

## Recherches sur la récupération des gaz nitreux

par

E. Briner, S. Niewiazski et J. Wiswald.

(13. III. 22.)

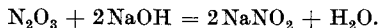
Les gaz nitreux sont, comme on sait, des mélanges d'air et de divers oxydes d'azote formés par l'oxyde d'azote lui-même et ses stades supérieurs d'oxydation. Leur récupération est un problème d'un grand intérêt technique, car ils se produisent ou interviennent dans toute une série d'opérations industrielles des plus importantes.

Le phénomène fondamental de cette récupération est l'oxydation de l'oxyde d'azote. En effet, NO par lui-même n'est absorbable ni par l'eau, ni par les alcalis, ni par les acides. Pour l'absorber, il faut donc, au préalable, le transformer en oxydes supérieurs; de même aussi, s'il s'agit de récupérer les gaz nitreux par le froid, il est nécessaire de transformer l'oxyde NO en oxydes supérieurs  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , dont les températures de condensation sont bien supérieures à celles de l'oxyde d'azote. Ainsi donc l'étude du problème de la récupération se ramène tout naturellement à celle du problème de l'oxydation du gaz NO.

Sur cette question, malgré les multiples travaux effectués, il reste encore de nombreux points à résoudre dont quelques-uns ont fait l'objet des présentes recherches.

### 1°. Formation de nitrite par réaction du mélange NO + NO<sub>2</sub> sur un alcali.

Cette formation s'interprète facilement si l'on admet avec *Raschig*<sup>1)</sup> que NO et NO<sub>2</sub> gazeux se combinent intégralement en N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gazeux, lequel réagirait ensuite comme anhydride avec l'alcali suivant:

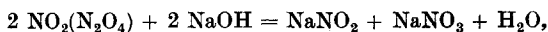


A cette théorie, *Lunge*<sup>2)</sup> oppose les mesures de *Ramsay* et *Cundall*, d'après lesquelles N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'existerait pas à l'état gazeux. Pour expliquer

<sup>1)</sup> *Raschig*, Z. ang. Ch. **1905** (2) 1281.

<sup>2)</sup> *Lunge*, différents articles dans Z. ang. Ch. **1905** et **1906**.

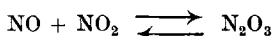
la formation du nitrite il suppose alors que le nitrate, formé à partir du peroxyde selon l'équation :



est réduit en nitrite par l'oxyde NO du mélange NO + NO<sub>2</sub>.

Mais cette explication n'est pas confirmée par les faits expérimentaux, car si NO est capable de réduire l'acide nitrique, il reste sans action sur les nitrates.

Entre ces deux points de vue entiers, se place l'interprétation de *Le Blanc*<sup>1)</sup> : N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe à l'état gazeux à de faibles concentrations dans le système en équilibre; les molécules N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réagissent avec l'alcali pour donner du nitrite et se reforment au fur et à mesure de leur disparition à partir du mélange NO + NO<sub>2</sub>, conformément au processus réversible :



Cette explication est corroborée par les recherches récentes de *Wourtsel*<sup>2)</sup>, qui a établi l'existence réelle à l'état gazeux de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des concentrations d'équilibre de quelques %.

Mais, à notre sens, la question n'est pas encore tranchée par cette dernière théorie. En l'adoptant, en effet, il faut prévoir qu'avec la dilution croissante du mélange NO + NO<sub>2</sub> dans un gaz inerte, le peroxyde NO<sub>2</sub>, ayant de moins en moins de chances de rencontrer les molécules de NO pour former N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s'absorbera de plus en plus, pour son propre compte, en donnant du nitrate en proportions croissantes, pendant que des quantités correspondantes de NO s'échapperont.

Or, sur ce point, on trouve précisément une expérience de *Raschig*<sup>3)</sup>, d'après laquelle, même dans un mélange NO + NO<sub>2</sub> fortement dilué dans l'azote, l'absorption par l'alcali se fait uniquement sous forme de nitrite. Cette expérience, si son résultat est exact, serait donc cruciale aussi bien pour la théorie de *Lunge* que pour l'interprétation de *Le Blanc*. Il nous a paru nécessaire de la reprendre en nous entourant de toutes les précautions nécessaires. Voici quelques chiffres extraits de nos mesures, qui sont en accord complet avec les prévisions déduites ci-dessus du mécanisme proposé par *Le Blanc* :

<sup>1)</sup> *Le Blanc*, Z. El. Ch. **12**, 541 (1906).

<sup>2)</sup> *Wourtsel*, C. R. **170**, 109 (1920).

<sup>3)</sup> *Raschig*, Z. ang. Ch. **1905** (2), 1297.

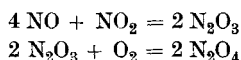
Concentrations de (NO + NO <sub>2</sub> ) dans l'azote	Proportions du mélange (NO + NO <sub>2</sub> )		
	absorbées comme N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	absorbées comme N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	perdues
35%	98 %	0 %	2 %
12%	81,7%	5,4%	12,9%
6%	72,7%	8,7%	18,6%

Ainsi, pour prendre les deux cas extrêmes, si le mélange NO + NO<sub>2</sub> se trouve à l'état très dilué, tout le peroxyde sera absorbé pour lui-même sous forme mi-partie de nitrate, mi-partie de nitrite et le NO échappera complètement; si, par contre, le mélange NO + NO<sub>2</sub> est suffisamment concentré, l'absorption par l'alcali donnera uniquement du nitrite sans perte de NO. C'est là un résultat qui peut présenter un certain intérêt pour l'étude de la récupération des gaz nitreux.

