

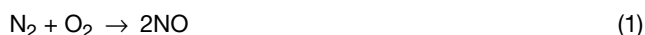
Catalyse et dépollution

Développements récents des procédés de traitement catalytique des oxydes d'azote et des composés organiques volatils

Pascal Granger, Lucien Leclercq et Ginette Leclercq

Summary	Catalysis and depollution: recent progress in catalytic processes for nitric oxides and organic volatile compounds abatement The adoption of restrictive standards for NO _x and COV emissions from mobile (automotive exhaust gases) or stationary sources (industrial plants) leads to continuous improvements on the existing processes or the development of alternative technologies. Among the different strategies already applied, the use of catalytic processes seems of great interest with regard to their flexibility and cost efficiency.
Mots-clés	Réduction catalytique sélective, oxydes d'azote (NO_x), composés organiques volatils (COV), ammoniac, hydrocarbures, perovskites.
Key-words	Selective catalytic reduction, nitrogen oxides (NO_x), volatile organic compounds, ammonia, hydrocarbons, perovskite catalysts.

Les oxydes d'azote (NO_x) sont composés pour l'essentiel de monoxyde d'azote (NO) et de dioxyde d'azote (NO₂). Leur formation résulte d'une réaction entre les constituants de l'air, l'oxygène et l'azote, à haute température :



Environ 85 % de ces oxydes sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel), le trafic routier y prenant une large part (54 %). Leurs effets sur les écosystèmes sont aujourd'hui bien identifiés. Ils participent à la formation de retombées acides, et sous l'action de la lumière contribuent à la formation d'ozone au niveau du sol (ozone troposphérique). Les NO_x sont également nocifs pour notre santé. Ils sont à l'origine d'irritations au niveau des bronches et augmentent la fréquence et la gravité des crises d'asthme. Par ailleurs, leur interaction avec d'autres polluants atmosphériques peut exalter leur toxicité. Une législation à l'échelle nationale et européenne portant sur la réduction des polluants atmosphériques est désormais nécessaire pour préserver la qualité de l'air. Elle devrait selon toute vraisemblance s'accompagner d'une amélioration des performances des procédés actuels de dépollution.

Différentes approches pour traiter les oxydes d'azote sont envisageables. En principe, la décomposition thermique de NO (la réaction inverse de la réaction (1)) est thermodynamiquement favorisée à basse température, i.e. $\Delta G_f^0 = -86 \text{ kJ/mol}$. Cependant, son énergie d'activation, beaucoup trop élevée (364 kJ/mol), nécessite généralement l'emploi d'un procédé catalytique. La solution la plus astucieuse est sans doute l'adoption d'un système catalytique permettant la décomposition directe de NO en N₂. Malheureusement, peu de solutions ont émergé au stade du développement industriel. La forte adsorption d'oxygène provenant de la phase gaz ou de la dissociation

de NO adsorbé sur la surface des catalyseurs, particulièrement ceux à base de métaux nobles, diminue considérablement la vitesse de réaction. Cet effet poison persiste également sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition. Aujourd'hui, l'emploi d'un agent réducteur semble la seule alternative, malgré la pertinence du procédé de décomposition.

En présence d'oxygène dans les effluents gazeux à traiter, les réactions d'oxydation du réducteur par O₂ et par NO interviennent simultanément. La réduction catalytique est dite sélective si cette compétition est en faveur de l'oxydation du réducteur par NO. En revanche, cette définition ne donne aucune indication sur la sélectivité dans la transformation de NO en N₂ ou N₂O.

Les procédés de réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac sont actuellement les plus développés en raison de leur grande efficacité en milieu oxydant. Les principaux avantages, liés à l'usage de NH₃, sont une sélectivité de transformation de NO essentiellement en N₂ et l'effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de transformation de NO. Cependant, il est impératif que ces procédés soient bien optimisés pour limiter au maximum les rejets d'ammoniac ; en particulier, cela nécessite une alimentation en ammoniac asservie (*figure 1*).

