

Réduction de l'acide nitreux par une solution aqueuse d'urée ou d'acide sulfamique en vue du traitement des NO_x d'un effluent gazeux

L. Mahfud, D. Ronze, A. Wehrer, A. Zoulalian *

Université Henri Poincaré, Nancy I—ENSTIB, LERMAB—Équipe Génie des Procédés, BP 239, 54506 Vandœuvre les Nancy Cedex, France

Received 27 May 1995; revised 2 November 1996; accepted 22 November 1996

Abstract

Absorption of nitrogen dioxide from a flue gas in an aqueous solution leads to the formation of nitrous and nitric acids. Nitrous acid is not stable and decomposes into nitrogen monoxide which is more pollutant than nitrogen dioxide. To avoid that reaction, nitrous acid can be reduced to non-pollutant products through specific reagents. The aim of this work is the reduction of nitrous acid by urea or sulfamic acid in a mechanically stirred closed reactor. Under different operating conditions (temperatures from 5 to 38°C, pH between 1 and 4, initial nitrous acid concentration 0.001 or 0.002 kmol m^{-3} , urea or sulfamic acid concentration between 0.002 and 1 kmol m^{-3}), our results allow us to confirm that the kinetics of reaction are of first order with respect to nitrous acid and with respect to the reductor. Values of rate constants as a function of temperature are given at pH = 1 for urea and at pH = 3 for sulfamic acid. Within the studied range of pH, reactivity of sulphamic acid is greater than that of urea. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Résumé

L'absorption du dioxyde d'azote d'un effluent gazeux dans un phase aqueuse conduit à la formation d'acide nitreux et d'acide nitrique. L'acide nitreux est instable et se décompose pour donner le monoxyde d'azote plus polluant que le dioxyde d'azote. Pour éviter cette réaction, l'acide nitreux peut être réduit en produits moins polluants en présence de réactifs spécifiques. La présente étude porte sur la réduction de l'acide nitreux par l'urée et l'acide sulfamique dans un réacteur fermé mécaniquement agité. Pour différentes conditions opératoires (températures comprises entre 5 et 38°C, pH compris entre 1 et 4, concentration initiale de l'acide nitreux 0.001 ou 0.002 kmol m^{-3} , concentration d'urée ou d'acide sulfamique comprise entre 0.002 et 1 kmol m^{-3}), les résultats obtenus permettent d'affirmer que les cinétiques des réactions sont d'ordre 1 par rapport à l'acide nitreux et par rapport au réducteur. Les valeurs des constantes de vitesse en fonction de la température sont données à pH = 1 pour l'urée et à pH = 3 pour l'acide sulfamique. Dans le domaine de pH étudié, la réactivité de l'acide sulfamique est supérieure à celle de l'urée.

Keywords: Acide nitreux; Acide sulfamique; NO_x ; Effluent gazeux; Solution aqueuse

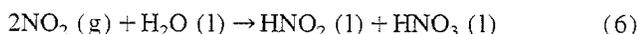
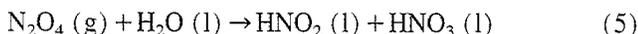
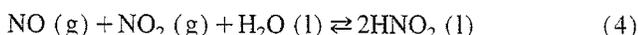
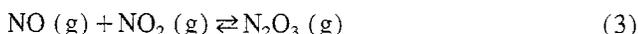
1. Introduction

Les oxydes d'azote comptent parmi les principaux polluants de notre environnement. L'élimination de ces polluants dans les effluents gazeux est une des préoccupations actuelles des scientifiques et des industriels car les normes imposent des teneurs limites pour ces polluants de plus en plus faibles. Comme procédés envisageables figurent la réduction catalytique gaz–solide et l'absorption par une solution ou une suspension aqueuse réactionnelle.

Parmi les absorptions réactionnelles, l'absorption par une solution aqueuse d'urée a été envisagée par Warshaw [1] et par Dyens [2]. Ce procédé présente l'avantage de ne dégager en phase gazeuse que de l'azote et du dioxyde de carbone. Le coût des réactifs est peu élevé. Cependant peu d'études ont été réalisées sur ce procédé [3].

Parmi toutes les opérations d'absorption, l'absorption de NO_x est probablement la plus complexe. Les espèces principales de NO_x sont: NO , NO_2 , N_2O_4 et N_2O_3 . L'absorption de NO_x en présence d'oxygène dans une solution aqueuse se traduit par les réactions suivantes:

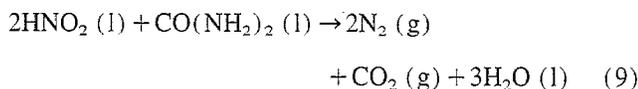
* Corresponding author.



En solution, l'acide nitreux est instable et il se décompose en acide nitrique et en monoxyde d'azote, selon la réaction:

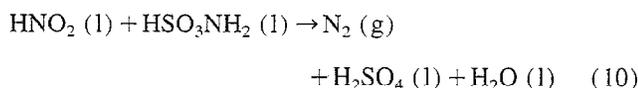


La présence d'urée comme réducteur dans la solution permet d'orienter la décomposition de l'acide nitreux en le transformant en azote et dioxyde de carbone selon la réaction non polluante:



Lasalle et coll. [4] ont étudié la cinétique de cette réaction par une méthode manométrique en présence d'urée en gros excès (rapport molaire $r_m = \{[\text{urée}]_0\} / \{[\text{nitrite}]_0\}$ de 16 à 330). Ils constatent une cinétique d'ordre 0 par rapport à l'urée et d'ordre 1 par rapport aux nitrites et donnent comme expression de la constante cinétique apparente à $\text{pH} = 1$ en fonction de la température (3 à 40°C) la relation: $k = 1.82 \times 10^8 \exp(-60400/RT) \text{ s}^{-1}$.

