote au moins en dioxyde d'azote ou en produits d'oxydation de l'azote de degrés d'oxydation plus élevés car seuls ces produits d'oxydation conduisent à la formation d'acide nitrique par absorption dans l'eau.

La présente invention concerne un procédé de traitement de monoxyde d'azote (NO) contenu dans les gaz de queue des unités d'acide nitrique selon lequel le monoxyde d'azote est oxydé, caractérisé en ce que l'oxydation des gaz de queue contenant du monoxyde d'azote est réalisée électrochimiquement par circulation à travers une anode placée dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique constituée de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations, le compartiment anodique contenant une solution constituée d'ions nitrates présentant une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles le compartiment cathodique contenant une solution constituée d'ions sulfates présentant une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles, les cations étant identiques dans les deux compartiments, l'oxydation étant réalisée à température ambiante.

On a trouvé qu'en opérant dans ces conditions il était possible d'obtenir un taux de conversion de monoxyde d'azote pouvant atteindre près de 70 %. Selon l'invention, le taux de conversion T est défini par l'équation suivante :

$$T = \frac{NO_E - NO_S}{NO_E}$$

où NO_E est la teneur exprimée en vpm du monoxyde d'azote après absorption, en faisant bûller le gaz à travers l'anode et une solution électrolytique contenue dans le compartiment anodique en l'absence de courant électrique.

NO_S est la teneur en monoxyde d'azote exprimée en vpm après électrolyse, mesurée en faisant bûller le gaz à travers l'anode et une solution électrolytique contenue dans le compartiment anodique en présence du courant électrique, la teneur vpm représentant des volumes par million.

La mise en oeuvre du procédé, objet de l'invention permet aussi d'obtenir une efficacité maximum d'utilisation des électrons fournis par le circuit extérieur qui peut atteindre 8 %. Cette efficacité est définie selon l'invention par un facteur F qui est tel que :

$$F = \frac{\text{Nombre de moles de monoxyde d'azote ayant réagi :}}{\text{Nombre de moles d'électrons ayant traversé le circuit.}}$$

$$\text{soit : } F = \frac{Q_G (NO_E - NO_S) \times 10^{-6} \times 1}{22,4 \times I \times \frac{3600}{96500}}$$

NO_E et NO_S ayant la même signification que ci-dessus, Q_G étant le débit de gaz (en litres/heure), I étant l'intensité du courant d'électrolyse en Ampères.

Le procédé de la présente demande est réalisé dans une cellule constituée de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations qui

présente une bonne stabilité chimique vis-à-vis des acides : selon l'invention on utilise de préférence des membranes utilisées dans l'industrie du chlore et de la soude vendues sous la marque "NAFION" par DUPONT DE NEMOURS qui sont des polymères d'acide perfluorosulfonique, obtenus à partir de copolymères de tetrafluorethylène et de monomères tels que le perfluoro- 3,6 dioxane - 4 méthyl - 7 - octène sulfonyl fluorure.

Selon l'invention le compartiment anodique contient une solution constituée d'ions nitrates qui présente une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles/litre : on utilise une solution d'acide nitrique ou de ses sels alcalins tels que sel de sodium ou de potassium ou leurs mélanges. Le compartiment cathodique contient une solution contenant des ions sulfates qui ont une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles par litre, les solutions sont constituées soit de solutions d'acide sulfurique ou de ses sels : sels de potassium ou sodium ou leurs mélanges.

Le procédé de l'invention est mis en oeuvre à température ambiante : on a en effet constaté qu'en opérant à température plus élevée, on observe une diminution du taux de conversion du monoxyde d'azote.

Le procédé objet de la présente invention peut-être mis en oeuvre en utilisant n'importe quelle cellule électrochimique dont les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane échangeuse de cations. La figure annexée illustre un dispositif qui convient particulièrement pour la mise en oeuvre de l'invention. Il est constitué de deux cylindres coaxiaux en PLEXIGLAS ou en acier inoxydable verticaux, le cylindre 7 étant le compartiment cathodique le cylindre 8 étant le compartiment anodique, les deux cylindres 7 et 8 étant séparés par une membrane échangeuse de cations 6 résistante chimiquement aux acides telle qu'une membrane de type NAFION précédemment décrite. Les électrodes sont placées horizontalement de part et d'autre de la membrane 6, on a représenté en 3 l'anode et en 5 la cathode. L'anode est de préférence constituée de toile de platine-rhodiée à 10 % ayant des mailles fines présentant de préférence au moins 1 000 mailles par cm². La cathode est constituée par exemple de toile ou de grille de platine-rhodiée à 10 %. On a représenté en 1 le tube qui permet l'alimentation de la cellule en électrolyte dans le compartiment anodique, en 4 la sortie de l'électrolyte, en 2 l'arrivée des gaz de queue, en 9 la sortie des gaz de queue après oxydation par passage dans le compartiment anodique 8, en 10 la sortie de l'hydrogène formé dans le compartiment cathodique 7 au travers duquel circule l'oxyde d'azote à traiter.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

...

