

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université-Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de Technologie

Département de Génie Mécanique

Spécialité : Energétique



**Projet de Fin d'Etudes**

**Thème**

**Reburning pour la réduction des émissions des Nox dans les installations industrielles**

**Présenté par :**

1) SLATNA Sidahmed

2) MEKHANTAR Otmane

**Devant le jury composé de :**

Dr	T. NEHARI	UAT.B. B (Ain Temouchent) Président
Pr	F. BOUAFIA	UAT.B.B (Ain Temouchent) Examineur
Pr. E	A. BOUNIF	UAT.B. B (Ain Temouchent) Encadreur

**Année Universitaire 2024/2025**

# *REMERCIEMENTS*

*Avant tout, nous exprimons notre gratitude à Allah, Le  
Tout*

*Puissant et Miséricordieux, qui nous a accordé la force, le  
Courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce  
Modeste travail.*

*Nous tenons à remercier notre Encadrant, Mr Abdelhamid  
Bounif pour ses précieux conseils, son aide durant toute la  
Période du travail et pour tout le soutien et l'orientation.*

*Nous tenons aussi à remercier les membres du jury Dr T.  
Nehari et Pr A. Bouafia pour leur*

*Précieux temps accordé à l'étude de notre mémoire.*

*Nous remercions nos parents et nos proches pour l'amour et  
le*

*Soutien constant qu'ils nous ont témoigné tout au long de  
notre*

*Parcours*

*Dédicace*

*À mon cher père SLATNA Saïd*

*À ma mère BENAMER Houaria*

*À mon grand frère SLATNA Adel*

*À ma grande sœur SLATNA Yamina*

*À ma grande sœur SLATNA Aïcha*

*À mes amis(e)*

*Et à tous les autres membres de ma  
famille.*

*Sidahmed*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes parents, mes  
frères et sœurs, et à mes amis, pour  
leur soutien et leurs encouragements*

*Otmane*

## المخلص :

في المنشآت (NOx) إحدى الطرق المستخدمة لتقليل انبعاثات أكاسيد النيتروجين (reburning) تُعد تقنية إعادة الاحتراق إلى NOx الصناعية. تعتمد هذه التقنية على حقن وقود ثانوي في غازات الاحتراق، مما يُنتج منطقة يتم فيها تحويل نيتروجين غير ضار. تُساهم هذه الطريقة في الحد من تلوث الهواء مع تعزيز الامتثال للمعايير البيئية

---

## Résumé :

La technique de reburning est un procédé utilisé pour réduire les émissions de NOx (oxydes d'azote) dans les installations industrielles. Elle consiste à injecter un combustible secondaire dans les gaz de combustion, créant une zone où les NOx sont transformés en azote inoffensif. Cette méthode permet de limiter la pollution atmosphérique tout en améliorant le respect des normes environnementales.

---

## Abstract:

The reburning technique is a process used to reduce NOx (nitrogen oxides) emissions in industrial facilities. It involves injecting a secondary fuel into the flue gases, creating a zone where NOx is converted into harmless nitrogen. This method helps to reduce air pollution while improving compliance with environmental standards.

## Table de matière

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL .....</b>	<b>3</b>
Introduction.....	3
<b>I. RAISONS DE LA LUTTE CONTRE LES EMISSIONS DE NOX DANS L'ATMOSPHERE :.....</b>	<b>3</b>
I.1. Caractéristiques générales :.....	4
I.2. Effets sur la santé :.....	4
I.3. Effets sur l'environnement :.....	4
I.4. Impact sur le changement climatique :.....	5
I.5. Principales sources de monoxyde et de dioxyde d'azote :.....	6
<b>II. MECANISMES DE FORMATION DES OXYDES D'AZOTE :.....</b>	<b>8</b>
II. 1. Mécanisme de Zeldovich, dit du « NO-thermique » :.....	8
II. 2. Mécanisme de Fenimore, dit du « NO-précoce » :.....	9
II. 3. Mécanisme de l'azote du combustible, dit du « NO-combustible » (ou fuel- NO) :.....	9
II. 4. Mécanisme dit du « N2O intermédiaire » :.....	12
II. 5. Mécanisme de formation de NO2 :.....	13
II. 6. Mécanisme de formation de NO via NNH :.....	13
<b>III. MECANISMES DE CONSOMMATION DES OXYDES D'AZOTE :.....</b>	<b>14</b>
III. 1. Stratégies de réduction des émissions des NOx :.....	14
III. 2. La Réduction Sélective Catalytique (SCR) :.....	16
III. 3. La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) :.....	17

III. 4. La Recombustion (reburning) :.....	21
<b>Conclusion</b> :.....	24
<b>CHAPITRE II :GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE.....</b>	<b>25</b>
Introduction :.....	25
<b>II-1 différents définitions des oxydes</b> :.....	<b>25</b>
<b>II-2 STABILITE DES OXYDES D'AZOTE</b> :.....	<b>26</b>
a) Le monoxyde d'azote NO :.....	26
b) Le dioxyde d'azote NO <sub>2</sub> :.....	27
c) Le protoxyde d'azote N <sub>2</sub> O :.....	27
<b>II-3 SOURCES D'EMISSIONS DES NO<sub>x</sub></b> :.....	<b>27</b>
a) Naturelles:.....	29
b) Anthropiques :.....	29
b-1) Sources fixes:.....	29
b-2) Sources mobiles:.....	29
<b>II-4 Modes de formation des NO<sub>x</sub></b> :.....	<b>30</b>
II-4-1 Introduction :.....	30
II-4-2 Mécanismes cinétiques de formation de NO :.....	31
II-4-2-1 Mécanisme du NO thermique « thermal NO » :.....	31
II-4-2-2 Mécanisme du NO précoce : « prompt-NO » :.....	33
II-4-2-3 Mécanisme du NO du combustible « fuel NO » :.....	34
II-4-3 Mécanisme dit « N <sub>2</sub> O intermédiaire » :.....	36
II-4-4 Mécanisme de formation de NO <sub>2</sub> :.....	37
II-4-5 Mécanisme de formation de NO via NNH :.....	38
<b>II-5 Impacts environnementaux:</b> .....	<b>39</b>

II-5-1 Effet sur l'homme : propriétés biologiques :.....	39
a) Effet du NO :.....	39
b) Effet du NO <sub>2</sub> :.....	39
II-5-2 La pollution acide :.....	40
II-5- 3 Formation de HNO <sub>3</sub> a partir des NO <sub>x</sub> :.....	42
II-5-4 Pollution photochimique :.....	44
II-5-4-2 Dégradation de la couche d'ozone stratosphérique :.....	47
II-5-5 Effet de serre additive ou forçage radiatif :.....	48
<b>CHAPITRE III :METHODES DE MESURES &amp; TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.....</b>	<b>50</b>
<b>III-1 Mesure des émissions des oxydes d'azote :.....</b>	<b>50</b>
III-1-1 Mesure des NO <sub>x</sub> : .....	50
III-1-1-1 L'absorption des rayons infrarouges ou ultraviolets : .....	50
III-1-1-2 La chimiluminescence :.....	51
III-1-1-3 Analyse extractive et analyse in-situ : .....	52
III-1-2 Mesure de concentration de N <sub>2</sub> O :.....	53
III-1-2-1 L'analyse en différé : .....	53
III-1-2-2 Analyse en ligne :.....	54
<b>III-2 Méthodes de réduction des émissions des oxydes d'azote :.....</b>	<b>54</b>
III-2-1 Méthodes primaires :.....	55
1-Combustion en très faible excès d'air :.....	55
2-Recirculation des produits de combustion :.....	55
3-Combustion en fort excès d'air :.....	55
4-Combustion étagée :.....	56

