RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 486 818**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 15877**

(54) **Procédé de traitement d'un gaz contenant des oxydes d'azote.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **B 01 D 53/34; C 01 B 21/20, 21/40.**

(22) Date de dépôt ..... 18 juillet 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 22-1-1982.

(71) Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Thomas Nenner et Jean Grosbois.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bernard Robineau, service brevets chimie et polymères,
B. P. 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN GAZ CONTENANT DES OXYDES D'AZOTE

La présente invention concerne un procédé de traitement d'un courant gazeux contenant des oxydes d'azote ; elle concerne plus particulièrement la séparation des oxydes d'azote du courant gazeux les contenant et l'application de ce procédé à l'épuration des gaz résiduaires.

On connaît depuis longtemps la synthèse de l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac au moyen d'oxygène. La première réaction mise en oeuvre à température élevée fournit le monooxyde d'azote NO, lequel est ensuite oxydé par l'oxygène à température plus faible pour fournir le bioxyde d'azote NO_2, qui à son tour subit avec l'eau une réaction de dismutation fournissant l'acide nitrique et du monooxyde d'azote dans des colonnes d'oxydo-absorption. Le monooxyde d'azote est à son tour réoxydé par l'oxygène restant et le processus se poursuit par dismutation.

Un atelier conventionnel de fabrication d'acide nitrique comprend habituellement deux colonnes d'absorption. Dans la deuxième colonne, cependant, la pression partielle d'oxygène et les pressions partielles des oxydes d'azote (NO et NO_2) dans le courant gazeux sont telles que le processus d'oxydation et d'absorption se ralentit à un point tel qu'il faudrait augmenter considérablement le nombre des plateaux de la colonne pour éliminer les oxydes d'azote non transformés en acide nitrique qui sont présents dans le courant gazeux résiduaire. C'est pourquoi, afin d'éviter des investissements trop onéreux, les gaz résiduaires sont rejetés à l'atmosphère avec des quantités sensibles d'oxydes d'azote comprises par exemple entre 500 et 2000 vpm. Ces rejets présentent deux inconvénients notables : d'une part ils représentent une perte de production que l'on peut évaluer à environ 1 % ou plus, et, d'autre part ils provoquent un sérieux problème de pollution de l'environnement. A cet égard les différentes législations nationales récemment publiées exigeront que les gaz résiduaires contiennent des valeurs notablement plus faibles en oxydes d'azote (NO_X). C'est ainsi que la norme française exigera moins de 400 vpm et la norme des EUA moins de 255 vpm.

C'est pourquoi de nombreux procédés ont été proposés pour réduire à des valeurs admissibles la teneur en NO_x du courant gazeux résiduaire. Certains de ces procédés font utilisation d'une réaction destructive des oxydes d'azote par l'ammoniac, le cas échéant en présence d'un catalyseur approprié, ce par quoi l'on réduit les oxydes d'azote en azote. Ces procédés consomment une quantité substantielle d'ammoniac. D'autres procédés font appel à une absorption des oxydes d'azote dans une solution appropriée, comme par exemple une solution aqueuse de base ou une suspension d'hydroxyde de calcium pour donner des nitrites, lesquels sont des des sous-produits difficiles à valoriser (voir brevet EUA 3.034.853). D'autres procédés enfin font appel à une oxydation complémentaire des oxydes d'azote contenus dans le courant gazeux au moyen d'un agent oxydant, le cas échéant en présence d'un catalyseur solide, et l'absorption du gaz oxydé par une solution aqueuse sous forme d'acide nitrique ce par quoi l'on recueille une solution d'acide nitrique concentrée à plus de 70 % (voir brevet EUA 4.081.517).

Il est également connu d'absorber les oxydes d'azote d'un courant gazeux au moyen d'une solution aqueuse d'acide nitrique dilué ce par quoi l'on obtient une solution d'acide nitreux dans ladite solution et un courant gazeux épuré en NO_x. Ensuite on régénère la solution de mise en contact par la réaction inverse de l'absorption en modifiant la température et la pression ou en oxydant HNO_2 par l'oxygène.

Compte tenu de la faible absorption de NO_x dans l'acide dilué, ce procédé nécessite les appareils de contact et un dispositif de régénération de tailles conséquentes. Il existe donc un besoin pour un procédé économique d'élimination et de récupération des NO_x d'un courant gazeux.