## 2°. Mécanisme de la peroxydation du gaz NO.

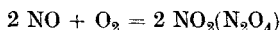
Deux interprétations sont proposées:

Peroxydation avec formation intermédiaire de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Raschig*<sup>1</sup>), *Jolibois* et *Sanfourche*<sup>2</sup>)), selon:



elle est d'ailleurs compatible avec la dissociation partielle de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'état gazeux.

Peroxydation directe (*Lunge*<sup>3</sup>), *Bodenstein*<sup>4</sup>), *Wourtsel*<sup>5</sup>)) selon:



Pour élucider cette question, nous avons eu recours à l'emploi des basses températures réalisées à l'aide de l'air liquide. A ces basses températures, le N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit se condenser instantanément après sa formation et dès lors, s'il constitue le stade intermédiaire, il faut s'attendre à constater sa prédominance dans les produits condensés, surtout si le mélange comporte un très grand excès de NO.

Or, comme le montrent nos expériences, dont voici quelques résultats:

<sup>1</sup>) *Raschig*, loc. cit.

<sup>2</sup>) *Jolibois* et *Sanfourche*, C. R. **168**, 236 (1919); *Sanfourche* Bl. [4] **25**, p. 533 (1919).

<sup>3</sup>) *Lunge*, loc. cit.

<sup>4</sup>) *Bodenstein*, Z. El. Ch. **24**, 183 (1918).

<sup>5</sup>) *Wourtsel*, C. R. **170**, 229 (1920).

composition du mélange			proportions des gaz nitreux		
NO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	condensées en N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	condensées en N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	perdues
10%	1%	89%	25%	20%	55%
8%	2%	90%	35%	44%	21%
8%	8%	84%	33%	66%	1%
1%	3%	96%	20%	77%	1%

même en présence d'un très grand excès de NO sur l'oxygène, l'oxydation aboutit toujours à la formation et à la condensation de très fortes proportions de peroxyde d'azote. La réaction se poursuit donc bien entre NO et l'oxygène, seuls corps gazeux à prendre en considération à ces basses températures, et N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constitue un produit secondaire résultant de l'association de NO<sub>2</sub> formé avec NO non encore peroxydé.

Les calculs de vitesse de réaction et de récupérabilité, qui permettent, en particulier, d'évaluer approximativement les capacités des chambres d'oxydation nécessaires pour atteindre une récupération donnée, doivent, en conséquence, être fondés sur l'équation cinétique du troisième ordre, déjà vérifiée d'ailleurs, en de certaines conditions, par *Lunge*, *Bodenstein* et *Wourtz*. Lorsque l'oxygène est en excès assez grand pour que sa concentration puisse être considérée comme constante, comme c'est le cas notamment dans la récupération des gaz d'arc, on se servira de l'équation, beaucoup plus simple, du deuxième ordre<sup>1</sup>).

### 3°. Action du froid sur la vitesse de peroxydation de NO.

Ainsi qu'il résulte de son mécanisme, la peroxydation est, toutes choses égales, d'autant plus lente que la concentration des gaz nitreux est plus faible. C'est pourquoi, dans l'industrie, pour ne pas perdre les précieux oxydes d'azote, on a été amené à donner aux installations de récupération (tours de ruissellement et chambres d'oxydation) un développement en rapport avec la dilution des gaz nitreux.

Pour accélérer la vitesse de peroxydation de NO, un facteur mérite d'être pris en considération plus qu'il ne l'a été jusqu'ici, c'est l'action du froid. Depuis les premières recherches sur ce sujet de *Bodenstein* et

<sup>1</sup>) *Briner et Fridöri*, *Helv.* **1**, 181 (1918); *J. Ch. phys.* **16**, 279 (1918).

*Meinecke*<sup>1)</sup> d'une part, et de *Foerster* et *Blich*<sup>2)</sup> d'autre part, on sait en effet que cette vitesse s'accroît, de peu, il est vrai, mais très nettement, par abaissement de la température. C'est là, à notre connaissance, une anomalie unique dans la chimie. Dans le procédé de récupération des gaz nitreux par refroidissement à des températures de l'ordre de  $-80^{\circ}$ , pratiqué dans certaines usines, l'action favorable du froid intervient certainement, mais ne paraît pas avoir préoccupé les industriels qui ont cherché surtout à obtenir par ce moyen du peroxyde liquide.

En vue de faire ressortir davantage cette action, nous avons examiné l'allure de la peroxydation aux très basses températures réalisées à l'aide de l'air liquide. Nous avons reconnu, dans ces conditions, une très forte accélération. Par exemple, pour un mélange très pauvre, de composition NO 1 %, O<sub>2</sub> 3 % et N<sub>2</sub> 96 %, la récupération atteint, à la température de l'air liquide, 97 % après 1,3 seconde seulement, alors qu'à la température ordinaire, elle est restée inférieure à 50 %, après 142 minutes.

Ainsi donc, la récupération des gaz nitreux à de très basses températures serait un moyen exceptionnellement énergique permettant<sup>3)</sup>, même pour des gaz très dilués comme les gaz d'arc, d'atteindre une récupération presque complète sans qu'il soit nécessaire de recourir à de vastes chambres d'oxydation.

Un mémoire détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra dans le Journal de Chimie physique.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Univ.

---

<sup>1)</sup> *Bodenstein et Meinecke*, Z. El. Ch., **16**, 876 (1910).

<sup>2)</sup> *Foerster et Blich*, Z. ang. Ch. **23**, 2017 (1910).

<sup>3)</sup> Sous réserve naturellement de la possibilité de réaliser techniquement un appareillage approprié.

---