Différentes classes de catalyseurs en réduction catalytique sélective par l'ammoniac

Les oxydes mixtes de vanadium et de titane V₂O₅/TiO₂

Le catalyseur à base d'oxyde de vanadium et de titane V₂O₅/TiO₂ demeure depuis 10-15 ans le catalyseur le plus

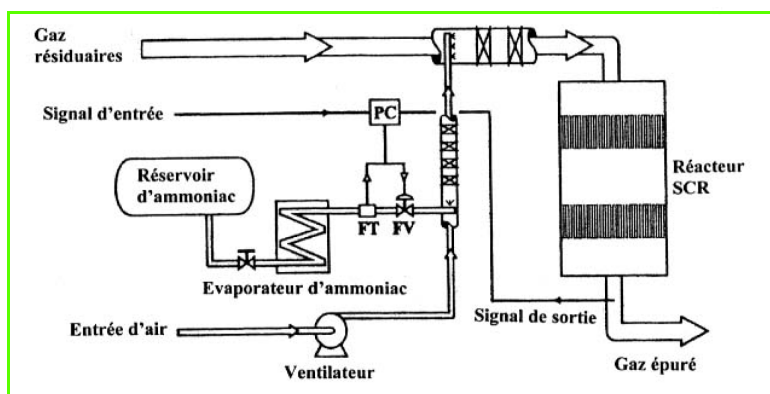


Figure 1 - Schéma de principe d'un procédé de réduction catalytique sélective par l'ammoniac.

employé en raison de ses performances optimales entre 260 et 425 °C et surtout de sa résistance au soufre présent dans les effluents gazeux sous forme de dioxyde de soufre. L'oxydation de SO_2 en sulfate fortement adsorbé à la surface des catalyseurs est souvent synonyme de désactivation. Comparé aux autres oxydes, le support oxyde de titane TiO_2 présente la particularité d'interagir peu avec les sulfates, ce qui lui confère une plus grande résistance à la désactivation. Le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ est actuellement la formulation la plus commercialisée, l'ajout d'oxyde de tungstène ayant pour effet d'améliorer la sélectivité du catalyseur. Néanmoins, il reste encore des points à élucider concernant sa durée de vie et son mode de fonctionnement. Le développement futur de ce type de catalyseur requiert sans doute une meilleure connaissance des phases actives ainsi que des mécanismes réactionnels, ceux proposés actuellement dans la littérature étant souvent fondés sur des analogies de comportement dans les réactions de réduction des NO_x et d'oxydation d'alcane.

Les zéolithes

D'autres catalyseurs ont émergé, notamment les zéolithes, pour des procédés fonctionnant à des températures plus élevées (345-590 °C) [1]. Bien que moins résistants à l'empoisonnement au soufre, ces matériaux ont la particularité de ne pas favoriser l'oxydation de l'ammoniac qui est un facteur limitant pour ce type d'application. De nombreuses zéolithes modifiées par ajouts de différents métaux tels que Cu, Fe, Co, Ga, Ge sont étudiées. Parmi celles-ci, la zéolithe au cuivre (Cu/ZSM5) est la plus couramment utilisée en réduction catalytique sélective et présente également des propriétés remarquables en décomposition de NO; elle subit néanmoins une désactivation en présence d'eau illustrée sur la figure 2. D'une façon générale, la sensibilité des zéolithes à l'empoisonnement par SO_2 et leur faible résistance thermique en présence d'eau limitent leur application commerciale.