La présente invention concerne un nouveau procédé d'élimination des oxydes d'azote contenus dans un courant gazeux caractérisé en ce que le courant gazeux est mis en contact avec une solution aqueuse contenant un sel de cérium IV et des ions nitrate, ce par quoi l'on récupère une solution aqueuse, enrichie en ions nitrate et en ions cérium III et un courant gazeux substantiellement épuisé en NO_x.

L'invention concerne également un procédé de régénération de la solution aqueuse, après sa mise en contact, par passage dans une cellule d'électrolyse sous tension de courant continu ce par quoi, l'on régénère les ions cérium IV à l'anode et l'on dégage NO_x à la cathode.

L'invention concerne également un procédé continu de traitement d'un courant gazeux contenant des oxydes d'azote au moyen d'une solution recyclée contenant un sel de cérium IV après traitement du courant gazeux et passage dans la cellule d'électrolyse.

L'invention sera mieux comprise en se référant à la description suivante. Le courant gazeux traité selon la présente invention contient des oxydes d'azote (NO_x) essentiellement sous forme de NO et de NO_2. La teneur en NO_x dans le gaz est généralement inférieure à 1 % en volume, de préférence comprise entre 500 et 2000 vpm (volumes par millions). Les autres constituants du gaz soumis au traitement ne sont pas critiques pourvu qu'ils ne réagissent pas avec la solution de mise en contact. C'est ainsi notamment qu'il est indifférent que le gaz contienne ou non de l'oxygène. Le rapport de la teneur en NO à la teneur en NO_2 n'est pas critique et peut varier dans de très larges limites. Un gaz typique est représenté par le gaz résiduaire sortant des tours d'oxydo-absorption d'une unité de fabrication d'acide nitrique.

La solution aqueuse de mise en contact est une solution d'un sel de cérium IV choisi de préférence parmi le nitrate ou le sulfate. Elle peut également être obtenue par dissolution dans l'eau de nitrate double de cérium IV et d'ammonium. Elle peut aussi être obtenue par oxydation anodique d'une solution de sel de cérium III. La concentration en cérium IV de la solution de mise en contact n'est pas critique mais dans la pratique elle est généralement comprise entre 0,1 et 1 mole par litre. De plus, la solution contient des ions nitrates à une concentration de préférence comprise entre 1 et 12 moles par litre, les ions nitrates étant de préférence apportés par l'acide nitrique.

Dans une variante préférée de mise en oeuvre, la solution contient en outre un ou des cations métalliques dont le potentiel

normal d'oxydo-réduction est compris entre 0 et 0,9 V/EHN (Electrode à hydrogène normale) et dont les formes oxydée et réduites sont solubles dans ladite solution. Ceux-ci permettent comme on le verra par la suite de réduire à la cathode l'acide nitrique dilué en NO et NO_2 et non pas en H_2 ou en N_2O, pour les densités de courant industrielles. L'emploi de HNO_3 dilué est avantageux puisqu'il réduit considérablement la corrosion de l'appareillage. A titre d'exemples non limitatifs de tels cations, on peut citer ceux de fer et de titane. Habituellement la concentration en un tel cation est comprise entre 0,1 et 1 mole par litre de solution.

La mise en contact du courant gazeux chargé en NO_x avec la solution aqueuse précédemment définie se réalise dans un appareil de contact bien connu à grande surface d'échange liquide-gaz, fonctionnant à co-courant ou contre-courant des phases. Le rapport entre le débit de gaz (en Nm^3/h) et le débit de la solution de contact est fonction de la teneur initiale du gaz en NO_x, du rapport d'épuisement souhaité en NO_x, de l'efficacité de l'appareil de contact. Habituellement il est compris entre 2/1 et 600/1. Bien entendu, il est possible d'augmenter ce rapport en opérant sous pression de gaz plus élevée.

La température de mise en contact n'est pas critique. Toutefois, habituellement, on préfère qu'elle se réalise entre 0 et 50°C, de préférence à 20°C. La pression de mise en contact n'est pas critique. Toutefois pour obtenir un rapport d'épuisement élevé en NO_x entre le gaz entrant et le gaz sortant de l'appareil de mise en contact, il est judicieux, afin de diminuer la taille de l'appareil, d'opérer sous une pression supérieure à la pression atmosphérique allant jusqu'à 20 bars absolus, de préférence au voisinage de 5 bars.

Après la mise en contact, le courant gazeux, substantiellement exempt d'oxydes d'azote, est en général rejeté à l'atmosphère sans provoquer les problèmes habituels de pollution. C'est ainsi que partant d'un courant gazeux contenant 1000 vpm, il est possible de rejeter un courant gazeux contenant moins de 150 vpm de NO_x.