5-Combustion catalytique :.....	56
-Les brûleurs bas NO <sub>x</sub> :.....	56
III-2-2 Méthodes de réduction secondaires :.....	57
III-2-2-1 Méthodes de réduction catalytiques :.....	57
III-2-2-1-1 Les procédés secs :.....	58
a) Réduction catalytique sélective (SCR) :.....	58
b) Réduction catalytique non sélective :.....	60
c) Réduction sélective non catalytique (SNCR) :.....	60
d) Adsorption sur charbon actif :.....	63
e) Réduction grâce à un faisceau d'électrons :.....	63
<b>CHAPITRE IV : RESULTAS DE LA SIMULATION &amp; INTERPRETATIONS.....</b>	<b>64</b>
IV-1 Introduction :.....	64
<b>IV .2. Présentation de code ANSYS-CFX .....</b>	<b>65</b>
<b>IV-3 Étude du comportement du mélange CH<sub>4</sub> + 2(O<sub>2</sub> + 49NO) dans le cadre du procédé de reburning :.....</b>	<b>65</b>
IV.3.1 Introduction :.....	65
<b>IV-4 Modélisation de la Combustion Turbulente Non-Prémélangée avec Injection de NO : Approche Numérique et Étude des Régimes de Flamme :.....</b>	<b>66</b>
IV-4.1 Introduction :.....	66
IV-4.2 Modélisation des Écoulements Turbulents :.....	66
IV-4.2.1 Équations aux valeurs moyennes (RANS) :.....	66

IV-4.2.2	Modélisation au second ordre (RSM)	:67
IV-4.2.3	Résultats et Discussion	:68
IV-4.2.4	Régimes de Combustion (selon le Nombre de Damköhler, Da)	:69
IV-4.2.5	Modélisation de la Combustion Non-Prémélangée	:70
IV-4.2.6	Conditions Expérimentales	:71
<b>IV .5</b>	<b>Étude de l'effet de la richesse sur les grandeurs caractéristiques du procédé de reburning à 300K</b>	<b>:72</b>
<b>IV.5.1</b>	<b>Effet de la richesse du mélange sur la distribution de température à 300 K</b>	<b>:72</b>
IV.5.1.1	Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 1.0:	72
IV.5.1.2	Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 2.0:	73
IV.5.1.3	Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 0.5:	74
IV.5.1.4	Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 1.5:	75
IV.5.1.5	Résumé graphique et thermique	:76
IV.5.2	Autres paramètres de combustion à T = 300 K (selon richesse $\phi$ )	:77
IV.5.2.1	Variation du nombre de Damköhler en fonction de $\phi$	:77
IV.5.2.2	Évolution de l'énergie cinétique turbulente (k) en fonction de la position pour différentes richesses	:78
IV.5.2.3	Évolution de la fraction moyenne du mélange (Mean Mixture Fraction) en fonction de la position pour différentes richesses	:79
IV.5.2.4	Évolution de la dissipation scalaire (Scalar Dissipation Rate) en fonction de la position pour différentes richesses	:80
<b>IV-6</b>	<b>Évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction du rapport de richesse à différentes températures:</b>	<b>:81</b>
IV.6.1	Introduction	:81
IV.6.2	Comparaison synthétique	:87
IV.6.3	CONCLUSION	:87

<b>IV-7 Étude de l'évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position pour différentes températures de reburning ;</b>	<b>88</b>
IV.7.1 Introduction:	88
IV.7.2 Tableau comparatif de l'évolution de la fraction massique de NO selon la température	93
IV.7.3 Calcul Taux de reduction :	94
IV.7.4 Conclusion :	94
<b>IV.8Évolution de la Fraction Massique de NO en Fonction de la Position pour Différentes Vitesses d'Injection de CH<sub>4</sub> à 300 K :</b>	<b>94</b>
IV.8.1Introduction :	94
IV.8.2Influence de trois vitesses d'injection du méthane (v = 1, 10 et 50) sur la réduction du NO à 300 K :	95
IV.8.3Conclusion :	96
<b>Conclusion générale</b>	<b>97</b>
<b>Liste de References</b>	<b>99</b>
<b>Annexe</b>	<b>102</b>

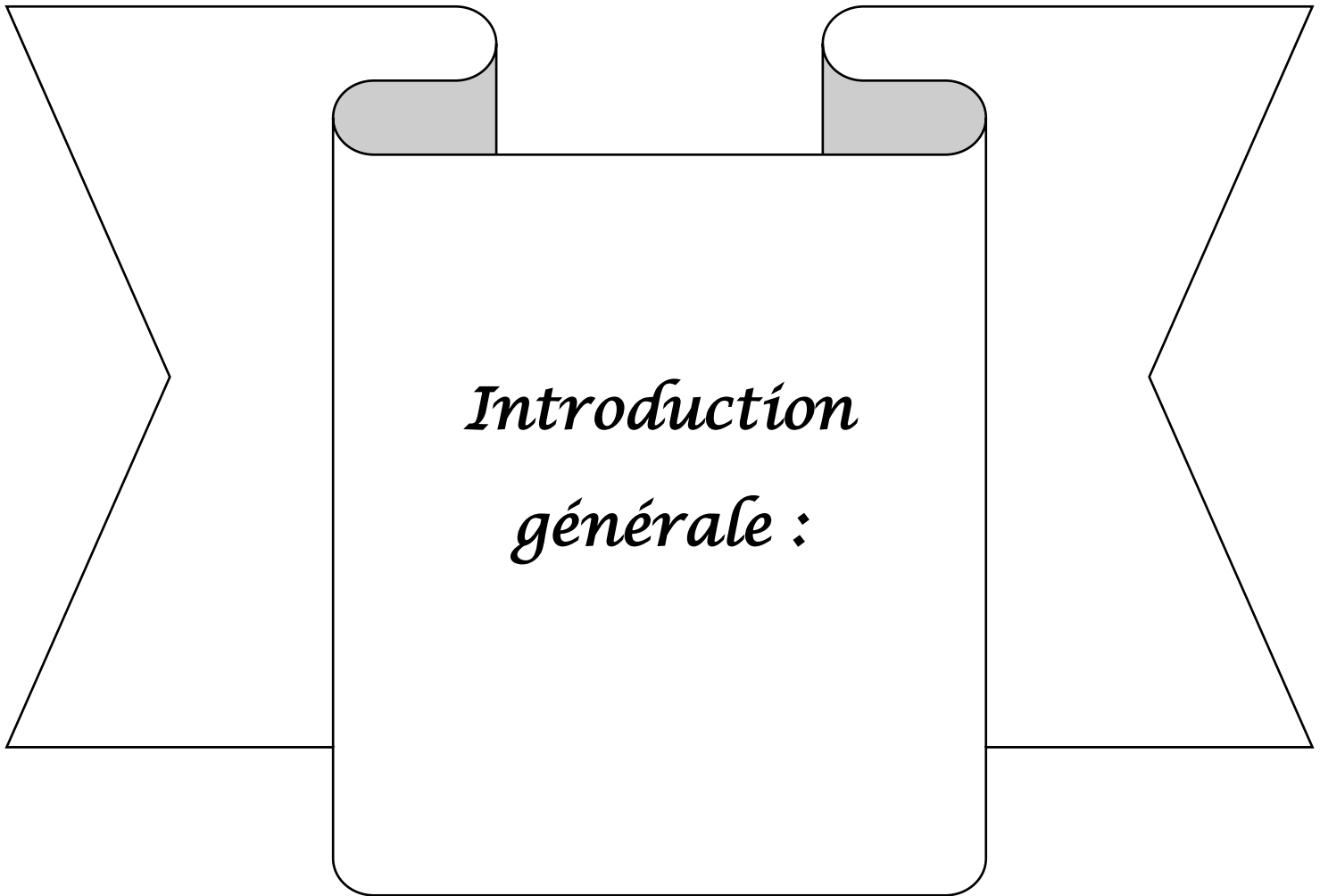
## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Mécanismes simplifiés de production de l’ozone.....	6
<b>Figure I.2.</b> Mécanisme proposé par Fenimore (1971) pour expliquer la formation du NO-précoce.....	9
<b>Figure I.3.</b> Schéma cinétique d’oxydation de l’ammoniac proposé par Miller et Bowman (1989).....	12
<b>Figure I.4.</b> Représentation simplifiée des étapes importantes du traitement des fumées par un additif azoté (ammoniac, acide isocyanique, urée), d’après Bowman (1992).....	19.
<b>Figure I.5.</b> Schéma réactionnel du mécanisme impliqué lors de la réduction de NO par SNCR avec l’ammoniac.....	20
<b>Figure I.5.</b> principe de la recombustion par le gaz naturel .....	21
<b>Figure I.7 :</b> Schéma réactionnel impliqué dans le procédé de recombustion des Nox.....	23
<b>Figure IV.1 :</b> Configuration des jets axisymétriques.....	69
<b>Figure IV.2 :</b> Trois types d'analyses des flammes turbulentes prémélangées ou non-prémélangées.....	70
<b>Figure IV.1 :</b> Contour de température statique pour une richesse $R = 1.0$ à 300 K.....	72
<b>Figure IV.2 :</b> Contour de température statique pour une richesse $R = 2.0$ à 300 K.....	73
<b>Figure IV.3 :</b> Contour de température statique pour une richesse $R = 0.5$ à 300 K.....	74
<b>Figure IV.4 :</b> Contour de température statique pour une richesse $R = 1.5$ à 300 K.....	75
<b>Figure IV.5 :</b> Nombre de Damköhler en fonction de la position – Richesses $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300$ K.....	77
<b>Figure IV.6 :</b> : Énergie cinétique turbulente ( $k$ ) en fonction de la position – Richesses $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300$ K .....	78
<b>Figure IV.7 :</b> Fraction moyenne du mélange ( <i>mean mixture fraction</i> ) en fonction de la position – Richesses $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300$ K.....	79