Exemple 1

Dans le compartiment anodique (8) d'une cellule électrochimique du type de celle décrite dans le dessin annexé, on introduit par le tube (1) une solution d'acide nitrique présentant une concentration égale à 1,5 moles/litre. Une solution d'acide sulfurique présentant une concentration égale à 0,75 moles/litre est introduite dans le compartiment cathodique (7). Les deux compartiments sont séparés par une membrane échangeuse de cations du type "NAFION" précédemment décrite. L'anode est constituée d'une toile de platine rhodiée à 3 600 mailles/cm² de diamètre égal à 3 cm.

Des gaz de queue provenant d'une unité de fabrication d'acide nitrique présentent la répartition volumétrique suivante : 60 % de monoxyde d'azote et 40% de dioxyde d'azote.

Ils sont introduits à raison de 37 litres/heure par le tube 2.

La cellule est soumise à un courant de 0,5 A, la tension d'anode est de 2,25 Volts (mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturé). Le tableau suivant indique les résultats obtenus, les coefficients T et F ayant les définitions précédemment indiquées.

Teneur en monoxyde d'azote NO après absorption dans une solution d'acide nitrique, NO _E Volumes par millions (vpm)	T %	F %
2040	55,3	10,2

Exemple 2

L'exemple 1 est répété en utilisant les mêmes conditions opératoires, mais en soumettant l'anode à une tension de 2,41 Volts mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturé, l'intensité du courant dans la cellule étant de 1 Ampère, la quantité de monoxyde d'azote NO_E après absorption dans l'acide nitrique étant identique à l'exemple 1. Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

NO _E Volumes par million (v.p.m.)	T %	F %
2040	64,7	5,8

Exemple 3

L'exemple 1 est répété mais en utilisant une toile de platine-rhodiée à 10 % comportant 1024 mailles/cm², de diamètre 7 cm et différents électrolytes.

Compartiment anodique	Compartiment Cathodique	Tension de l'anode (Volts)	Intensité cellule (Ampères)	NO _E v p m	T %	F %
Solution d'acide nitrique contenant 1,5 mole/litre	Solution d'acide sulfurique contenant 0,75mole/litre	2,200	1,000	1850	62,2	5,1
Idem	Idem	2,250	1,500	1820	63,1	3,8
Solution de nitrate de potassium contenant une mole par litre	Solution de sulfate de potassium contenant 0,5 mole/litre	2,18	0,5	1990	40,2	7,1
Idem	Idem	2,29	1	1990	61,8	5,4
Idem	Idem	2,4	1,5	1990	70,9	4,2
Solution de nitrate de sodium contenant une mole par litre	Solution de sulfate de sodium contenant 0,5 mole/litre	2,27	1,00	2000	51	4,5

Exemple 4

L'exemple 1 est répété, mais en utilisant une anode constituée d'une toile de platine rhodiée à 1024 mailles de diamètre 3 cm et en faisant varier la concentration des électrolytes.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Compartiment anodique	Compartiment cathodique	Tension de l'anode (Volts)	Intensité cellule Ampères	NO _E vpm	T %	F %
Acide nitrique 1 mole /litre	Acide sulfurique 0,5 mole/litre	2,23	1	2090	38,3	3,5
Idem	Idem	2,3	2	2090	50,7	2,3
Idem	Idem	2,44	4	2090	54,5	1,3
Acide nitrique 2 moles/litre	Acide sulfurique 1 mole/litre	2,19	1	2080	45,7	4,2
Idem	Idem	2,27	2	2080	57,7	2,7
Idem	Idem	2,39	4	2080	63,9	1,5
Acide nitrique 3 moles/litre	Acide sulfurique 1,5 moles/litre	2,18	1	2000	47	4,2
Idem	Idem	2,25	2	2000	58	2,6
Idem	Idem	2,37	4	2000	64	1,4

Dans tous les exemples la tension de l'anode V exprime la tension mesurée par référence à l'électrode au calomel saturé, la volume v.p.m. d'oxyde nitrique exprime le volume par million.

Exemple 5

L'exemple 1 est répété mais en utilisant une anode de 4,5 cm de diamètre et présentant 1024 mailles/cm².

Le tableau suivant indique les résultats obtenus, la cellule étant parcourue par un courant de 1 Ampère.

Teneur en monoxyde d'azote NO _E (v.p.m.)	T %	F %
390	70,5	1,15
1030	61	2,6

R E V E N D I C A T I O N S

1) Procédé de traitement de monoxyde d'azote (NO) contenu dans les gaz de queue des unités d'acide nitrique selon lequel le monoxyde d'azote est oxydé, caractérisé en ce que l'oxydation des gaz de queue contenant du monoxyde d'azote est réalisée électrochimiquement par circulation à travers une anode placée dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique constituée de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de cations, le compartiment anodique contenant une solution constituée d'ions nitrates présentant une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles/litre, le compartiment cathodique contenant une solution d'ions sulfates présentant une molarité comprise entre 0,5 et 4 moles/litre, les cations étant identiques dans les deux compartiments, l'oxydation étant réalisée à température ambiante.

2) Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon 1 caractérisé en ce qu'il est formé d'une cellule électrochimique constituée de deux cylindres coaxiaux, un cylindre formant le compartiment anodique, l'autre cylindre formant le compartiment cathodique, les deux compartiments étant séparés par une membrane échangeuse de cations.

FIGURE UNIQUE