Au cours de l'étape de contact, les oxydes d'azote sont absorbés par la solution de traitement et transformés en ions

nitrates par une fraction des ions cérium IV présents qui se réduit en cérium III. On récupère donc à la sortie de l'appareil de contact une solution enrichie en ions cérium III et en ions nitrate provenant de l'absorption oxydation des NO_x.

Ensuite dans un procédé industriel continu, la solution obtenue est traitée pour en récupérer NO_x sous une forme concentrée et pour régénérer la solution de contact en cérium IV. Le traitement précédent se réalise par passage dans une cellule d'électrolyse sous tension de courant continu dans laquelle le cérium III est oxydé à l'anode et l'acide nitrique formé se transforme en NO_x à la cathode.

Sur la figure 1 ci-jointe, on illustre l'ensemble des moyens nécessaires à la mise en oeuvre de l'invention dans un mode de réalisation préféré. Le courant de gaz à traiter venant par la ligne (1) est divisé en un courant principal (2) et un courant dérivé (3) dont l'utilisation sera explicitée après. Le courant (2) alimente un appareil de contact gaz-liquide (4) à contre-courant d'un courant aqueux recyclé (5) contenant des ions cérium IV et des ions nitrate. Le courant gazeux substantiellement épuré en NO_x sort en (6) est en général rejeté à l'atmosphère. La solution aqueuse de contact quitte l'appareil (4) par la ligne (7) et est divisé en deux courants (8) et (9), le premier (8) alimentant les compartiments anodiques représentés schématiquement par (10) d'une ou de plusieurs batteries de cellules électrolytiques à séparateur (11) et le deuxième (9) alimentant les compartiments cathodiques (12) correspondants, les cellules étant sous tension de courant continu. Une autre variante moins préférée consiste à faire passer toute la solution dans les compartiments cathodiques et ensuite dans les compartiments anodiques.

Dans les compartiments cathodiques (12) des cellules, on introduit le courant gazeux (3) relévé sur le courant gazeux à traiter, dont le débit est en général modéré, et dont le but est d'entraîner les NO_x formés à la cathode. Dans une autre variante le prélèvement sur le gaz à traiter est supprimé et le courant (3) est constitué de gaz inerte tel que de l'air.

On récupère à la sortie des compartiments cathodiques un courant gazeux (13) substantiellement enrichi en NO_x, qui, sur une

unité de fabrication d'acide nitrique, le cas échéant après passage dans un dévésiculeur (14) est recylé en amont du procédé nitrique dans les zones d'oxydo-absorption non représentées, et un courant aqueux (15) qui, de préférence est réuni à la solution aqueuse (8) alimentant les compartiments anodiques. On récupère à la sortie des compartiments anodiques une solution aqueuse régénérée (16) en cérium IV qui constitue le courant recyclé (5) à la zone de mise en contact (4).

L'invention sera mieux comprise en se référant aux exemples suivants.

EXEMPLE 1

Cet exemple est illustré par la figure 2 et fonctionne avec deux batteries de cellules électrolytiques, les éléments identiques des figures 1 et 2 étant représentés par les mêmes chiffres.

L'installation comprend essentiellement une tour d'absorption des gaz (4) et un ensemble d'électrolyse (10), (10'), (12), (12'). La tour d'absorption est constituée d'une colonne équivalente à 6 plateaux théoriques. L'ensemble d'électrolyse est constitué de deux batteries de cellules identiques, chaque batterie étant composée de 12 cellules de forme plane serrées dans une presse. Chaque cellule est constituée d'un cadre supportant des électrodes bipolaires de 1,1 x 2,1 m constituées de titane sablé revêtu de platine galvanique sur les deux faces. Les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par une membrane 11, 11' en polymère perfluoro sulfoné de marque commerciale NAFION 425 (Du Pont de Nemours). La distance de séparation entre l'anode et la membrane est maintenue à 3 mm grâce à des séparateurs en plastique qui provoquent des turbulences et accroissent le transfert de masse entre la solution et l'anode. La distance membrane-cathode est de 6 mm. En plus, chaque compartiment cathodique comporte une admission (3'), (3") de gaz qui est une partie aliquote (3) du gaz à traiter. Les deux batteries de cellules sont branchées en parallèle électrique, et sont traversées successivement par la solution.

Les électrodes étant bipolaires, les cellules sont en série électrique. Elles sont alimentées en parallèle par la solution, le débit dans chaque cellule étant le douzième du débit principal.