La nature de l'interaction entre le cation échangé dans les sites de coordination de la zéolithe pourrait être un point fondamental dans le développement des performances catalytiques de ce type de matériaux. Pour illustration, l'échange ionique entre les protons de la zéolithe ZSM5 et le fer par sublimation de chlorure ferrique dans les pores de la zéolithe confère au catalyseur un gain d'activité expliqué par une meilleure interaction entre le fer et la structure

de la zéolithe [2]. Cependant, cette méthode d'introduction du cation métallique ne semble pas extrapolable à tout type de structures et tout type de cations comme semblent le démontrer les résultats obtenus sur Co/zéolithe pour lequel la phase active est plutôt associée à la formation de particules d'oxyde Co_3O_4 plutôt qu'à la ségrégation d'ions Co^{2+} isolés dans des sites préférentiels de la zéolithe [3].

Les métaux nobles

Enfin, pour des applications dites basse température, les catalyseurs à base de métaux nobles sont plus efficaces. Malheureusement, tous présentent l'inconvénient majeur d'oxyder rapidement l'ammoniac. Par ailleurs, la formation d'oxyde nitreux (N_2O), par réduction incomplète des NO_x , est souvent un écueil dans le développement de ce type de catalyseurs compte tenu de l'impact de l'oxyde nitreux sur les écosystèmes [4]. Néanmoins, dans des systèmes à épurer où les vitesses volumiques horaires des flux entrants sont très grandes, peu de matériaux rivalisent actuellement avec les métaux nobles à basse température.

Effets du dioxyde de soufre et de l'eau sur les propriétés catalytiques

Pour les oxydes, la désactivation des catalyseurs due à la présence de dioxyde de soufre et de vapeur d'eau est un problème majeur en raison de son caractère souvent irréversible. Cette désactivation résulte de la formation de sulfates qui peuvent se former même sans oxygène dans la phase gaz, l'interaction entre SO_2 et les oxygènes de réseau de l'oxyde suffisant à leur formation. Les sulfates sont généralement très stables et ne se décomposent qu'à haute température, vers 750 °C. En présence d'un réducteur, leur disparition intervient à plus basse température, vers 540 °C. L'étude de l'adsorption de SO_2 sur les métaux nobles, plus particulièrement sur le palladium, montre une adsorption réversible à - 80 °C. Au-dessus de 250 °C, SO_2 ne s'adsorbe plus. Les résultats de cette étude, ainsi que ceux mettant en relief la plus faible interaction de SO_2 avec TiO_2 , ont naturellement orienté les recherches vers la mise au point de catalyseurs à base de palladium supporté sur TiO_2 , plus particulièrement pour la réduction de NO par CH_4 [5]. Une des particularités de ces catalyseurs est que l'eau n'inhibe pas la vitesse de transformation de NO et favorise la

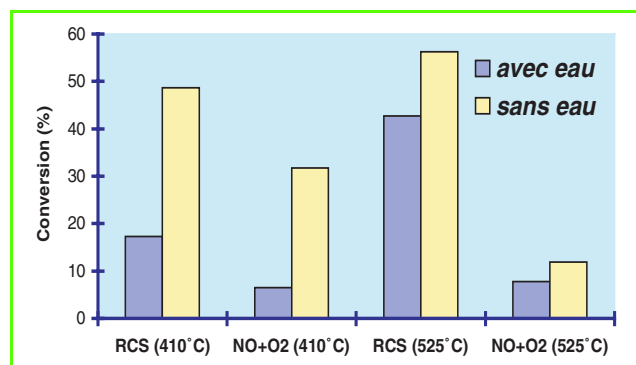


Figure 2 - Influence de la vapeur d'eau en réduction catalytique sélective par NH_3 , et en décomposition de NO en présence d'oxygène sur Cu/ZSM5.

formation de N_2 aux dépens de N_2O . Néanmoins, une désactivation se produit, due à la fois à l'accumulation de sulfates sur le support et à une oxydation de Pd en oxyde de palladium, PdO.

Quelle alternative à l'emploi de l'ammoniac en réduction catalytique des oxydes d'azote ?