<b>Figure IV.8 :</b> Taux de dissipation scalaire ( <i>scalar dissipation rate</i> ) en fonction de la position – Richesses $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300$ K.....	80
<b>Figure IV.9 :</b> Évolution de la fraction massique de CH <sub>4</sub> en fonction de la position – Température 300 K.....	82
<b>Figure IV.10 :</b> Évolution de la fraction massique de CH <sub>4</sub> en fonction de la position – Température 600 K.....	83
<b>Figure IV.11:</b> Évolution de la fraction massique de CH <sub>4</sub> en fonction de la position – Température 900 K.....	84
<b>Figure IV.12 :</b> Évolution de la fraction massique de CH <sub>4</sub> en fonction de la position – Température 1200 K .....	85
<b>Figure IV.13 :</b> Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 300 K pour différentes richesses.....	89
<b>Figure IV.14 :</b> Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 600 K pour différentes richesses.....	90
<b>Figure IV.15:</b> Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 900 K pour différentes richesses.....	91
<b>Figure IV.16:</b> Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 1200 K pour différentes richesses.....	93
<b>Figure IV.17:</b> Fraction massique de NO en fonction de la position pour $v=1$ , $v=10v$ et $v=50$ ; $T = 300$ K.....	95

## Liste des tableaux

<b>Tableaux I.1.</b> Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents dans l'air.....	3
<b>Tableaux I.2.</b> Les émissions de NOx.....	7
<b>Tableaux II.1.</b> Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents.....	28
<b>Tableau IV.1 :</b> graphique et thermique pour chaque richesse des différentes températures ...	76
<b>Tableaux IV.2 :</b> comparaison sur l'évolution du CH <sub>4</sub> en fonction température .....	87
<b>Tableaux IV.3:</b> Comparaison de l'évolution de la fraction massique de NO selon la température.....	93
<b>Tableaux IV.4:</b> Taux de réduction NO en fonction richesse Ou différentes richesse.....	94



*Introduction  
générale :*

### Introduction Générale :

La prise en compte de l'impact des rejets polluants sur l'environnement nécessite la mise en place de normes de plus en plus contraignantes afin de limiter les émissions de polluants. Dans ce cadre, les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) font l'objet d'une attention soutenue de la part des instances réglementaires nationales et internationales. De telles normes sont actuellement en vigueur notamment pour les sources fixes (brûleurs industriels, centrales thermiques, chaudières, ...) et pour les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautique, ...). Les NO<sub>x</sub> constituent une source de pollution conséquente car ils sont responsables de phénomènes tels que par exemple la pollution photochimique, la formation des pluies acides, l'effet de serre et la production d'ozone troposphérique qui ont un impact sanitaire et environnemental important. Les NO<sub>x</sub> sont essentiellement des sous-produits des réactions de combustion. Ainsi pour limiter ce type de rejet, les approches à mettre en œuvre peuvent notamment être fondées sur un procédé de traitement des fumées visant à réduire chimiquement la quantité de NO<sub>x</sub> initialement présente dans ces gaz. Parmi ces procédés de dénitrification, les technologies de Recombustion Avancée (RA) sont actuellement en cours de validation à l'échelle industrielle. Il ressort de ces premières études que le couplage des procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) peut conduire à un taux de réduction des NO<sub>x</sub> proche de 80%. Cependant, à cause du peu d'études fondamentales et appliquées menées jusqu'à présent sur ce type de technologie, une optimisation efficace ainsi qu'une validation plus complète de ces nouvelles techniques est à l'heure actuelle difficile à obtenir. Une étude détaillée des processus chimiques impliqués dans de tels traitements ne peut donc que contribuer à leur optimisation.

. Dans le but de limiter le rejet des NO<sub>x</sub> qui sont des sous-produits issus des réactions de combustion, les approches à mis en œuvre reposent sur un procédé de traitement des fumées visant à réduire chimiquement la quantité de NO<sub>x</sub> existante dans ces gaz.

Le présent travaille porte sur l'investigation du champ thermique instantané dans un réacteur auto-agite par jets gazeux, spécialement conçu pour l'étude cinétique de l'oxydation des hydrocarbures.

Afin d'aborder a la fois le problème du niveau de micromélange réalise au sein du réacteur et celui de l'interaction chimie/turbulence, cette analyse compare la structure turbulente de l'écoulement en l'absence et en présence des réactions chimiques.

## Introduction générale

Elle étudie également les variations introduites par la modification des paramètres physiques (pression, température, temps de résidence ou vitesse de convection) sur les champs turbulents instantanés, dans un domaine étendu de condition opératoire.

La technique expérimentale est la thermo-anémométrie à fil froid. Le propane a été choisi pour cette étude, car il représente correctement les fragments légers issus de la dégradation des carburants industriels.

Le dégagement de chaleur de l'oxydation étant contrôlé et minimisé grâce à des dilutions très importantes en gaz inerte, le processus est lent (zone réactionnelle à faible nombre de **Damkohler**) et il est possible de raisonner sur un milieu à masse volumique constante ou les paramètres globaux (champ dynamique, température, pression) des écoulements réactifs sont les mêmes que ceux des écoulements non réactifs.

Ainsi, notre mémoire s'articule autour des chapitres suivants :

- **Chapitre I** : Les oxydes d'azote : mécanismes de formation, de réduction et impact environnemental.
- **Chapitre II** : Généralités sur les oxydes d'azote.
- **Chapitre III** : Méthodes de mesures & Techniques de réduction des NOX.
- **Chapitre IV** : Résultats de la simulation & interprétations.



# *CHAPITRE I :*

**LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE  
FORMATION,  
DE REDUCTION ET IMPACT  
ENVIRONNEMENTAL**

# LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

## Introduction:

Toute combustion dans l'air (brûleurs, chaudières, véhicules automobiles, aéronautique, centrales thermiques, cigarettes,) émet des oxydes d'azote NO<sub>x</sub>. Les oxydes d'azote résultent des réactions chimiques entre l'azote, qu'il provienne de l'air ou du combustible, et l'oxygène présent dans l'air. Parmi les exigences majeures portées à la fois par l'opinion publique et par les instances réglementaires, la dépollution des fumées toxiques s'impose comme une priorité incontournable.

