

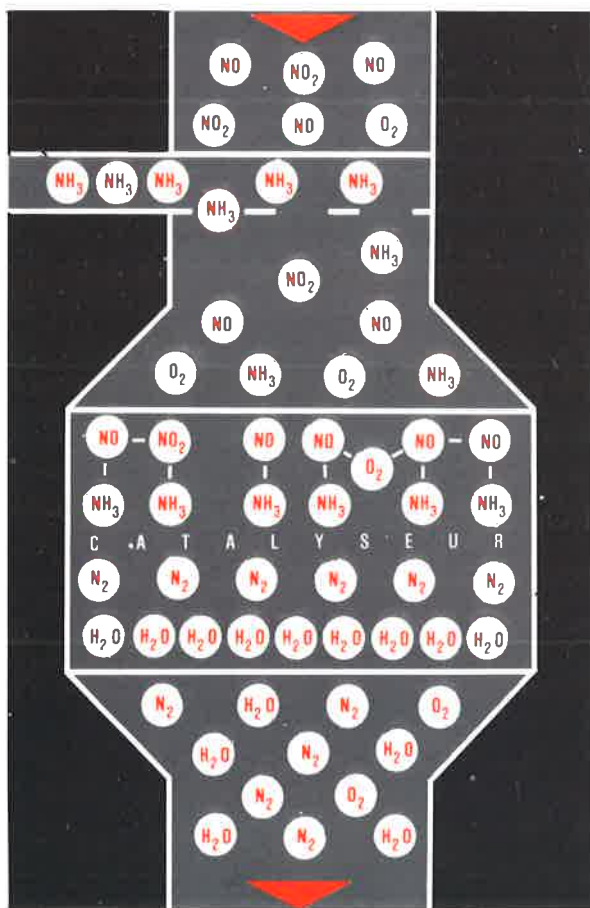
La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote NOx (x = 1 ou 2) émis dans l'atmosphère se transforment en polluants acides et photooxydants dommageables pour l'environnement. Dans la plupart des pays industrialisés, les NOx sont émis pour moitié par des sources mobiles (transports) et pour moitié par des sources fixes (production d'énergie pour 93 % et procédés industriels pour moins de 5 %).

Parmi tous les procédés proposés pour réduire ces émissions, la réduction catalytique sélective par l'ammoniac connaît un développement important depuis une dizaine d'années au Japon, et depuis peu en Europe et aux États-Unis, avec plus de 300 unités actuellement en service.

Le principe

Contrairement aux réducteurs non sélectifs (H₂, CO, hydrocarbures), NH₃ réagit sélectivement avec les NOx en présence d'oxygène pour donner de l'azote et de l'eau. Cette réduction est catalysée entre 100 et 500 °C par des phases actives aussi diverses que V₂O₅, WO₃, Fe₂O₃, CuO, CeO₂, etc. supportées sur alumine ou oxyde de titane, ainsi que par des zéolithes et par le charbon actif. L'injection d'ammoniac est ajustée en fonction du taux de réduction visé, mais le rendement est limité à 90-95 % par la nécessité d'éviter un rejet d'ammoniac en sortie du réacteur, susceptible de poser des problèmes de sécurité et de corrosion (figure 1).



Les catalyseurs

La composition et la forme des catalyseurs varient en fonction des caractéristiques des gaz à épurer :

- Pour traiter des gaz exempts de SOx et de particules, tels que les gaz de queue des unités de production d'acide nitrique, on met en œuvre des catalyseurs V₂O₅/Al₂O₃ sous forme de lit fixe de billes ou d'extrudés. Les catalyseurs actuels sont actifs à des températures aussi basses que 180 °C et leur efficacité augmente avec la pression (figure 2).

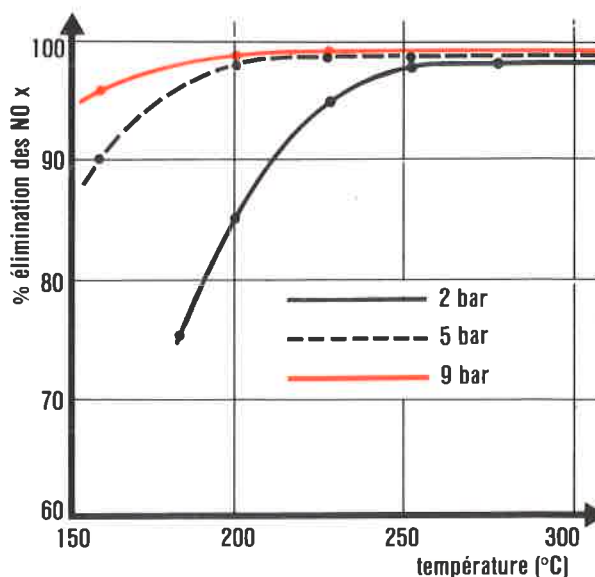


Figure 2 - Variations avec la température et la pression de l'efficacité d'un catalyseur V₂O₅/Al₂O₃.