On traite un gaz résiduaire d'un atelier d'acide nitrique de capacité de 200 tonnes/jour, contenant 1000 vpm de NO_x dans un rapport molaire NO/NO_2 = 2,5 sous un débit de 29000 Nm^3/heure. On introduit 28650 Nm^3/h de ce gaz dans la tour d'absorption (4) en contact à contre-courant avec 18 m^3/h d'une solution (5) d'acide nitrique 8 M/l, contenant 0,2 M/l de nitrate cérique, 0,3 M/l de nitrate céreux.

En sortie de colonne, le gaz (6) contient 140 vpm de NO_x, la solution (7) contient 0,45 M/l de CeIII et 0,05 M/l de CeIV. Cette solution alimente les cellules d'électrolyse avec un débit de 16,2 m^3/h dans les compartiments anodiques et de 1,8 m^3/h dans les compartiments cathodiques.

Dans ces conditions, en appliquant une tension de 18 volts, l'intensité s'établit autour de 4000 A pour la première cellule et de 3500 A pour la seconde.

La solution ressort des compartiments cathodiques de la deuxième batterie en (15) sans CeIV, appauvrie en nitrate et chargée de 0,10 M/l d'HNO_2, avant d'être envoyée dans les compartiments anodiques correspondants. Le gaz primaire est injecté en (3'), (3") sous un débit de 175 Nm^3/h dans chaque ensemble de compartiments cathodiques, d'où il ressort sous un débit global de 350 Nm^3/h chargé à 70.000 vpm de NO_x ayant un rapport molaire NO/NO_2 voisin du rapport d'entrée, et est renvoyé en tête des colonnes de production d'acide nitrique après avoir traversé le dévésiculeur (14). La solution sortant des compartiments anodiques contient 0,2 M/l de CeIV, 0,3 M/l de CeIII et est renvoyée en haut de la tour d'absorption.

La consommation d'électricité est égale à 16 KWh/tonne d'acide nitrique produit normalement par l'atelier, dont la production se trouve augmentée de 1,7 tonne d'acide nitrique par jour.

EXEMPLE 2

On reprend le même appareillage que dans l'exemple 1. On alimente la tour (4) avec 12 m^3/h d'une solution d'acide nitrique 4 M/l additionnée de 0,5 M/l de nitrate de cérium (dont 0,2 M/l sont sous forme cérique) et de 0,4 M/l de sulfate de fer. On traite 25000 Nm^3/h de gaz à 800 vpm de NO_x en injectant 24700 Nm^3/h dans la tour et 300 Nm^3/h dans les compartiments cathodiques des cellules précédentes. A la sortie de la tour, le gaz contient 80 vpm de NO_x, la solution contient 0,05 M/l de CeIV. On alimente les compartiments anodiques et cathodiques avec respectivement 10 et 2 m^3/h de cette solution. En appliquant une tension de 16 volts aux deux batteries en parallèle, l'intensité s'établit autour de 3000 A pour les deux cellules. La solution cathodique ressort chargée à 0,05 M/l en HNO_2 et est renvoyée dans les compartiments anodiques correspondants. Une partie du gaz à épurer est injecté dans chaque compartiment cathodique avec un débit de 12,5 Nm^3/h d'où il ressort chargé à 60000vpm de NO_x et est envoyé à la production d'acide nitrique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération des oxydes d'azote (NO_x) contenus dans un courant gazeux caractérisé en ce que l'on met en contact ledit courant avec une solution aqueuse contenant un sel de cérium IV et des ions nitrate ce par quoi l'on récupère une solution enrichie en ions nitrate et en ions cérium III et un courant gazeux substantiellement épuré en NO_x.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anion du sel de cérium (IV) est choisi parmi le nitrate, le sulfate.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution aqueuse de cérium IV est obtenue par dissolution de nitrate double d'ammonium et de cérium IV.

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la solution de sel de cérium IV est obtenue par oxydation anodique d'une solution de sel de cérium III.

5. Procédé selon une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'en plus la solution contient des ions nitrate, en une concentration comprise entre 1 et 12 moles/litre, apportés de préférence au moyen d'acide nitrique.

6. Procédé selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration de la solution en cérium IV est de préférence comprise entre 0,1 et 1 mole par litre.

7. Procédé selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la solution aqueuse de sel de cérium IV contient en plus des cations métalliques dont le potentiel normal est compris entre 0 et 0,9 volt par rapport à l'électrode à hydrogène normale et dont les formes oxydée et réduite sont solubles dans ladite solution.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que les cations sont choisis parmi des cations de fer et de titane.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la teneur de la solution en cation est comprise entre 0,1 et 1 mole/litre.