## I. RAISONS DE LA LUTTE CONTRE LES EMISSIONS DE NOX DANS L'ATMOSPHERE :

### I.1. Caractéristiques générales :

Au cours de toute réaction de combustion à température élevée, L'azote et l'oxygène de l'air peuvent réagir pour former de petites quantités d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), surtout à haute température. (Tableau I.1). Le monoxyde (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) sont couramment regroupés sous le terme de NO<sub>x</sub>.

Nom	Formule	Degré d'oxydation de l'azote	Sources principales
Ammoniac, Ammonium	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-3	Agriculture
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	+1	Sols
Monoxyde d'azote	NO	+2	Combustion
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	+4	Combustion
Pentoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+5	Chimie atmosphérique
Acide nitrique, nitrates	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5	Chimie atmosphérique
Acide nitreux	HONO	+3	Chimie atmosphérique
Peroxyacétyl nitrate (PAN)	CH <sub>3</sub> CO(O <sub>2</sub> ) NO <sub>2</sub>	+5	Chimie atmosphérique
Nitrates organiques	RONO <sub>2</sub>	+5	Chimie atmosphérique

**Tableau I.1.** Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents dans l'air.[1]

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

### I.2. Effets sur la santé :

Les effets des oxydes d'azote sur la santé humaine sont principalement liés au dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), dont la toxicité est environ quatre fois plus élevée que celle du monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ). Lorsqu'il est inhalé, entre 80 % et 90 % du  $\text{NO}_2$  peut être absorbé par les voies respiratoires et atteindre les alvéoles pulmonaires, où il agresse les muqueuses et Il peut entraîner des troubles respiratoires dès que sa concentration dépasse  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le  $\text{NO}_2$  est également un radical libre, capable d'interférer avec la peroxydation des lipides, des protéines et le système de défense antioxydant de l'organisme. À des concentrations élevées, il peut entraîner une hyperréactivité bronchique. Toutefois, les études actuelles ne montrent pas de caractère cancérogène associé à l'exposition au  $\text{NO}_2$ .

Le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ), quant à lui, a un impact sanitaire principalement lié à son effet sur l'oxygénation du sang. Il diminue la capacité de l'hémoglobine à fixer l'oxygène, ce qui peut entraîner des déficits d'oxygénation des tissus. Bien que ce gaz soit peu irritant, il devient nocif à des doses très élevées.

Au-delà de leurs effets directs sur la santé humaine, les oxydes d'azote jouent aussi un rôle majeur dans la pollution atmosphérique. Ils sont les précurseurs de polluants photochimiques, comme l'ozone troposphérique, qui peut provoquer des problèmes respiratoires, notamment lors des épisodes de pollution intense.

### I.3. Effets sur l'environnement :

Les composés azotés présents dans l'air peuvent subir des transformations chimiques conduisant à la formation d'acides ou leurs sels, que l'on retrouve notamment dans les nuages et les précipitations. Les pluies acides désignent des précipitations dont le niveau d'acidité est anormalement élevé. L'acidité de ces pluies est principalement due au dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) se transforment, dans l'atmosphère, en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), tandis que d'autres polluants comme le dioxyde de soufre peuvent conduire à la formation d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Ces pluies acides provoquent l'acidification des lacs et le dépérissement des forêts. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) contribue également à l'acidification des précipitations, en réagissant avec

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

les oxydes d'azote et les oxydes de soufre dans l'atmosphère. L'acidification favorise la mise en solution de métaux toxiques pour la faune aquatique et la santé de l'homme (cas de l'aluminium) et elle peut entraîner l'appauvrissement des sols en éléments nécessaires à la nutrition des végétaux (Ca, Mg, K, etc...). De plus, les composés azotés peuvent conduire à des phénomènes d'eutrophisation liés à un excès d'azote dans les sols ou les ressources aquatiques (prolifération de certaines algues). La pollution atmosphérique impacte non seulement les écosystèmes, mais aussi les bâtiments, provoquant corrosion, noircissement, encroûtement et diverses altérations.

### I. 4. Impact sur le changement climatique :

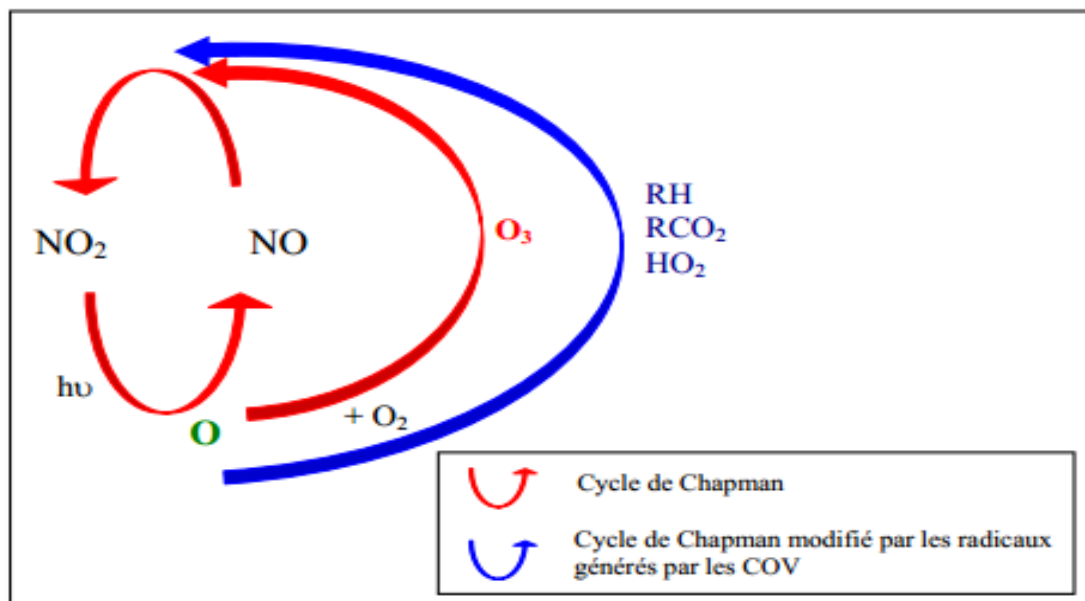
Les oxydes d'azote participent à l'accroissement de l'effet de serre de manière directe et indirecte. Phénomène naturel, l'effet de serre maintient une température moyenne de 15°C qui permet la vie sur terre. Mais la pollution engendrée par les activités humaines augmente les concentrations de gaz à effet de serre. Au cours du XXème siècle, un réchauffement général de la planète de 0,5°C a été observé. Si ce phénomène persiste, ce réchauffement pourrait entraîner la fonte des glaciers et une élévation du niveau moyen des mers. La contribution directe de l'effet de serre provient de N<sub>2</sub>O, gaz qui a la propriété d'absorber le rayonnement infrarouge. Les concentrations de N<sub>2</sub>O augmentent en moyenne de 0,25% par an ce qui a contribué pour environ 6% au forçage radiatif pour la période 1980/1990.

Les oxydes d'azote exercent une influence directe sur l'équilibre atmosphérique, en particulier dans deux régions clés : la troposphère, située entre 10 et 15 km d'altitude, où la température peut descendre jusqu'à 240 K et la stratosphère (15 à 50 km) où la température peut atteindre 270 K. En effet, NO participe à la formation d'ozone O<sub>3</sub> dans la troposphère (smog photochimique) et à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. En bref, NO crée de l'ozone là où il n'en faut pas et détruit l'ozone là où il est nécessaire.

