

Traitement catalytique des NO_x dans les effluents gazeux industriels

La réduction catalytique sélective

Les oxydes d'azote, constitués essentiellement de NO et NO₂, proviennent d'une réaction entre les constituants de l'air (N₂ et O₂) à haute température. 85 % des oxydes d'azote émis sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel).

Aujourd'hui, les émissions de NO_x sont soumises à la réglementation en raison de leur toxicité et des effets produits sur les écosystèmes. Le procédé de traitement mettant en œuvre une réduction catalytique sélective des NO_x par l'ammoniac, introduit en Europe en 1985, est actuellement le plus développé. Cette technologie est appliquée pour traiter plus de 90-95 % des flux de NO_x. Son succès est dû au gain économique qu'elle offre et également à son efficacité en présence d'autres constituants gazeux tels que O₂, H₂O (cf. figure 1) et SO₂ présents dans les rejets de centrales thermiques ou les dioxines et les furannes, émis en même temps que les NO_x par les incinérateurs municipaux.

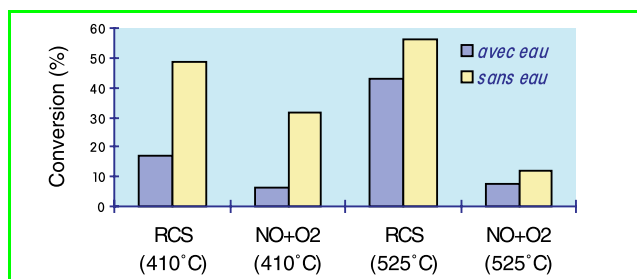
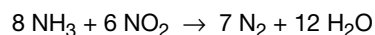
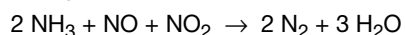
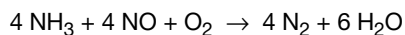


Figure 1 - Influence de l'eau sur les performances catalytiques en décomposition de NO (NO + O₂) et en réduction catalytique sélective par l'ammoniac (RCS) en présence d'oxygène sur Cu/ZSM5.

Les réactions qu'il faut promouvoir à la surface du catalyseur doivent produire de l'azote :



La réduction incomplète de NO en N₂O ou l'oxydation de l'ammoniac en NO sont deux réactions concurrentes qu'il faut éviter. La formation d'acide sulfurique initiée par l'oxydation SO₂ en SO₃ nuit également au bon fonctionnement du procédé. L'accumulation de sulfate d'ammonium entraîne une corrosion et des pertes de charges importantes. Les procédés DeNO_x doivent donc être bien optimisés, particulièrement l'alimentation en ammoniac pour éviter tout rejet dans l'atmosphère.

Les catalyseurs commerciaux

Trois types de catalyseurs ont été développés à base de métaux nobles, d'oxydes de vanadium et de titane, et de zéolithes. Les plus performants sont V₂O₅/TiO₂ modifiés par différents additifs tels que le molybdène ou le tungstène. TiO₂, sous sa forme anatase, sert de support à la phase active V₂O₅. La dispersion d'espèces vanadyles en interaction avec TiO₂ produit un effet de synergie sur l'activité catalytique. En revanche, l'interaction entre SO₂ et TiO₂ est faible et les effets de la désactivation consécutivement à l'accumulation de sulfates sur les sites actifs du catalyseur sont donc minimisés. V₂O₅/TiO₂ combine également une bonne activité en réduction des NO_x et une faible activité en oxydation de SO₂, contrairement aux autres catalyseurs. Cependant, cette condition nécessite une méthode de préparation bien optimisée permettant l'obtention de solides non microporeux et une dispersion importante du vanadium. La figure 2 met bien en relief ce dernier aspect. La comparaison des constantes de vitesses relatives à l'oxydation de SO₂ et à la réduction de NO_x en fonction de la teneur en vanadium montre que pour de faibles teneurs, là où le vanadium sera le mieux dispersé, la compétition entre ces deux réactions sera en faveur de la réduction des oxydes d'azote. Par contre, aux fortes teneurs, la formation d'espèces vanadyles sous forme dimérique ou polymérique active plutôt l'oxydation de SO₂. Les oxydes de tungstène WO₃ et de molybdène MoO₃ sont ajoutés pour accroître l'acidité du catalyseur, sa stabilité thermique et pour inhiber l'oxydation de SO₂. La texture du catalyseur est également un élément clé dans la définition de

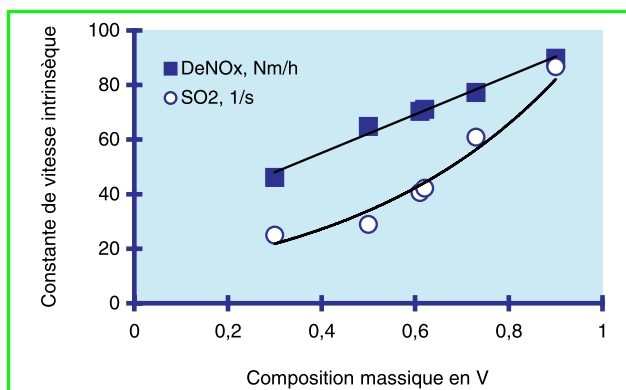


Figure 2 - Influence de la teneur en vanadium sur la constante de vitesse intrinsèque des réactions de réduction de NO par NH₃ et d'oxydation de SO₂ en SO₃.

ses performances. Dans les conditions réelles de fonctionnement du catalyseur, la réduction des NO_x est limitée par les phénomènes de diffusion intra-granulaire contrairement à l'oxydation de SO_2 . Par conséquent, la méthode de préparation doit être optimisée pour obtenir une fraction importante de macropores afin accélérer la diffusion des réactifs et des produits, et des mésopores pour conserver une surface spécifique suffisamment grande de façon à maintenir une bonne activité catalytique.