10. Procédé selon une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la mise en contact a lieu à une température

comprise entre 0 et 50°C de préférence à 20°C et à une pression du gaz comprise entre 0 et 20 bars, de préférence entre 1 et 5 bars.

11. Procédé selon une des revendications 1 à 10 caractérisé en en ce qu'en plus la solution aqueuse sortant de la zone de contact est soumise à un traitement de régénération par passage dans une cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu, ce par quoi l'on réoxyde en cérium IV le cérium III et en ce que l'on réduit en NO_x HNO_3 qui sont formés au cours du contact.

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la solution aqueuse sortant de la zone de contact est divisée en un premier courant qui alimente les compartiments anodiques d'une ou plusieurs batteries de cellules électrolytiques à séparateur sous tension de courant continu ce par quoi l'on récupère une solution aqueuse régénérée en cérium IV, et en un deuxième courant qui alimente les compartiments cathodiques correspondants ce par quoi l'on dégage des oxydes d'azote NO_x.

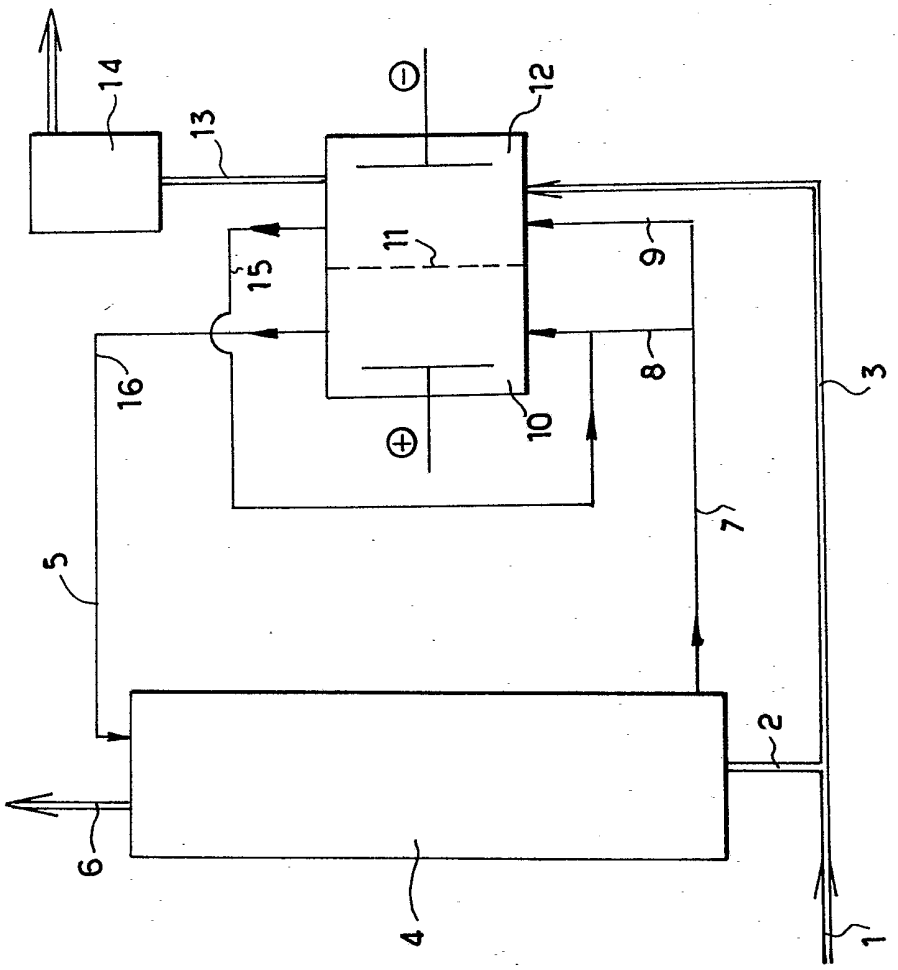
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'en plus on introduit dans les compartiments cathodiques un courant gazeux inerte, de débit limité, qui est choisi parmi le courant gazeux à traiter ou de l'air, ce par quoi l'on récupère un courant gazeux riche en NO_x.

14. Procédé selon une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que le courant aqueux sortant des compartiments cathodiques de la batterie ou des batteries de cellules est réuni au courant aqueux alimentant les compartiments anodique de la batterie de cellules ou de la dernière batterie de cellules.