L'ozone est l'un des principaux facteurs de dégradation de la qualité de l'air dans les pays industrialisés. Dans la troposphère, le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> est la molécule la plus facilement photolysable. Cette photodissociation est à l'origine de la formation d'ozone dans

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

la troposphère. Le dioxyde d'azote se dissocie produisant du monoxyde d'azote NO et de l'oxygène atomique O dans son état électronique fondamental. L'oxygène atomique réagit avec l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> pour donner de l'ozone, qui peut ensuite ré-oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote. On obtient ainsi un ensemble de réactions constituant un équilibre dynamique entre NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub>, appelé Cycle de Chapman (**Figure I.1**).



**Figure I.1.** Mécanismes simplifiés de production de l'ozone.[1]

De plus, on constate sur la Figure I.1, qu'il existe une chaîne complexe de réactions photochimiques et radicalaires qui permet la formation de NO<sub>2</sub> à partir de NO. Cette réaction est possible si des réactifs radicalaires, oxydants puissants provenant de la dégradation des Composés Organiques Volatils (COV) sont présents. Le cycle de Chapman se trouve donc perturbé. Ces réactions photochimiques sont relativement lentes, de quelques heures à quelques jours, tandis que les réactions radicalaires sont rapides.

### I.5. Principales sources de monoxyde et de dioxyde d'azote :

Le Tableau I.2 regroupe les émissions de NO<sub>x</sub> depuis 1960 jusqu'à 2002 (**source CITEPA, 2004**)[2].

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

**Période d'observation :** depuis 1960

**Emissions en 2002 :** 1 352 kt

**Maximum observé :** 2 024 kt en 1980

**Minimum observé :** 848 kt en 1960

**Tableau I.2.** Les émissions de NOx. (Source CITEPA, 2004)[2].

En 2002, le niveau des émissions de NOx a atteint 1 352 kilotonnes (kt). Le transport routier reste le premier émetteur, bien que sa contribution soit en baisse d'environ 40% depuis 1993. En 2002, En France métropolitaine, le transport routier représentait environ 48 % des émissions totales de NOx. En y ajoutant l'ensemble des sources mobiles telles que les engins industriels, agricoles, forestiers ou de loisir cette part atteint près des deux tiers des émissions nationales.

La baisse observée depuis 1993 dans le secteur des transports routiers (véhicules à essence) est principalement liée à l'équipement des véhicules en pots catalytiques. Les pots catalytiques permettent de réduire les émissions de NOx des véhicules qui en sont équipés... Le pot catalytique est installé au niveau du pot d'échappement des voitures ; Il permet d'oxyder les hydrocarbures imbrûlés et de convertir le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La combustion du carburant est alors complète. Néanmoins, l'effet du pot catalytique reste encore peu perceptible compte tenu de l'âge moyen des véhicules et de l'augmentation forte du trafic automobile.

Des réductions sont également observables dans le secteur de la transformation d'énergie depuis 1980 par suite du développement du programme électronucléaire en France. Des réductions supplémentaires des émissions devraient également être observées dans les années à venir, en raison de la transposition de la directive 1999/30/CE relative aux grandes installations de combustion. Adoptée le 22 avril 1999, cette directive fixe des valeurs limites pour plusieurs polluants dans l'air ambiant, notamment le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, les oxydes d'azote, les particules et le plomb.

Par ailleurs, dans le cadre de la directive 2001/81/CE dite « NEC » (Plafonds nationaux d'émissions), la France s'est engagée à limiter ses émissions de NOx à un plafond de 810

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

kilotonnes (kT) d'ici 2010, ce qui impose globalement une réduction de 44% des émissions par rapport au niveau actuel (**source CITEPA, 2004**)[2].

Le monoxyde d'azote NO n'est soumis à aucune réglementation car il est considéré comme beaucoup moins toxique que son produit d'oxydation, le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, qui lui est réglementé.

### II. MECANISMES DE FORMATION DES OXYDES D'AZOTE :

Le monoxyde d'azote NO est le composé azoté toxique et polluant qui est produit en quantité prépondérante au cours des processus de combustion. On distingue trois catégories de mécanismes de formation de NO. Une distinction est faite selon l'origine du diazote. Ainsi, deux mécanismes mettent en jeu les atomes d'azote N provenant de l'azote de l'air : le mécanisme du NO-thermique et le mécanisme du NO-précoce. Le troisième mécanisme repose sur la présence d'azote lié à la chaîne carbonée du combustible, connu sous le nom de mécanisme du NO-combustible.

#### II. 1. Mécanisme de Zeldovich, dit du « NO-thermique » :

Le premier schéma réactionnel proposé pour rendre compte de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température a été proposé par **Zeldovich (1946)**[3]. Ainsi, parle-t-on communément de mécanisme de formation du « NO-thermique » ou « thermal-NO ». Le mécanisme considéré est le suivant :



L'importance de ce mécanisme dans la formation globale du NO dépend directement de la réaction d'initiation (R1) :  $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ . Cette réaction, qui amorce le processus, possède une constante de vitesse bien établie et se distingue par une énergie d'activation élevée, de l'ordre de 76 kcal/mol. Par conséquent, le mécanisme de formation du NO thermique est fortement influencé par la température du milieu. Cette forte sensibilité thermique implique une connaissance précise des paramètres cinétiques des réactions se produisant à haute température.

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Outre l'influence de la température, le mécanisme du NO-thermique est fortement affecté par la concentration des atomes O et des radicaux OH dans la flamme. La concentration de ces espèces est fréquemment bien supérieure à celle attendue à l'état d'équilibre ;

on parle alors de suréquilibre dans les flammes, amplifiant considérablement le rôle de ce mécanisme. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas de OH (Cattolica, 1982)[3] et de O (Drake et Blint, 1991[4] ; Narayan et Rajan, 1998[5]).

### II. 2. Mécanisme de Fenimore, dit du « NO-précoce » :

Proposé par Fenimore en 1971, le mécanisme du « NO précoce » (*prompt-NO*) décrit la formation rapide d'oxydes d'azote dans des milieux réactionnels riches en combustible. Ce mécanisme débute par la réaction de radicaux hydrocarbonés de type  $\text{CH}_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) avec le diazote ( $\text{N}_2$ ) présent dans l'air. Ces réactions sont particulièrement actives dans la zone de front de flamme, durant la courte durée de vie des espèces  $\text{CH}_i$ .

La réaction d'initiation principale du mécanisme est la suivante :



L'atome d'azote (N) ainsi formé poursuit sa réactivité à travers les étapes du mécanisme du NO thermique. Parallèlement, l'acide cyanhydrique (HCN) produit est rapidement oxydé, conduisant à la formation de NO ou de  $\text{N}_2$ , selon le processus illustré à la (Figure I.2).

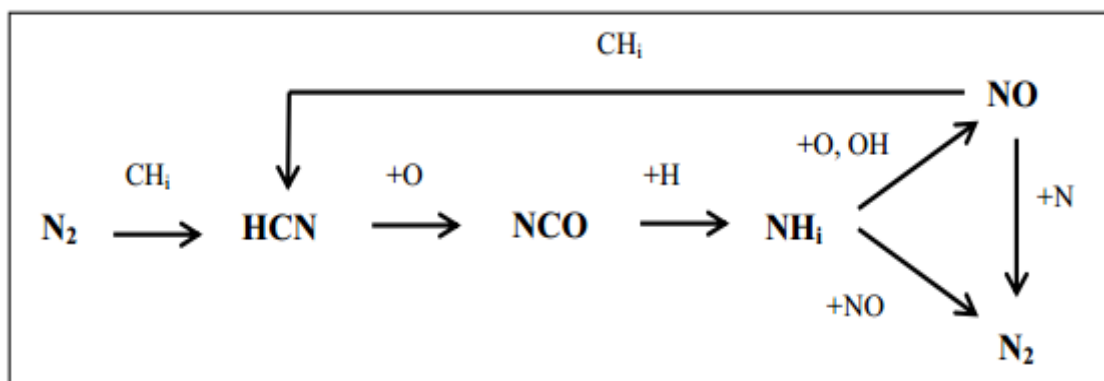


Figure I.2 : Mécanisme proposé par Fenimore (1971) pour expliquer la formation du NO-précoce.[6]

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Les radicaux  $\text{CH}_2$  et  $\text{C}$  peuvent aussi jouer un rôle plus ou moins significatif dans ce mécanisme, en fonction des réactions d'initiation suivantes :



Les niveaux typiques de NO-précoce formé sont de l'ordre de quelques ppm à plusieurs centaines de ppm suivant les conditions expérimentales. Dans une flamme riche en combustible et présentant une température inférieure à 2000 K, ce mécanisme est la principale source d'oxydes d'azote. Le mécanisme du NO précoce est très sensible à la richesse du mélange réactif, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure.