D'un coût comparable à celui de l'urée, l'acide sulfamique est également un bon réducteur de l'acide nitreux. L'acide sulfamique réagit avec l'acide nitreux en formant de l'azote dans la phase gazeuse et de l'acide sulfurique dans la phase liquide selon la réaction suivante:



Plusieurs auteurs [5,6] ont étudié la cinétique de cette réaction, leurs résultats sont résumés dans le Tableau 1.

Table 1
Réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique

Références	Conditions opératoires	Expression de la vitesse de réaction
Li et Ritter [5]	$\text{pH} = 3.3\text{--}5.6$ $\mu = 0.05\text{--}0.48$ $T = 15\text{--}35^\circ\text{C}$ milieu: solution tampon d'acétate méthode: mesure de l'azote dégagé	$\{d\text{N}_2\}/\{dt\} = k[\text{HNO}_2][\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3\text{NH}_2^-]$ $k = 5.037 + \{T - 25\}/31.2 - 0.72/\mu(1 + \sqrt{\mu})$
Hughes [6]	$T = 0\text{--}35^\circ\text{C}$ $[\text{H}^+] = 0.0125\text{--}0.248 \text{ M}$ $[\text{H}^+] = 0.248\text{--}3.0 \text{ M}$ milieu: solution d'acide perchlorique solution tampon d'acétate méthode: mesure de la consommation de HNO_2	La réaction est catalysée par la solution tampon d'acétate $\{d[\text{HNO}_2]\}/\{dt\} = k[\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{SO}_3\text{NH}_2^-]$ $\{d[\text{HNO}_2]\}/\{dt\} = k'[\text{HNO}_2][\text{HSO}_3\text{NH}_2]$ L'effet catalytique de la solution tampon n'est pas observé, bien que la concentration du tampon ait été modifiée d'un facteur 10

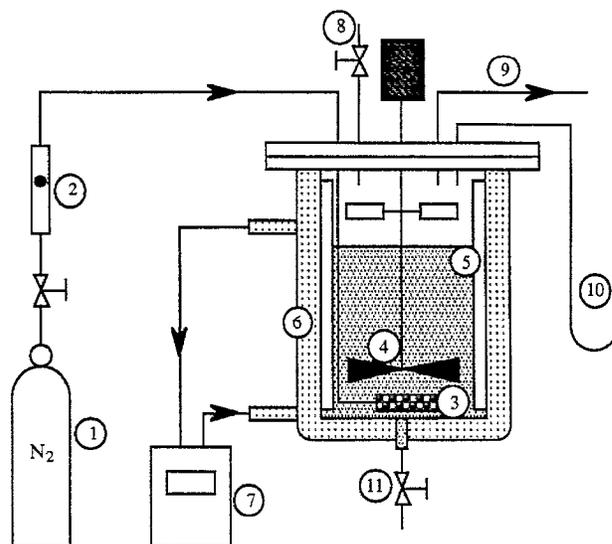


Fig. 1. Dispositif expérimental. (1) Gaz N_2 ; (2) Débitmètre; (3) Distributeur du gaz; (4) Agitateur; (5) Chicanes; (6) Réacteur à double enveloppe; (7) Bain thermostaté; (8) Entrée du réactif; (9) Sortie du gaz; (10) Manomètre à eau; (11) Prise d'échantillon du liquide.

L'objectif de ce travail est de déterminer la cinétique de la réduction de l'acide nitreux par l'urée et par l'acide sulfamique et de préciser l'influence de plusieurs paramètres (pH , vitesse d'agitation, température) sur la vitesse de réaction.

2. Dispositif, méthodes et protocoles expérimentaux

2.1. Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées dans un réacteur fermé mécaniquement agité (Fig. 1). Le réacteur en verre, de volume total 1850 ml, à double enveloppe, est thermostaté à la température choisie. Il est équipé de deux agitateurs (l'un pour la phase liquide et l'autre pour la phase gazeuse) et de 6 chicanes. La production de HNO_2 à partir des oxydes d'azote contenus dans un effluent gazeux est simulée par l'introduction, dans la solution aqueuse de réducteur, d'une solution de nitrite de sodium à l'aide d'une burette surmontant le réacteur. Le pH de la solution est régulé à la valeur choisie

par addition d'acide sulfurique. L'évolution de la pression dans la phase gazeuse surmontant la solution est suivie à l'aide d'un manomètre à eau. La solution aqueuse peut être soutirée par l'intermédiaire d'un robinet de vidange.