L'ammoniac et autres composés azotés dérivés (urée) ont longtemps été considérés comme les seuls réducteurs possibles en réduction sélective de NO en milieu oxydant [6], en dépit des nombreux inconvénients liés à leur emploi. La toxicité de NH_3 occasionne des problèmes de stockage et de transport et la formation de sels d'ammonium est souvent à l'origine de phénomènes de corrosion importants au niveau des installations. Dès lors, l'usage d'hydrocarbures comme substituts de l'ammoniac semble, à divers points de vue tant pratiques qu'économiques, une solution attrayante.

La réduction catalytique sélective des NO_x par les hydrocarbures présente certaines analogies avec celle par l'ammoniac. Par exemple, l'effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de réduction des NO_x par le propane, le propène et l'éthène demeure. Les hydrocarbures peuvent être classés selon la sélectivité qu'ils confèrent à la réduction de NO. Les hydrocarbures insaturés (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8) la favorisent et sont considérés comme sélectifs contrairement au méthane ou à l'éthane qui sont facilement oxydés par O_2 . Par ailleurs, l'emploi d'hydrocarbures insaturés conduit à une meilleure sélectivité de transformation de NO en N_2 que celle des homologues saturés sur le catalyseur Cu/ZSM5 qui semble se démarquer de ce point de vue.

Intérêt potentiel du méthane

Malgré son caractère non sélectif, le méthane a suscité beaucoup d'intérêt en raison de l'impact économique que présenterait la mise au point d'un catalyseur performant pour ce type d'application. La principale répercussion à long terme serait l'emploi généralisé du gaz naturel (qui contient des proportions importantes de méthane), sa plus grande souplesse d'emploi et sa plus grande disponibilité étant deux aspects pratiques déterminants. La réduction de NO par le méthane a largement été étudiée sur des catalyseurs Cu, Fe, Co, Ga, Ge échangés sur zéolithes. Il existe actuellement des procédés utilisant le méthane comme agent réducteur, mais ceux-ci travaillent en absence d'oxygène en raison de son effet inhibiteur souvent évoqué. Ce comportement n'est pas général, l'effet inverse étant même parfois observé, comme par exemple sur des oxydes de terres rares (figure 3), leur activité étant nettement supérieure à celle de zéolithes à base de cobalt.

De nombreux travaux attestent la supériorité des métaux nobles pour réduire NO, quel que soit d'ailleurs le réducteur envisagé. Parmi les métaux nobles, la préférence semble aller au palladium, notamment dans le cas de CH_4 , en dépit du fait qu'il présente une moins bonne activité en réduction de NO en N_2 , notamment par rapport à celle du rhodium. Le palladium est actif sous sa forme métallique, mais il peut s'oxyder en milieu réactionnel. Des tentatives de stabilisation de son caractère métallique ont abouti à des résultats contrastés. Un effet promoteur du sodium sur l'activité du

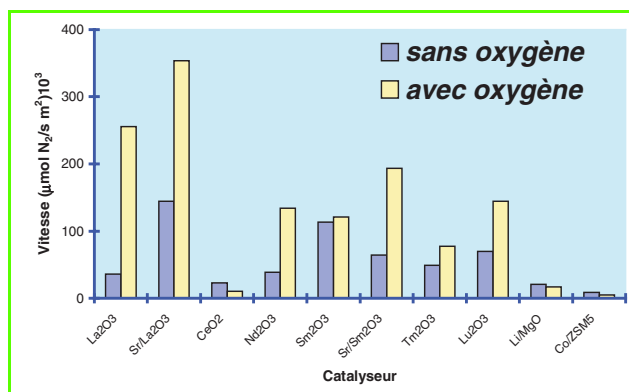


Figure 3 - Effet de l'oxygène sur l'activité de terres rares à 500 °C. Comparaison avec un catalyseur de référence Co/ZSM5.

catalyseur Pd/ZrO₂-Y₂O₃ a été obtenu en réduction de NO par le propène alors que l'effet inverse est observé en présence de méthane [7].