Récemment, il a été prouvé que la réaction  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$  (réaction4) couramment admise comme étant l'étape d'initiation de ce processus pouvait être structurellement interdite[7]. De ce fait, le processus le plus probable prévoit plutôt la formation de NCN selon la réaction :  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$  (réaction4b) [8] comme cela avait déjà été suggéré expérimentalement par **Smith (2003)** qui a mesuré le NCN par Fluorescence Induite par Laser (FIL) à basse pression dans des flammes méthane / air et méthane / NO.

### II. 3. Mécanisme de l'azote du combustible, dit du « NO-combustible » (ou fuel- NO) :

La combustion des fuels fossiles, des charbons ou des combustibles utilisés pour les propulseurs dans l'aéronautique par exemple, génère des oxydes d'azote à cause de la présence de composés azotés dans le combustible.

Proposé par **Fenimore et Jones (1961)**. [9], ce mécanisme concerne la formation de NO à partir de l'azote constitutif du combustible (groupement amine ou pyridinique. Les liaisons entre le carbone et l'azote possèdent une énergie de liaison bien inférieure à celle de la triple liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  de la molécule de  $\text{N}_2$ . Cette voie de formation de NO sera donc plus facile et plus rapide à « basse température » que celle du mécanisme du NO-thermique.

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

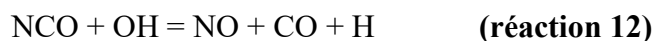
Des réactions rapides conduisent à la formation de l'acide cyanhydrique, HCN, qui réagit avec l'oxygène atomique :



Le radical CN produit NCO via :



En milieu oxydant, NCO conduit à NO et au monoxyde de carbone CO via :



La quantité de NO formé ne dépend pas de la structure de l'espèce chimique contenant l'azote puisqu'il se forme rapidement HCN, NH<sub>3</sub> et leurs fragments dans la flamme.

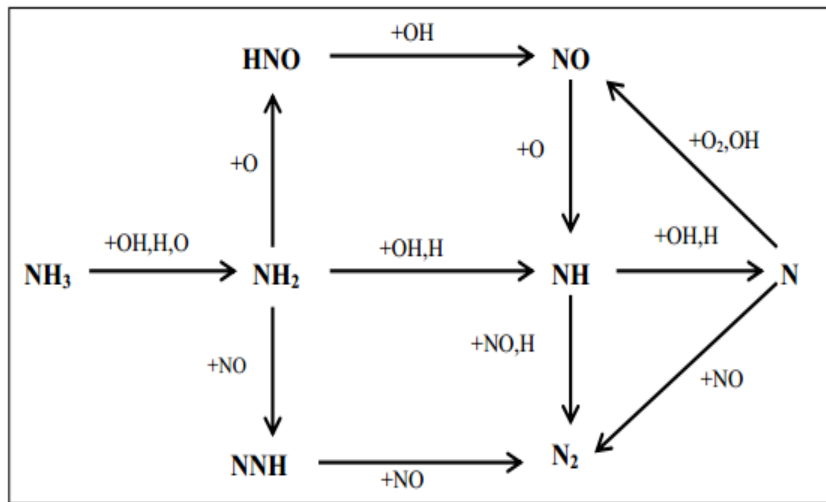
L'oxydation de ces composés conduit à la formation de NO.

La formation du monoxyde d'azote par ce processus est, d'une manière générale, plus sensible aux conditions d'environnement de la combustion qu'au type même du combustible utilisé (Miller et Bowman, 1989).[10]

L'étude de ce mécanisme est globalement très complexe. Une approche simplifiée consiste à étudier les mécanismes d'oxydation de NH<sub>3</sub>, considéré alors comme combustible contenant l'azote lié. En effet, dans les conditions de flamme le mécanisme du NO-combustible conduit à la formation rapide de HCN et de NH<sub>3</sub>, espèces qui sont ensuite oxydées pour former NO [11]. Le schéma général d'oxydation de l'ammoniac est représenté sur la (Figure I.3).

L'oxydation de HCN se fait selon le même processus que dans le cas du mécanisme du NO-précoce. Ainsi, la transformation de l'azote du combustible en NO est liée aux trois mécanismes du NO-thermique, du NO-précoce et du NO-combustible, dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

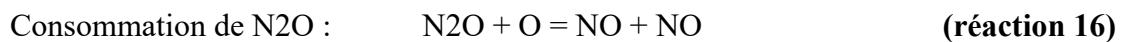
## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL



**Figure I.3** : Schéma cinétique d'oxydation de l'ammoniac proposé par **Miller et Bowman (1989)**. [12]

### II. 4. Mécanisme dit du « N2O intermédiaire » :

Dans le cas de la combustion d'hydrocarbures ne contenant pas de composés azotés, les trois mécanismes principaux de formation des oxydes d'azote sont les mécanismes du NO-thermique, du NO-précoce et le mécanisme dit du « N2O intermédiaire ». Ce dernier, dont la contribution reste souvent limitée [4], a été pour la première fois postulé par **Wolfrum (1972)**, [13] et par **Malte et Pratt (1974)** [14]. Le mécanisme du « N2O intermédiaire » comprend les chemins réactionnels suivants :



La réaction d'initiation de ce processus,



Est une réaction trimoléculaire très sensible à la pression. De plus, l'importance prise par ce mécanisme dans la formation globale de NO est directement liée à la quantité d'oxygène

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

atomique présent dans le milieu, et elle est donc sensible à un suréquilibre de O. De ce fait, le mécanisme du N<sub>2</sub>O intermédiaire peut contribuer à la formation de NO dans la flamme au même titre que les mécanismes du NO-précoce et du NO-thermique.

Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O a une durée de vie très courte puisqu'il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H pour former l'azote moléculaire suivant les réactions :



### II. 5. Mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> :

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> joue, au même titre que NO, un rôle important dans les processus de combustion, même s'il est produit en quantités moins significatives. Au niveau réactionnel, il est formé par le biais de la réaction :



Le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> est un composé intermédiaire que l'on trouve essentiellement dans la zone du gradient de température (front de flamme). HO<sub>2</sub> réagit avec le monoxyde d'azote qui a diffusé vers les gaz frais pour finalement former NO<sub>2</sub>.

La conversion de NO<sub>2</sub> en NO est rapide ; elle est facilitée par la présence en grande quantité des espèces atomiques O et H. Le chemin réactionnel est le suivant (Nishioka et al., 1994)[15] :



### II. 6. Mécanisme de formation de NO via NNH :

Plus récemment, les travaux expérimentaux de Hayhurst et Hutchinson (1998)[16] s'appuyant sur les calculs de Bozzelliet Dean (1995)[17] ont permis de postuler une nouvelle voie de formation de NO dans la zone des gaz brûlés de flammes riches (avec une température maximale inférieure à 2100 K). Il s'agit de l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH formée initialement et conduisant à la formation de NO :

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL



### III. MECANISMES DE CONSOMMATION DES OXYDES D'AZOTE :

Dans cette troisième partie, l'accent est mis sur les principales méthodes de réduction des émissions d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), une catégorie de polluants regroupant principalement le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), avec une prédominance du NO dans les rejets. Pour limiter ces émissions et répondre aux exigences réglementaires en vigueur, l'industrie met en œuvre diverses stratégies de traitement, souvent combinées ou adaptées en fonction des caractéristiques propres à chaque installation.