Dans tous les essais, le volume de solution de nitrite introduit est choisi pour que la concentration initiale d'acide nitreux soit égale à 0.001 ou 0.002 kmol m⁻³. Les concentrations initiales d'urée et d'acide sulfamique ont été fixées de telle manière que le rapport molaire r_m des concentrations initiales de réducteur et d'acide nitreux soit compris entre 2 et 1000 pour l'urée et entre 1 et 215 pour l'acide sulfamique. Ainsi l'essentiel des essais a été réalisé en présence d'un gros excès de réducteur.

2.2. Méthodes et protocoles expérimentaux

D'une manière générale, à pH et température fixés, l'expression de la vitesse apparente de la réaction de réduction de l'acide nitreux par l'urée peut être exprimée par:

$$r = k[\text{HNO}_2]^n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^m \quad (11)$$

De même, celle de la réduction par l'acide sulfamique peut s'écrire:

$$r = k[\text{HNO}_2]^n[\text{HSO}_3\text{NH}_2]^m \quad (12)$$

Pour déterminer les ordres partiels n , m et la constante de vitesse k , nous réalisons tout d'abord les expériences de réduction avec un gros excès de réducteur. Dans ces conditions, les concentrations en réducteur peuvent être supposées constantes et les expressions de vitesse se réduisent à:

$$r = K[\text{HNO}_2]^n \quad (13)$$

avec

$$K = k[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^m \text{ ou } K = k[\text{HSO}_3\text{NH}_2]^m \quad (14)$$

A partir des évolutions de la concentration en acide nitreux en fonction du temps et d'un bilan de matière intégrant la relation (13), nous déterminerons l'ordre n et la constante apparente K . L'évolution de cette dernière en fonction de la concentration en réducteur nous permettra ensuite d'accéder à l'ordre m et à la constante de vitesse k .

Le suivi des variations de la concentration d'acide nitreux a été envisagé à l'aide des deux méthodes expérimentales suivantes.

2.2.1. Méthode dynamique de désorption (manométrique)

Les phases liquide et gazeuse évoluant en système fermé, on suit, au cours du temps, la variation de pression due au dégagement gazeux. Cette méthode, utilisable dans le cas où un au moins des produits de la réaction est gazeux, est appliquée avec les hypothèses suivantes: (1) la stoechiométrie de la réaction est donnée par l'équation (9) ou (10), (2) la phase gazeuse est considérée comme un gaz parfait.

A volume constant, les produits gazeux dégagés par la réaction créent une augmentation de pression en fonction du temps. Cette augmentation de pression est liée à la consom-

mation d'acide nitreux au cours du temps par la relation différentielle suivante:

$$\frac{dp}{dt} = -\alpha \frac{dn_{\text{HNO}_2}}{dt} \quad (15)$$

p est la pression partielle des produits formés ($p = p_{\text{N}_2} + p_{\text{CO}_2}$ dans le cas de la réduction par l'urée) et α est un coefficient de proportionnalité. En tenant compte de l'équilibre d'absorption des produits gazeux avec la phase liquide, un calcul élémentaire donne l'expression théorique de ce facteur, soit dans le cas de la réduction par l'urée:

$$\alpha = \frac{\frac{3}{2} + \frac{V_L}{V_G} \frac{RT}{H_{\text{CO}_2}}}{\frac{V_L}{H_{\text{CO}_2}} + \frac{V_G}{RT}} \quad (16)$$

Les grandeurs figurant dans la relation (16) sont définies dans les notations. Les conditions aux limites de l'équation (15) sont: instant initial: $n_{\text{HNO}_2} = n_o$ et $p = 0$; instant final: $n_{\text{HNO}_2} = 0$ et $p = p_f$. On en déduit: à l'instant t : $p = \alpha(n_o - n_{\text{HNO}_2})$; à l'instant final: $p_f = \alpha n_o$. Ce qui conduit à:

$$[\text{HNO}_2] = [\text{HNO}_2]_o \left(1 - \frac{p}{p_f}\right) \quad (17)$$

A partir de la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps, la relation (17) permet de déterminer l'évolution de la concentration de l'acide nitreux en fonction du temps. Cette méthode nécessite certaines précautions. Il faut en particulier s'assurer de la bonne étanchéité du réacteur. Certains auteurs suggèrent d'éliminer l'oxygène et le dioxyde de carbone par un balayage initial de la phase liquide par de l'azote et d'opérer à des vitesses d'agitation élevées afin de s'affranchir des limitations du transfert gaz-liquide [4].

2.2.2. Méthode de prélèvement du liquide

A des intervalles de temps réguliers, les prélèvements de liquide sont analysés en faisant réagir l'échantillon sur le réactif de Gries-Saltzman. L'intensité du composé rouge alors obtenu est mesurée par spectrophotométrie à 550 nm et la concentration d'acide nitreux est déduite par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage établie avec des solutions-étalon d'acide. Cette méthode est très reproductible et précise à condition que la réaction de réduction ne soit pas trop rapide. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu la mettre en oeuvre, pour l'acide sulfamique à des pH inférieurs à 3, et pour l'urée à des pH inférieurs à 1.