L'interaction entre le métal et le support semble un facteur déterminant dans le processus d'adsorption de NO. La dispersion du palladium sous forme d'ions Pd²⁺ isolés dans la structure microporeuse de zéolithes protonées H-ZSM5 rend particulièrement actif le catalyseur en réduction de NO. En revanche, la formation de particules d'oxyde PdO oriente différemment la sélectivité du catalyseur, celui-ci devenant plus actif pour l'oxydation du méthane par O₂ au détriment de la réaction $CH_4 + NO$. L'acidité de la zéolithe joue également un rôle clé dans la dispersion du métal mais peut également favoriser la redispersion de la phase PdO. On attribue encore d'autres effets bénéfiques aux supports acides, par exemple celui de promouvoir la réaction entre NO₂ et CH₄, la dissociation de la liaison C-H assistée par NO_{2ads} (formé par oxydation préalable de NO) étant souvent considérée comme l'étape lente du mécanisme.

Malgré l'intérêt des catalyseurs au palladium, le platine conserve un attrait important en raison de sa plus grande résistance à H₂O et SO₂. Différentes approches fondamentales ont eu des répercussions d'un point de vue pratique avec le développement de systèmes catalytiques à double couche : la première couche assurerait l'oxydation de NO en NO₂ sur Pt/SiO₂ tandis que la seconde couche constituée d'une zéolithe H-ZSM5 permettrait la réduction de CH₄ par NO₂.

Intérêt des matériaux présentant des défauts de structure comme catalyseurs ou supports de la phase active

Généralement, les matériaux concernés sont des oxydes de divers types dont l'activité catalytique dépend de la force de la liaison métal-oxygène et qui présentent, d'une part, des défauts de structure ou des stœchiométries en oxygène excédentaires permettant une stabilisation des métaux à des degrés d'oxydation normalement instables [8] et, d'autre part, une structure cristallographique résistant à haute température. Des exemples typiques sont des oxydes de type perovskite ABO_{3+δ} ou spinelles AB₂O₄ et, plus récemment, des oxydes mixtes de type cérine-zircone (Ce_xZr_{1-x}O₂). L'emploi des perovskites à des fins catalytiques s'est limité initialement aux réactions de combustion où les températures peuvent atteindre plus de 1 200 °C. Les traitements thermiques utilisés lors de leur

synthèse conduisaient généralement à des solides de faible aire spécifique, avec un mauvais contrôle des tailles de grains et de l'homogénéité dans la distribution des cations. De nouvelles voies de synthèse par précipitation d'hydroxydes à partir de solutions complexantes permettant un meilleur contrôle de la stœchiométrie de ces solides [9] et l'obtention de solides de grande aire spécifique [10] ont récemment été explorées. Ces améliorations ont ouvert le champ d'application des perovskites en catalyse de post-combustion, dans les réactions de reformage du méthane ou l'oxydation de COV chlorés. Les propriétés catalytiques de ces solides sont souvent associées à l'énergie de liaison O-Me des espèces oxygène liées aux cations métalliques à l'origine d'une mobilité plus ou moins forte de ces espèces dans le réseau. La création de lacunes anioniques et les valences multiples des ions métalliques semblent être deux aspects fondamentaux dans le développement de leur activité. L'ajout de strontium au lanthane, par exemple dans LaCoO_3 , accroît la mobilité des oxygènes de réseau et s'accompagne d'un gain d'activité en réduction de NO par CH_4 à 700 °C. Par ailleurs, le lanthane se singularise des autres métaux par sa faible activité en oxydation du méthane par l'oxygène. Les différentes tentatives visant à améliorer l'activité en déposant les perovskites sur des supports afin de développer leur aire spécifique n'ont pas pour l'instant abouti à des résultats décisifs. Notons néanmoins un gain d'activité dans la réaction $\text{CO} + \text{NO}$ lorsque le spinelle La_2NiO_4 est dispersé sur ZrO_2 . Cet effet est interprété par une plus forte adsorption de NO sur Ni^{3+} . En revanche, la stabilisation du nickel à ce degré d'oxydation est moindre lorsque LaNiO_3 est dispersé sur Al_2O_3 . Récemment, une étude sur la préparation de perovskites de type $\text{SrTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ a mis en évidence un effet bénéfique de l'ajout de Zr sur la surface spécifique. Les auteurs de ce travail ont également constaté que des sites acides de Lewis dus à l'introduction de Zr étaient présents, et relient cette acidité à l'activation de la rupture de la liaison C-H. Actuellement, l'intérêt pour ce type de matériaux resurgit, et des résultats intéressants commencent à abonder dans la littérature, notamment en intercalant des ions de métaux nobles dans les sites de coordination de la perovskite.