Les catalyseurs de type zéolithe ont été développés pour des applications fonctionnant à plus haute température (vers $600\text{ }^\circ\text{C}$), là où les oxydes mixtes de vanadium et de titane se désactivent plus rapidement. Cependant, l'examen de la *figure 1* montre qu'ils subissent également une désactivation importante en présence d'eau. D'une façon générale, le développement de zéolithes est limité compte tenu de leur sensibilité à l'empoisonnement par SO_2 . Quant aux métaux nobles, leur domaine d'applications est plus restreint. Bien qu'ils soient très actifs à basse température, leur sélectivité en faveur de l'oxydation de l'ammoniac constitue un sérieux désavantage.

Développements récents en réduction catalytique sélective par l'ammoniac

Aujourd'hui, les développements sont orientés vers la mise au point de procédés catalytiques efficaces aussi bien en régime stationnaire que transitoire pour répondre efficacement à des émissions ponctuelles de polluants. Ceci nécessite des temps de réponse du catalyseur très courts et impose une amélioration des performances intrinsèques des catalyseurs. En pratique, il s'agit d'examiner l'effet d'une perturbation appliquée à un catalyseur fonctionnant en régime stationnaire, par exemple l'introduction périodique d'un polluant, et d'observer la réponse qu'il fournit en termes d'activité et de sélectivité. L'impact de ces études ne se limite pas seulement à des considérations pratiques, les informations obtenues peuvent également aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Par exemple, l'effet inhibiteur de l'eau sur la vitesse de réaction jusqu'à présent négligé doit être pris en compte. De la même façon, l'adsorption d'ammoniac ne doit pas être considérée à l'équilibre lorsqu'on établit une équation de vitesse pour modéliser le mode de fonctionnement du catalyseur à des températures supérieures à $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Émergence de nouveaux procédés

L'usage d'ammoniac et autres composés azotés présente des inconvénients majeurs en termes économique et pratique compte tenu de la toxicité de l'ammoniac. En dépit de ces inconvénients, ils ont longtemps été considérés comme les seuls réducteurs possibles en réduction

catalytique sélective. Aujourd'hui, des solutions alternatives existent, par exemple l'usage d'hydrocarbures comme réducteur qui offrent une plus grande souplesse d'emploi et une plus grande disponibilité dans le cas particulier du méthane présent en grande quantité dans le gaz naturel. La réduction catalytique des NO_x par certains hydrocarbures et par l'ammoniac présente un comportement analogue. L'effet bénéfique de l'oxygène sur la vitesse de réduction par le propane, le propène ou l'éthène subsiste. Certains hydrocarbures (C_2H_4 , C_3H_6 et C_4H_8) sont également sélectifs.

Conclusion

Aujourd'hui, le mode de fonctionnement des catalyseurs est mieux cerné. Quel que soit le réducteur envisagé, il semble que les propriétés redox des solides soient la clé de leur activité. Par exemple, des mesures *in situ* de conductivité électrique de solides $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ montrent que l'ammoniac réduit les oxydes de vanadium en surface. Un processus concerté d'élimination d'eau *via* deux groupes hydroxyles vicinaux permet d'expliquer la formation de lacunes anioniques potentiellement actives pour dissocier NO . Les propriétés catalytiques de solides tels que $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ou les zéolithes échangées par des métaux de transition résulteraient de leurs propriétés redox et de leur acidité nécessaire pour favoriser l'adsorption dissociative de NH_3 ou des hydrocarbures, notamment dans le cas particulier du méthane. Cependant, l'effet des propriétés acides des catalyseurs sur leurs performances catalytiques est encore mal contrôlé, les effets conjugués de l'eau et de SO_2 étant susceptibles d'induire une acidité supplémentaire. La *figure 3*, qui montre des oxydes mixtes aux propriétés catalytiques très supérieures à la zéolithe Co/ZSM5 , en est une bonne illustration.

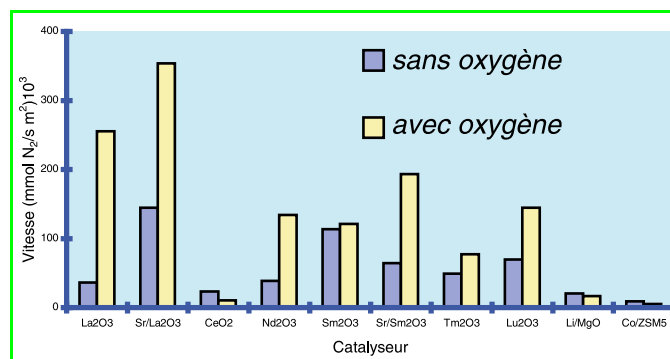


Figure 3 - Effet de l'oxygène sur l'activité des terres rares à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Comparaison avec un catalyseur de référence Co/ZSM5 .

Cette fiche a été préparée par **Pascal Granger***

* Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de catalyse, UMR CNRS n° 8010 – Bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Tél. : 03 20 43 45 27. Fax : 03 20 43 65 61.

Courriel : pascal.granger@univ-lille1.fr

Pour en savoir plus

- Shelef M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p. 209.
- Forzatti P., *Catalysis Today*, **2002**, 62, p. 51 et *Appl. Catal. A*, **2001**, 222, p. 221.