2.2.3. Comparaison des deux méthodes

Cette comparaison a été faite dans le cas de l'urée à 25°C. La concentration de nitrite étant fixée à 0.001 kmol m⁻³ et le pH à 1, la réaction de réduction a été étudiée pour des taux d'excès r_m variant entre 2 et 1000. Tant que r_m est inférieur à 100, les deux méthodes conduisent à des résultats identiques. Pour des valeurs de r_m supérieures à 100, on observe des différences sur la valeur de la constante apparente de

vitesse K , qui peuvent être importantes [7]. Les causes de ces différences sont certainement multiples (micromélange non maximal, transfert gaz-liquide devenant limitant, influence de la sursaturation avant formation des bulles de gaz, etc...), mais nous n'avons pas pu y remédier. Aussi, comme la méthode de prélèvement est une mesure directe de la concentration de nitrite, c'est la méthode que nous avons retenue pour les concentrations élevées de réducteur; dans ce qui suit, les résultats cinétiques donnés sont essentiellement ceux obtenus en exploitant les expériences de réduction par la méthode de prélèvement. Dans le cas de l'acide sulfamique, cette méthode s'est d'ailleurs révélée plus reproductible que la méthode manométrique.

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1. Réduction de l'acide nitreux par l'urée

3.1.1. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse de réduction de l'acide nitreux augmente avec la vitesse d'agitation tant que cette dernière est inférieure à 550 tr min^{-1} . Au delà, la réduction devient indépendante de la vitesse d'agitation (Fig. 2). En définitive, la réaction nécessite une bonne homogénéité du milieu réactionnel, et une influence du transfert gaz-liquide pour les produits gazeux issus de la transformation n'est pas à écarter. Dans toutes les autres expériences, la vitesse d'agitation a été fixée à 550 tr min^{-1} , valeur au delà de laquelle la réduction de l'acide nitreux devient indépendante de la vitesse d'agitation.

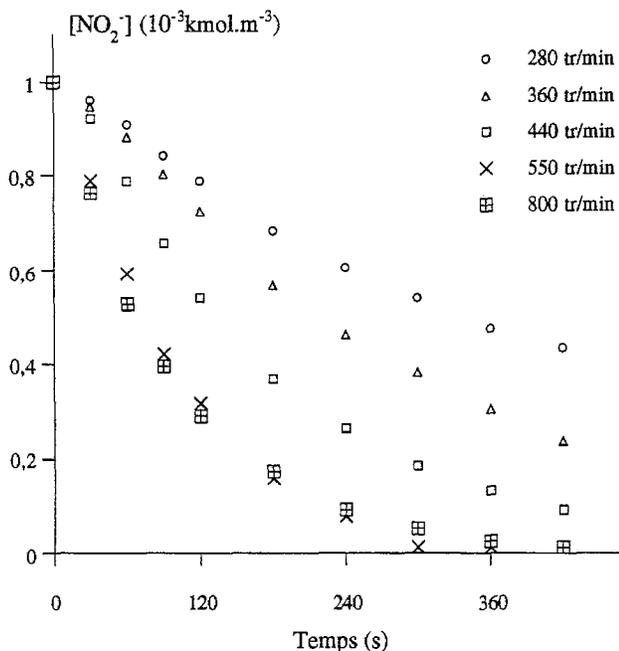


Fig. 2. Influence de la vitesse d'agitation; ($T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1$; $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0 = 0.1 \text{ kmol m}^{-3}$).

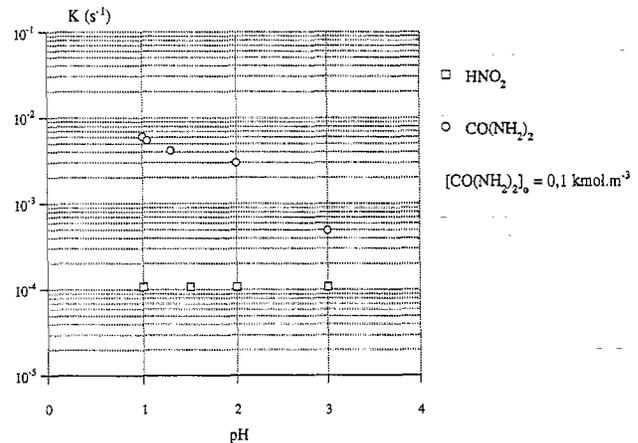


Fig. 3. Influence du pH sur la constante K (s^{-1}); ($T = 25^\circ\text{C}$; $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0 = 0.1 \text{ kmol m}^{-3}$).

3.1.2. Influence du pH

Pour cette réaction qui n'a lieu qu'en milieu acide, le pH est un facteur très important. La Fig. 3 traduit la diminution de la constante de vitesse K en fonction du pH. A $\text{pH} = 3$ la vitesse de réduction est faible et du même ordre de grandeur que la vitesse de décomposition de l'acide nitreux en monoxyde d'azote (Fig. 3). Afin de pouvoir négliger la décomposition de l'acide nitreux par rapport à sa réduction par l'urée, il faut opérer à pH inférieur à 2. Les expériences suivantes ont été réalisées à $\text{pH} = 1$.

3.1.3. Cinétique apparente de la réaction ($\text{pH} = 1$ et $T = 25^\circ\text{C}$)

3.1.3.1. Ordre par rapport à la concentration de l'acide nitreux (n)

La variation linéaire de $\text{Ln}(\{[\text{HNO}_2]\}/\{[\text{HNO}_2]_0\})$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'urée en excès (Fig. 4) montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en acide nitreux ($n = 1$).