Figure 1 - Schéma de principe de la réduction catalytique des NOx par l'ammoniac.

- La dépollution des centrales thermiques brûlant du fioul ou du charbon nécessite l'emploi de catalyseurs résistant à la sulfatation par les SO_x et au colmatage par les poussières. Les catalyseurs les plus utilisés sont à base de V₂O₅ et WO₃ déposés sur TiO₂, sous forme de monolithe, afin de minimiser la perte de charge. Dans ce type d'application, la durée de vie des catalyseurs varie entre 3 et 6 ans, selon la teneur des fumées en particules, alcalins, arsenic, et métaux lourds.

Le mécanisme de réaction

Les étapes élémentaires des mécanismes réactionnels restent encore mal connues, mais deux types de schémas réactionnels peuvent être distingués :

- sur phases actives oxydes, ainsi que sur charbon actif, la réduction des NO_x passerait préférentiellement par un intermédiaire HNO₂ ou N₂O₃, dans lequel l'azote se trouve au degré d'oxydation + 3, qui réagirait avec l'ammoniac pour former des espèces N-nitrosamide et nitrite d'ammonium, elles-mêmes rapidement décomposées en azote et en eau.

1	$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 + \text{V}^*$	→	$\text{NO}_2(\text{ads})$
2	$\text{NO}_2(\text{ads}) + \text{NO}$	→	$(\text{N}_2\text{O}_3)^*(\text{ads})$
3	$(\text{N}_2\text{O}_3)^*(\text{ads}) + 2 \text{NH}_3(\text{ads})$	→	$(\text{NH}_2\text{NO})^* + (\text{NH}_4\text{NO}_2)^* + \text{V}^*$
4	$(\text{NH}_2\text{NO})^*$	→	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5	$(\text{NH}_4\text{NO}_2)^*$	→	$\text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{NO} + 1/4 \text{O}_2 + \text{NH}_3$	→	$\text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O}$

Dans ce schéma réactionnel, V^{*}, l'indice (ads) et l'exposant * représentent respectivement un site actif vanadium superficiel, une espèce adsorbée et un intermédiaire réactionnel.

- sur catalyseurs zéolithes, l'oxydation préalable de NO en NO₂ paraît nécessaire, et on observe une importante réduction en N₂O, habituellement mineure avec les autres types de catalyseurs.

Pour tous les catalyseurs, la stœchiométrie de la réaction entre NO_x et NH₃ varie peu autour de l'unité, et la présence d'oxygène accélère notablement la vitesse de réaction.

L'aspect économique

La réduction catalytique sélective des NO_x est utilisée pour dépolluer des installations aussi diverses que des gaz résiduaux de procédés chimiques, des turbines à gaz, des fours de calcination de produits minéraux, des centrales thermiques, etc.

La RFA a adopté récemment, pour ses centrales thermiques, les normes d'émission prévues par le projet de Directive européenne encore en discussion au sein de la Communauté, et lancé de ce fait un important programme d'équipement concernant plus d'une centaine de centrales.

Le marché annuel européen des catalyseurs de réduction des NO_x a été estimé à 14 000 m³ à l'horizon 1995. Le segment de loin le plus important, 85 % en volume, concernera les grandes installations de combustion de puissance supérieure à 300 MW.

Quelques chiffres clés relatifs à ces installations : la dénitrification nécessite 45 m³ de catalyseur par 100 MW_{th}, correspond à un investissement de l'ordre de 340 F/kW_{él} pour une centrale neuve et entraîne un surcoût du kWh_{él} d'environ 3 centimes.

Pour en savoir plus

— "Selective Reduction of NO_x" Catalysis Today, vol. 2 (4) 1988, H. Bosch et F.J.J.G. Janssen.

— "Selective Catalytic Reduction of NO_x emitted by Nitric Acid Plants" F. Luck et J. Roiron, Proc.

20th Swedish Symp. Catal., 13-14 Oct. 1987, éd. I. Odenbrand, Catalysis Today, à paraître.

— "Les aspects économiques de la dénitrification des gaz de combustion des grandes installations de combustion" CITEPA, Étude documentaire n° 82, 1986.

Cette fiche a été préparée avec le concours de F. LUCK