Les composés organiques volatils (COV)

Les COV sont recensés dans trois catégories selon leur groupement fonctionnel :

- Les composés aromatiques monocycliques regroupant le benzène, le toluène et les xylènes (BTX). Leur présence dans l'atmosphère est due aux gaz d'échappement et à l'évaporation des carburants des réservoirs ou des stations services.
- Les composés oxygénés, généralement utilisés comme solvants dans les ateliers de peintures, ou présents dans les essences comme substituts des aromatiques (alcools, dérivés carbonylés).
- Les composés chlorés entrant dans la composition des solvants, fluides caloporteurs et autres.

Les applications des COV, extrêmement développées, sont actuellement une préoccupation majeure compte tenu de leur impact sur l'environnement. Avec les NO_x , ils contribuent à la formation d'ozone. Par ailleurs, l'interaction entre NO_x et COV peut produire d'autres polluants

photochimiques secondaires tels que le nitrate de peroxyacétyle très toxique. Il est donc primordial de réduire simultanément les COV et les oxydes d'azote.

Parmi les différentes techniques de traitement mises en œuvre, on distingue les traitements d'oxydation thermique ou catalytique. Les technologies actuelles de traitement thermique des composés chlorés sont destinées à convertir complètement le chlore organique en chlorure d'hydrogène, qui peut être soit piégé (chaux vive, calcaire ou ciment...), soit valorisé sous forme de sous-produits commercialisables. Cependant, cette technologie nécessite des paramètres opératoires parfaitement optimisés pour éviter la formation d'un grand nombre de sous-produits pouvant parfois être plus nocifs que les COV primaires. L'oxydation catalytique des COV est une solution économiquement plus intéressante, les températures de traitement étant inférieures de plusieurs centaines de degrés, ce qui entraîne une diminution substantielle de la consommation de fioul. Par ailleurs, le procédé est plus sélectif et évite donc la formation de composés intermédiaires.

En général, les catalyseurs à base de métaux nobles sont les plus performants, mais ils sont particulièrement sensibles à l'empoisonnement par le chlore. En dépit de cette restriction, des procédés incluant des catalyseurs à base de métaux nobles ont été développés à l'échelle industrielle, par exemple pour le traitement d'effluents gazeux provenant d'ateliers de production de chlorure de vinyle [11]. Le réacteur est constitué de deux couches de catalyseurs. La première est une alumine stabilisée par ajout de dopants qui catalyse la décomposition d'hydrocarbures halogénés et d'aromatiques. Elle joue également le rôle de filtre pour retenir les métaux lourds (Cr, Fe, Ni) et protège les métaux nobles de l'empoisonnement. La seconde couche est constituée d'un catalyseur bimétallique, platine-palladium, qui oxyde le monoxyde de carbone, l'éthane, l'éthylène, et les hydrocarbures halogénés résiduels. Les différents paramètres déterminant la viabilité du procédé (tableau I) mettent clairement en relief les avantages d'un procédé catalytique comparé à ceux d'un incinérateur classique. Cependant, la durée de vie du catalyseur est sans doute un paramètre décisif qui conditionne le choix du procédé. Enfin, notons l'emploi d'un catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ pour ce type d'application dans l'optique d'un traitement simultané des COV et des NO_x . Malheureusement, les tentatives de modifications de la phase active, notamment par ajout de dopant (MoO_3 , WO_3), n'ont pas, pour l'instant, abouti à des gains d'activité significatifs.