3.1.3.2. Ordre par rapport à la concentration de l'urée (m)

Les auteurs qui ont étudié la réaction de réduction de l'acide nitreux ont opéré avec un très gros excès d'urée [1,4]. Dans ces conditions, ils ont obtenu une vitesse de réaction indépendante de la concentration en urée. Nous avons pensé qu'il était important de minimiser cet excès. Ainsi, nous avons étudié la réaction en faisant varier le taux d'excès r_m à partir de valeurs plus faibles.

Pour des valeurs de r_m comprises entre 2.5 et 215 la relation entre $\text{Ln}(K)$ et $\text{Ln}([\text{CO}(\text{NH}_2)_2])$ est linéaire et la pente est voisine de 1 (Fig. 5). Nous pouvons donc affirmer que la vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport à l'urée. La constante de vitesse obtenue par régression linéaire à $\text{pH} = 1$ et $T = 25^\circ\text{C}$ est: $k = 6.37 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.1.4. Influence de la température

La vitesse de la réaction augmente avec la température et la constante de vitesse obéit généralement à la relation d'Arrhénius:

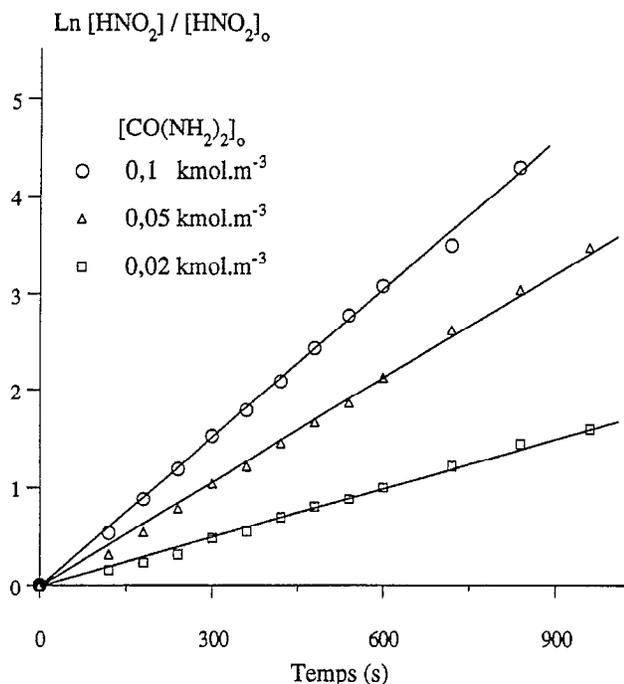


Fig. 4. Variation de $\text{Ln}(\{[\text{HNO}_2]\}/\{[\text{HNO}_2]_0\})$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en urée (kmol m^{-3}); ($T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.001 \text{ kmol m}^{-3}$).

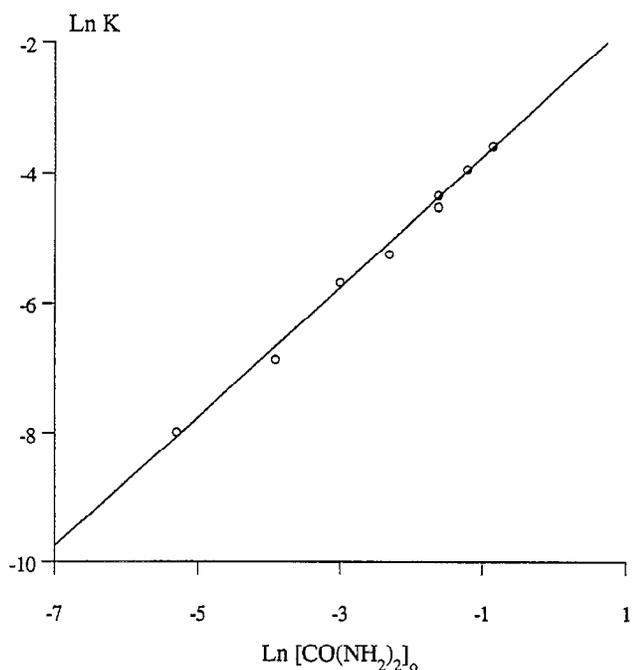


Fig. 5. Variation de la constante $K \text{ (s}^{-1}\text{)}$ en fonction de la concentration en urée; ($T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 1$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.001 \text{ kmol m}^{-3}$).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (18)$$

Entre 276 K et 308 K, la variation de $\text{Ln}(k)$ en fonction de $1/T$ est bien linéaire (Fig. 6). La valeur de l'énergie d'activation obtenue par régression linéaire est comparée à celles de la littérature dans le Tableau 2. La valeur trouvée est voisine de celles de la littérature.