#### III. 1. Stratégies de réduction des émissions des NO<sub>x</sub> :

Dans un premier temps, la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> peut être envisagée par l'optimisation du processus de combustion à travers ce que l'on appelle des **techniques primaires**. Celles-ci visent à limiter la formation des NO<sub>x</sub> directement à la source, en intervenant sur les paramètres clés du fonctionnement du procédé (ADEME, 2003). Concernant les NO<sub>x</sub>, l'objectif est de limiter principalement la formation du NO thermique, en agissant sur des facteurs tels que l'excès d'air ou la température de flamme.

Parmi les solutions mises en œuvre, on peut citer l'optimisation de la géométrie des brûleurs, notamment via l'utilisation de **brûleurs à faibles émissions de NO<sub>x</sub>** (Low-NO<sub>x</sub>), le réglage précis des conditions de combustion (*tuning*), la **recirculation des gaz de combustion** (FGR/EGR – *Flue Gas Recirculation / Exhaust Gas Recirculation*), ou encore la mise en œuvre de **l'étagement de l'air** (*Over Fire Air*, OFA) ou du combustible.

Les brûleurs Low-NO<sub>x</sub> permettent de réduire la température de flamme en modulant certains paramètres géométriques, ce qui contribue à diminuer la production de NO thermique. D'autres paramètres liés au four lui-même, comme le débit d'air, l'orientation des jets d'air et des injecteurs, ou encore leur nombre et leur disposition, influencent également les émissions.

La **combustion étagée**, qu'elle soit réalisée avec l'air ou le combustible, constitue une autre méthode efficace. Par exemple, une injection secondaire d'air permet d'élargir le volume de la

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

flamme, réduisant ainsi la température du cœur réactionnel. De même, injecter une fraction du combustible (environ 10 %) en amont des brûleurs permet de créer des zones alternées riches et pauvres en oxygène, favorisant une meilleure répartition de ce dernier et limitant les pics de température.

Ces techniques primaires, en agissant directement sur les conditions de formation des NO<sub>x</sub>, permettent généralement une **réduction des émissions** comprise entre **20 %** et **60 %**, notamment lorsqu'elles sont combinées.

Dans un second temps, lorsque ces mesures ne suffisent pas à satisfaire les seuils réglementaires, on fait appel à des **techniques secondaires (ADEME, 2003)**. Celles-ci consistent à **traiter les gaz en aval de la combustion**, par des procédés généralement chimiques, qui peuvent être **catalytiques ou non catalytiques**.

Parmi les méthodes secondaires les plus utilisées pour la réduction des NO<sub>x</sub>, on distingue :

- **La Réduction Sélective Catalytique (SCR)** : basée sur l'injection d'ammoniac (ou d'urée) en présence d'un catalyseur, généralement à base d'oxydes métalliques.
- **La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR)** : reposant sur l'injection directe de composés azotés réducteurs (type NH<sub>3</sub> ou urée) à haute température, sans catalyseur.
- **La Recombustion au gaz naturel (NGR)** : une portion du combustible est injectée dans une zone spécifique pour créer un environnement réducteur favorisant la transformation des NO<sub>x</sub>.
- **Les technologies avancées de recombustion (AGR)** : améliorations des systèmes de recombustion utilisant, entre autres, des mélanges optimisés de gaz.

Il est essentiel de souligner que les techniques primaires et secondaires ne s'excluent pas mutuellement. **Elles sont généralement complémentaires** et leur combinaison permet d'atteindre une efficacité accrue dans la réduction des NO<sub>x</sub>, tout en assurant la conformité aux normes environnementales.

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

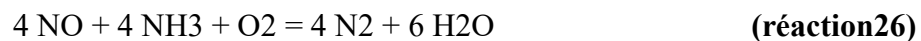
### III. 2. La Réduction Sélective Catalytique (SCR) :

Ce principe de réduction des oxydes d'azote consiste à introduire un additif qui va initier une chaîne de réactions qui, sous certaines conditions, va conduire à réduire NO en azote moléculaire N<sub>2</sub>. Quand le procédé fait intervenir un catalyseur adéquat, on parlera de techniques de « **Réduction Sélective Catalytique** » (SCR).

De l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est ajouté aux fumées en quantité variable en fonction de la quantité de NO<sub>x</sub> à réduire. Les fumées chargées de NH<sub>3</sub> traversent ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre **523K** et **653K**.

La technologie SCR est la plus couramment utilisée pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub> comme par exemple dans l'industrie du ciment, les centrales thermiques, les usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM) et l'industrie métallurgique. L'agent réducteur le plus souvent utilisé est l'ammoniac ; on parle alors de SCR-NH<sub>3</sub>. De nombreuses études ont été menées sur ce type de procédé mais également en utilisant d'autres hydrocarbures et notamment le gaz naturel (SCR-HC) comme agent réducteur.

La réduction sélective catalytique des oxydes d'azote par l'ammoniac (SCR-NH<sub>3</sub>) est efficace à une température comprise entre environ 575 K et 675 K et permet d'atteindre des rendements élevés de dénitrification (80% - 90%) avec un rapport NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> compris entre 0,7 et 1, ce qui limite les risques de fuite d'ammoniac. Le catalyseur est le siège de réactions chimiques rapides et sélectives comme l'illustrent les équations chimiques (réaction 26) et (réaction 27) qui contrôlent le processus (**Rigby et al., 2001**)[18] :



Le procédé de SCR doit pouvoir supporter les conditions limites de l'application, comme par exemple la température et la vitesse des gaz résiduels, la composition du combustible (y compris sa teneur en soufre et en « poison » pour le catalyseur), les concentrations initiales de NO<sub>x</sub>, les teneurs en eau et en oxygène, les impératifs de réduction des NO<sub>x</sub> et les pertes en ammoniac admissibles. Les pertes en ammoniac, c'est à dire le pourcentage d'ammoniac qui traverse le catalyseur sans réagir, sont généralement négligeables dans ce type de procédé.

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Cependant l'utilisation de l'ammoniac comme agent réducteur pose des problèmes de sécurité à cause de sa toxicité.

Le catalyseur généralement utilisé pour la SCR est à base d'oxyde de titane  $TiO_2$  et d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$ . Selon l'application considérée, deux formes différentes de catalyseur peuvent être utilisées. Le catalyseur sous forme de plaque est en général utilisé pour les applications en environnements très poussiéreux qui exigent des catalyseurs très résistants au colmatage et à l'abrasion (**Van Driel et al., 2001**)[19]. Les catalyseurs courants en nid d'abeille sont utilisés pour les applications en milieu faiblement poussiéreux où presque toutes les cendres ont été extraites des gaz résiduels. La durée de vie du catalyseur dépend en grande partie de la composition du combustible et varie avec la quantité de « poison » de catalyseur que contient le combustible. La durée de vie du catalyseur peut être optimisée grâce à une bonne maintenance (extraction des suies, contrôle de l'humidité,...).

La réduction catalytique sélective est utilisée avec succès dans de très nombreuses applications de réduction des  $NO_x$  y compris les centrales au charbon et les turbines à gaz. La SCR est considérée comme la meilleure technique disponible de réduction des  $NO_x$  et a fait ses preuves depuis près de vingt ans dans de nombreux pays. Ce procédé, très performant pour traiter les oxydes d'azote, permet en outre de détruire très efficacement les dioxines et les furannes, sans ajout de catalyseur ni réactif supplémentaire, puisque c'est l'oxygène présent dans le mélange fumées - ammoniac qui les oxyde et les transforme en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Parmi les inconvénients, on peut considérer le coût important du fait de l'utilisation des catalyseurs, ainsi que les différentes précautions d'utilisation.

