

## **Étude physico-chimique des réactions entre oxydes d'azote. Application à l'analyse de ces gaz en sortie de systèmes de combustion**

E. Leblanc\*, K. Jokela, L. Perier-Camby et G. Thomas

*École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, SPIN,  
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne cedex 2, France*

*(Reçu le 16 novembre 1998 ; accepté le 13 janvier 1999)*

---

\* Correspondance et tirés-à-part.

### **RÉSUMÉ**

Analyser les émanations d'oxydes d'azote gazeux issus des systèmes de combustion (moteurs automobiles, chauffage urbain, fours de verreries,...) constitue un objectif actuel de recherche concernant l'environnement. L'étude de ces polluants présente une double difficulté. D'une part, ils existent sous de multiples formes, d'autre part de nombreux facteurs viennent influencer sur la vitesse de transformation de ces gaz (température, géométrie et nature du réacteur, temps,...). Ce travail a été mené pour effectuer une mise au point des recherches sur le sujet et étudier plus particulièrement aux niveaux thermodynamique et cinétique le mélange gazeux  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{O}_2$ . Un dispositif a été mis au point afin de mesurer expérimentalement les vitesses de réaction pour des paramètres expérimentaux représentatifs des atmosphères générées par les systèmes de combustion (teneur en  $\text{NO}_x$  : 1000 ppm, présence d'oxygène, température comprise entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Les constantes cinétiques ont ainsi été déterminées pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . L'influence catalytique de la paroi du réacteur a été mise en évidence au delà de cette température. Les valeurs concernant les équilibres thermodynamiques entre les  $\text{NO}_x$  ont également pu être validées expérimentalement.

**Mots clés** :  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , oxydes d'azote, thermodynamique, cinétique, analyse de gaz, pollution atmosphérique

### **ABSTRACT**

Analysing gaseous nitrogen oxides emissions at the combustion system outlet (exhaust pipe, central heating, glass kiln,...) are a current environmental topic. Yet,

studying these pollutant involves two difficulties : first a great number of NO<sub>x</sub> do exist, and secondly the system can shift quickly. The objective of this work consists of examining results of literature and studying more specially NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> system to clarify these problems. For this purpose theoretical and experimental works concerning kinetics and thermodynamics of NO<sub>x</sub> transformations have been carried out. The NO<sub>x</sub> maximum starting concentration reaches 1000 ppm in an oxygen-containing atmosphere and with temperature comprised between 25°C and 1000°C. These parameters are representative of real combustion conditions. An apparatus has been built to determine both experimental equilibrium and kinetic constants for the reaction  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$ . Rate constants have been measured for temperature lower than 300°C. Above 300°C, the catalytic influence of the reactor walls has been clearly established. For each temperature, NO<sub>x</sub> concentrations at equilibrium give experimental thermodynamic data, in agreement with the theoretical approach.

**Key-words :** Nitrogen oxides, thermodynamics, kinetics, gas analysis, air pollution.

## INTRODUCTION

La pollution atmosphérique est devenue un problème majeur de nos sociétés contemporaines. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) font partie des gaz ayant une influence marquée sur l'environnement. Les études sur ces composés sont assez nombreuses et peuvent être classées en deux groupes. D'une part l'étude de la réduction à la source de ces gaz, aidées par la modélisation des réactions dans les systèmes de combustion [1,2], et d'autre part, l'étude de l'influence des ces gaz sur les réactions atmosphériques, telle leurs effets sur la formation de l'ozone [3,4].

Dans le cadre du développement de capteurs à gaz de type semi-conducteur [5], nous nous sommes intéressés à un tout autre aspect qui concerne la détection et la mesure des oxydes d'azote dans des zones proches des sources d'émissions (chauffage urbain,...).

De nombreux industriels sont actuellement concernés par la détection des NO<sub>x</sub>, dans un objectif de diminution des émissions de polluants, comme dans le secteur de l'industrie verrière [6], ou pour utiliser les taux de NO<sub>x</sub> en tant que





