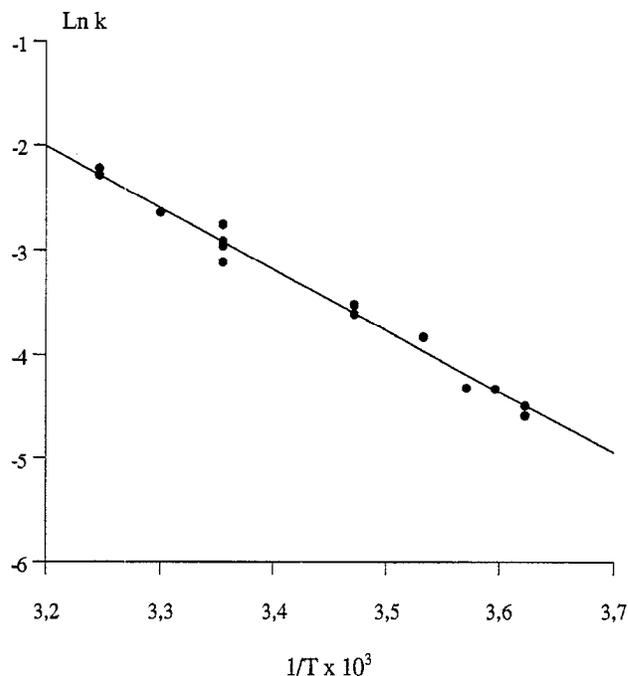


Fig. 6. Variation de la constante de vitesse k en fonction de la température; ($\text{pH} = 1$; $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0 = 0.1 \text{ kmol m}^{-3}$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.001 \text{ kmol m}^{-3}$).

En définitive, la constante de vitesse de la réaction, pour une valeur du pH égale à 1, est donnée en fonction de la température par la relation:

$$k = 1.85 \times 10^7 \exp\left(-\frac{48700}{RT}\right) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (19)$$

3.2. Réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique

3.2.1. Influence du pH

Le pH est un facteur très important pour cette réaction qui n'a lieu qu'en milieu acide. La Fig. 7 traduit la diminution de la constante de vitesse de la réaction en fonction du pH . Pour un $\text{pH} = 4$, la vitesse de réduction est faible. Cette diminution importante de la cinétique au delà du $\text{pH} = 3.5$ n'est pas seulement due à la diminution des ions H^+ , mais peut aussi être liée à la protonation de l'acide sulfamique [6]. Donc, le pH doit être maintenu inférieur à 3.5 pour que la vitesse de la réaction de réduction soit suffisamment rapide devant celle de la réaction de décomposition de l'acide nitreux. Nous nous placerons désormais dans ces conditions en fixant le pH à 3.

3.2.2. Cinétique apparente de la réaction ($\text{pH} = 3$ et $T = 25^\circ\text{C}$)

3.2.2.1. Ordre par rapport à la concentration de l'acide nitreux (n)

La variation de $\text{Ln}(\{[\text{HNO}_2]\}/\{[\text{HNO}_2]_0\})$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'acide sulfamique (Fig. 8) est linéaire, ce qui montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en acide nitreux.

Table 2
Valeurs de l'énergie d'activation pour la réduction de l'acide nitreux par l'urée

Références	E_A (kJ mol ⁻¹)	Méthode utilisée
Jethani et coll. [3]	46.6	Évaluée à partir des données de l'absorption de NO _x dans une solution d'urée [1]
Lasalle et coll. [4]	60.4	Méthode manométrique
Notre résultat	48.7	Méthodes de prélèvement du liquide et manométrique

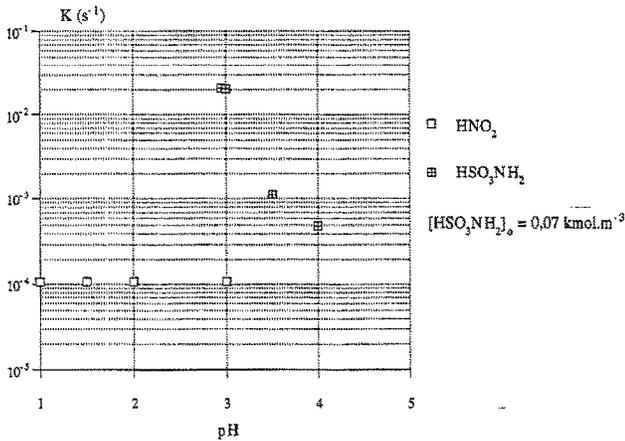


Fig. 7. Influence du pH sur la constante K (s⁻¹); ($T=25^{\circ}\text{C}$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.002 \text{ kmol m}^{-3}$; $[\text{HSO}_3\text{NH}_2]_0 = 0.07 \text{ kmol m}^{-3}$).

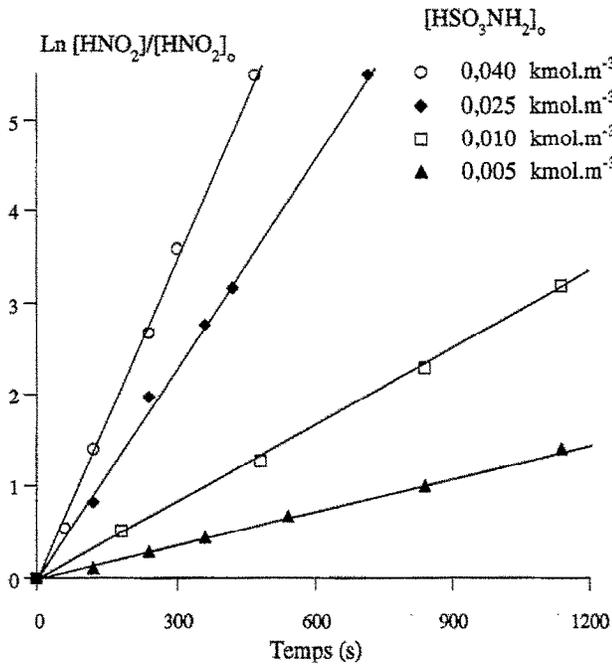


Fig. 8. Variation de $\text{Ln}(\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_2]_0})$ en fonction du temps pour différentes concentrations en acide sulfamique (kmol.m⁻³); ($T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=3$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.002 \text{ kmol m}^{-3}$).