15. Procédé selon un des revendications 12 à 18 caractérisé en ce qu'en plus, la solution aqueuse régénérée après traitement électrolytique est recyclée à l'étape de mise en contact avec le courant gazeux.

16. Application du procédé selon une des revendications 12 à 19 à une unité de production d'acide nitrique par oxydo-absorption d'un courant gazeux de combustion de l'ammoniac caractérisé en ce que le courant gazeux enrichi en NO_x sortant des cellules d'électrolyse est renvoyé à l'étape d'oxydo-absorption de l'acide nitrique.

Fig.1



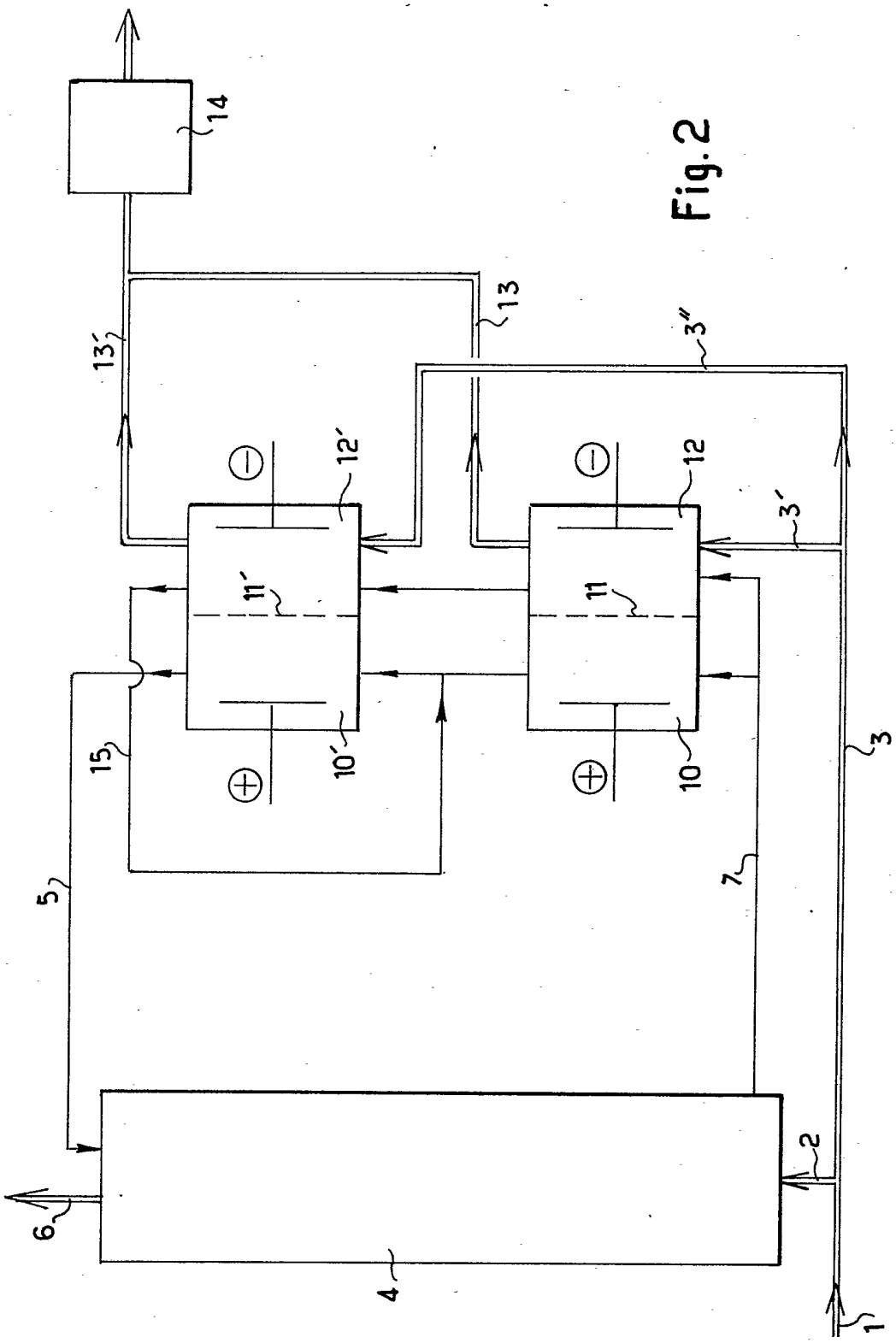


Fig.2