Tableau I - Études comparatives des procédés d'élimination des COV par voie thermique et catalytique.

		Combustion	Traitement catalytique
Température	(°C)	> 1 200	350-680
Coût d'investissement	(%)	100	70-80
Coût opératoire	(%)	100	50
Consommation d'énergie	(%)	100	10
Encombrement	(%)	100	40
Production de vapeurs	(%)	100	15
Émission de CO_2	(%)	100	10
Formation de NO_x		considérable	négligeable
Restriction		corrosion des matériaux	durée de vie du catalyseur

Conclusions et perspectives

Des avancées décisives nécessiteront probablement une meilleure définition du mode de fonctionnement des catalyseurs à l'échelle moléculaire pour réduire sélectivement le NO et détruire les COV. Actuellement, peu de modèles cinétiques sont susceptibles d'apporter des informations permettant une démarche rationnelle dans la mise au point de nouvelles phases actives. L'approche est beaucoup trop empirique, même si parfois des solutions innovantes sont proposées. Dans des effluents gazeux de composition complexe, la désactivation est souvent le facteur limitant pour de nombreux catalyseurs aux performances prometteuses. Une étude approfondie des mécanismes de la désactivation serait également fructueuse dans l'approche du mode de fonctionnement des catalyseurs et de l'influence de la composition des sites actifs du catalyseur. En ce qui concerne le développement de nouvelles phases actives, des questions demeurent quant à la réelle importance de la nature de la matrice servant de support aux métaux. De nombreuses études laissent supposer que les zéolithes sont supérieures aux

autres oxydes en réduction des NO_x, grâce en particulier à leur acidité intrinsèque. Cependant, les effets conjugués de SO₂ et de l'eau susceptibles d'induire une acidité supplémentaire restent encore mal expliqués. Dans cette optique, le choix d'autres oxydes que les zéolithes, employant des méthodes de préparation moins exigeantes, pourrait s'avérer intéressant.

Références

- [1] Shelef M., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 209.
- [2] Chen H.-Y., Sachtler, *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 73.
- [3] Ohtuka H., Tabata O., Sabatino L.M.F., *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 45.
- [4] Granger P., Malfoy P., Esteves P., Leclercq L., Leclercq G., *J. Catal.*, **1999**, *187*, p. 321.
- [5] Ozkan U.S., Kumthekar M.W., Karakas G., *Catal. Today*, **1998**, *40*, p. 3.
- [6] Hums E., *Catal. Today*, **1998**, *42*, p. 25.
- [7] Yentekakis I.V., Palermo A., Filkin N.C., Tikhov M.S., Lambert R.M., *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, p. 3759.
- [8] Kieling D., Shneider R., Kraak P., Haftendorn M., Wendt G., *Appl. Catal. B*, **1998**, *19*, p. 143.
- [9] Gonzales A., Martinez Tanayo E., Beltran Porter A., Cortes Corberan V., *Catal. Today*, **1997**, *33*, p. 361.
- [10] Kaliaguine S., Van Neste A., Szabo V., Gallot J.E., Bassir M., Muzychuk R., *Appl. Catal. A*, **2001**, *209*, p. 345.
- [11] Müller H., Deller K., Despeyroux B., Peldszus E., Kammerhofer P., Kuhn W., Spielmannleitner R., Stoger M., *Catal. Today*, **1993**, *17*, p. 383.



P. Granger

Pascal Granger

est maître de conférences à l'université de Lille I*.

Lucien et Ginette Leclercq

y sont professeurs.



G. Leclercq



L. Leclercq

* Laboratoire de catalyse de Lille, ESA n° 8010, bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq.
Tél. : 03 20 33 61 21. Fax : 03 20 43 65 61.
E-mail : Pascal.Granger@univ-lille1.fr