3.2.2.2. Ordre par rapport à la concentration de l'acide sulfamique (m)

Les expériences effectuées à différentes concentrations en acide sulfamique permettent d'étudier l'évolution de la constante K en fonction de cette concentration. La Fig. 9 montre que l'ordre par rapport à l'acide sulfamique est de 1. La constante de vitesse obtenue par régression linéaire à $\text{pH}=3$ et $T=25^{\circ}\text{C}$ est: $k = 2.89 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

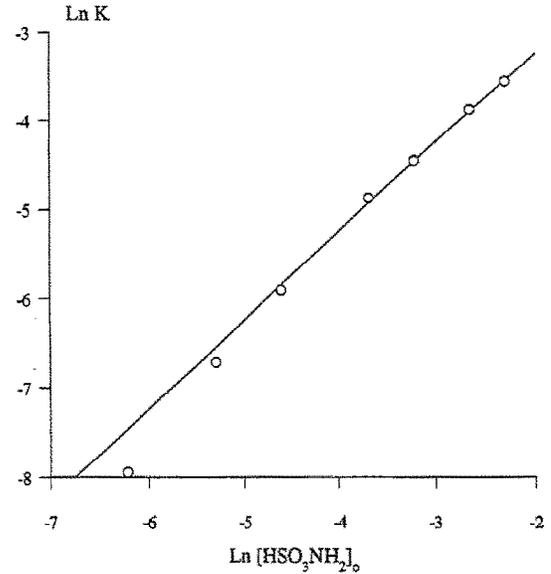


Fig. 9. Variation de la constante K (s⁻¹) en fonction de la concentration en acide sulfamique; ($T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=3$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.002 \text{ kmol m}^{-3}$).

3.2.3. Influence de la température

La vitesse de la réaction augmente avec la température. pour des températures comprises entre 283 et 298 K, la Fig. 10 montre que la constante de vitesse vérifie la loi d'Arrhénius (relation (18)). L'énergie d'activation ainsi obtenue est légèrement inférieure à celles publiées dans la littérature (Tableau 3).

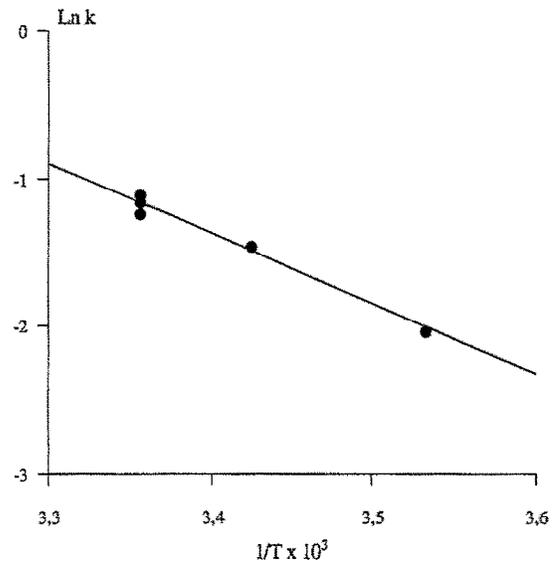


Fig. 10. Variation de la constante de vitesse k en fonction de la température; ($\text{pH}=3$; $[\text{HNO}_2]_0 = 0.002 \text{ kmol m}^{-3}$; $[\text{HSO}_3\text{NH}_2]_0 = 0.07 \text{ kmol m}^{-3}$).

Table 3
Valeurs de l'énergie d'activation pour la réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique

Références	E_A (kJ mol ⁻¹)	Méthode utilisée
Li et Ritter [5]	54.6	Mesure le gaz N ₂ dégagé
Hughes [6]	47.5	Mesure HNO ₂ consommé
Notre résultat	39.7	Mesure HNO ₂ consommé

L'expression de la constante de vitesse de la réaction en fonction de la température, pour un pH égal à 3, s'écrit:

$$k = 2.86 \times 10^6 \exp\left(-\frac{39\,700}{RT}\right) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

3.2.4. Comparaison de la réactivité de l'acide sulfamique et de l'urée sur l'acide nitreux

Pour comparer l'importance relative de la décomposition de l'acide nitreux vis-à-vis de sa réduction par l'urée ou par l'acide sulfamique, nous présentons les valeurs des constantes de vitesse à 25°C en fonction du pH sur la Fig. 11.

- Les constantes de vitesse des réactions de réduction par l'urée ou par l'acide sulfamique sont des fonctions croissantes de l'acidité du milieu.

- En raison de la rapidité de la réaction à des pH inférieurs à 3, nous n'avons pas pu mesurer la cinétique de la réaction de réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique à pH = 2. Ceci a été fait depuis par l'intermédiaire d'une autre méthode d'analyse de la concentration d'acide nitreux; nous avons pu confirmer qu'à pH = 2, la constante de vitesse de la réduction par l'acide sulfamique est nettement supérieure à celle obtenue pour l'urée. Il est donc possible, avec l'acide sulfamique, d'opérer dans des conditions de pH moins acide (par exemple pH = 3), et donc en l'absence d'acide complémentaire, car des concentrations adéquates d'acide sulfamique permettent d'atteindre ces valeurs de pH. Certes, la décomposition de l'acide nitreux par l'acide sulfamique conduit à la formation d'acide sulfurique, mais en cas de besoin l'élimination des ions sulfates est facile à réaliser.

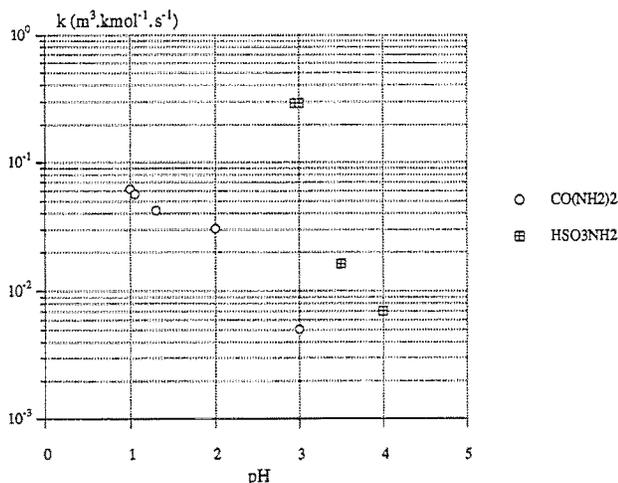


Fig. 11. Comparaison des constantes de vitesse k en fonction du pH à 25°C.

4. Conclusion

La réduction de l'acide nitreux par l'urée est favorisée en milieu acide et doit être réalisée à des pH inférieurs à 2 pour éviter la réaction de décomposition de l'acide en monoxyde d'azote. La vitesse de la réaction est d'ordre cinétique un par rapport à l'acide nitreux comme par rapport à l'urée. A pH = 1, la constante de vitesse est exprimée par: $k = 1.85 \times 10^7 \exp(-\{48\,700\}/\{RT\}) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

De même, la réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique est favorisée en milieu acide; elle doit être réalisée à des pH inférieurs à 3.5 pour éviter la réaction de décomposition de l'acide nitreux en monoxyde d'azote. Ces valeurs de pH peuvent être obtenues sans adjonction d'un autre acide dans le milieu. La vitesse de la réaction est d'ordre cinétique un par rapport à l'acide nitreux comme par rapport à l'acide sulfamique. A pH = 3, la constante de vitesse est exprimée par: $k = 2.86 \times 10^6 \exp(-\{39\,700\}/\{RT\}) \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pour des pH compris entre 1 et 3, à 25°C, les constantes de vitesse de la réaction de réduction de l'acide nitreux par l'acide sulfamique sont nettement supérieures à celles de la réaction de réduction par l'urée. Il semble donc, sur la base des données cinétiques, que l'acide sulfamique doit être préféré à l'urée pour la réduction d'une solution aqueuse d'acide nitreux.

5. Notations

E	Énergie d'activation	kJ mol ⁻¹
H	Constante de Henry	kmol m ⁻³ atm ⁻¹
k	Constante de vitesse de la réaction	(kmol m ⁻³) ⁿ⁻¹ . s ⁻¹
n	Nombre de moles	kmol
N	Vitesse d'agitation	tr min ⁻¹
p	Pression relative dans le réacteur	atm
r	Vitesse de réaction	kmol m ⁻³ s ⁻¹
r_m	Rapport molaire {[réducteur] _o }/ {[nitrites] _o }	-
R	Constante des gaz parfaits	J mol ⁻¹ K ⁻¹
t	Temps	s
T	Température	K
V	Volume	m ³
[]	Concentration en phase liquide	kmol m ⁻³
α	Facteur de conversion entre la pression et le nombre de moles	atm kmol ⁻¹
μ	Force ionique	

Indices

o	Initial
f	Final

G Gaz
L Liquide

References

- [1] A. Warshaw, Aqueous slightly acidic urea scrub, US patent no. 3565575, 1971.
- [2] P.J. Dyens, S.A. Socrematic, Procédé et dispositif d'élimination par voie humide des oxydes d'azote d'un effluent gazeux, Brevet français no. 8513146, 1985.
- [3] K.R. Jethani, N.J. Suchak, J.B. Joshi, Selection of reactive solvent for pollution abatement NO_x , Gas Sep. Pur. J. 4 (1990) 8–28.
- [4] A. Lasalle, C. Roizard, N. Midoux, P. Bourret, P.J. Dyens, Kinetics of the chemical reaction of nitrous acid with urea, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 777–780.
- [5] J.C.M. Li, D.M. Ritter, Decomposition of nitrosyl disulfonate ion^{IV}. The reaction of sulfonate ion with nitrous acid, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5828–5830.
- [6] M.N. Hughes, Kinetic study of the reaction between nitrous acid and sulphamic acid, J. Chem. Soc. (A) (1967) 902–905.
- [7] L. Mahfud, Etude de la réduction du dioxyde d'azote d'un effluent gazeux dans un réacteur gaz-liquide mécaniquement agité, Thèse INPL, Nancy, France, 1994.