### III. 3. La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) :

La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) des  $NO_x$  est une des techniques de réduction des  $NO_x$  qui présente le meilleur rapport coût / performance (selon l'IFP, qui a étudié le procédé dans le cadre d'une convention avec l'ADEME et en coopération avec Babcock Entreprise (**Energie Plus, 2001**)[20]. En effet, elle est effectuée à haute température, ce

qui évite d'avoir recours à un catalyseur. Elle consiste en un traitement de fumées par un réactif, qui par décomposition thermique, génère des radicaux  $NH_i$  capables de réduire les

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

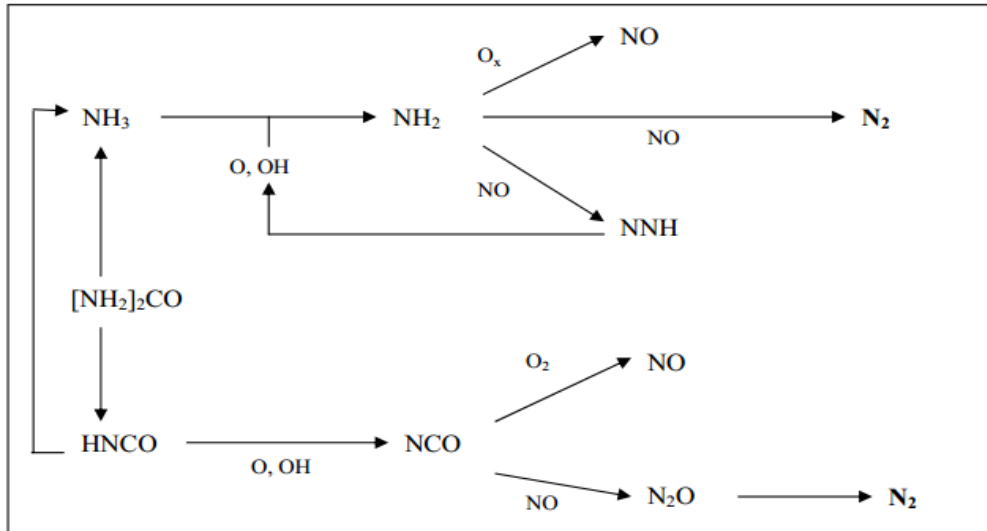
NOx en N2. Les additifs, les plus répandus pour la SNCR sont l'ammoniac NH3, l'urée (NH2)2CO et l'acide cyanurique (HOCN)3.

Dans le cas de l'ammoniac, le procédé porte le nom de Thermal De NOx (**Lyon, 1975**)[21] ; il est décrit de façon très détaillée par **Miller et Bowman (1989)**[22]. Le procédé Thermal De NOx est commercialisé par la société Exxon qui annonce des rendements de l'ordre de 75%. Le procédé NOxOUT (**Arand et al., 1980**)[23] de **Nalco Fuel Tech** utilise des solutions à base d'urée. Enfin le procédé RapeNOx (**Perry, 1988**)[24] fait appel à l'acide cyanurique. Le procédé de réduction des NOx par la technique SNCR consiste à injecter un agent réducteur dans une étroite fenêtre de température ; dans le cas de l'ammoniac, le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1000 K et 1200 K (Marty et Martin, 2001). Ce domaine de température est critique, car si la température est trop élevée, le composé azoté va s'oxyder et produire d'avantage de NO (Figure I.4). Dans le cas contraire où la température est trop basse, les réactions de dégradation de NH3 n'ont pas une vitesse suffisante et le procédé devient inefficace. Le deuxième paramètre important est le temps de séjour ; son augmentation dans les zones où la température est supérieure à 1000 K favorise la conversion de NH3, qui peut réagir avec les oxydes d'azote, l'oxygène ou subir unedissociation. De plus, des polluants secondaires tels que N2O ou CO peuvent être émis. La production de protoxyde d'azote N2O est directement liée à l'injection de NH3 :



Ce mécanisme n'est toutefois pas très rapide et la production de N2O n'excède généralement pas 5% du NO initial. Pour le monoxyde de carbone, c'est l'urée et l'acide cyanurique qui par leur composition sont susceptibles d'accroître ces émissions.

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL



**Figure I.4 :** Représentation simplifiée des étapes importantes du traitement des fumées par un additif azoté (ammoniac, acide isocyanique, urée), d'après **Bowman (1992).**[25]

L'étape clé de la SNCR est la réaction entre  $\text{NH}_2$  et  $\text{NO}$ . Selon l'agent réducteur injecté dans les fumées, le mécanisme de génération des  $\text{NH}_2$  diffère légèrement :

- A partir de l'ammoniac :  $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (réaction 28)
- $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_2 + \text{OH}$  (réaction 29)
- A partir d'acide cyanurique:  $(\text{HOCN})_3 = \text{HNCO} + \text{HNCO} + \text{HNCO}$  (réaction 30)
- suivi de :  $\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$  (réaction 31)
- A partir de l'urée :  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{NH}_3 + \text{HNCO}$  (réaction 32)
- suivi de :  $\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$  (réaction 31)

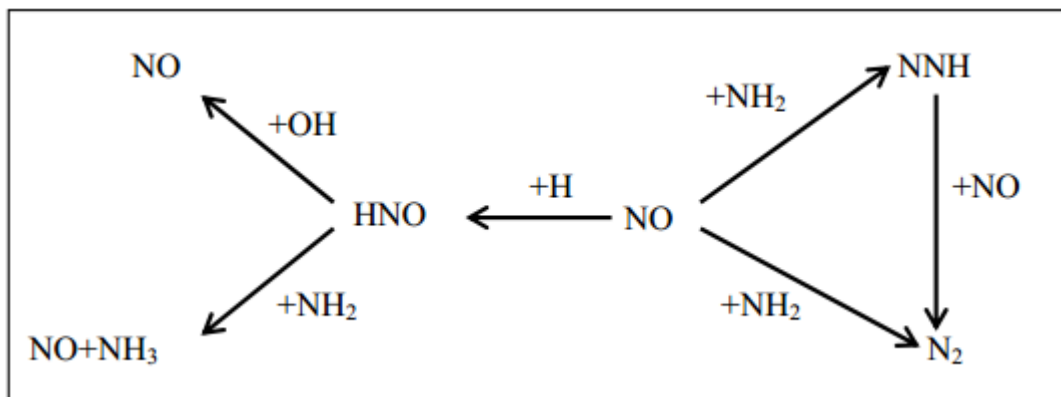
Le schéma réactionnel impliqué lors de la SNCR avec utilisation d'ammoniac (Thermal DeNO<sub>x</sub>) est représenté sur la (**Figure I.5**).

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

La réaction entre  $\text{NH}_2 + \text{NO}$  est l'étape principale de consommation de  $\text{NO}$ , elle peut emprunter deux voies :

- Voie 1:  $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (réaction 33)
- Ou Voie 2 :  $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$  (réaction 34)  
 puis :  $\text{NNH} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$  (réaction 35)

La voie 1 termine la chaîne réactionnelle puisque la consommation du radical  $\text{NH}_2$  s'accompagne de la formation de deux espèces stables qui ne vont plus entretenir le processus. En revanche, la voie 2 permet de propager la réaction en assurant la formation de radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{H}$  qui entretiennent la décomposition du précurseur azoté.



**Figure I.5 :** Schéma réactionnel du mécanisme impliqué lors de la réduction de  $\text{NO}$  par SNCR avec l'ammoniac.

La performance du procédé est altérée par d'importantes réactions de terminaison

- (Figure I.5) :**
- $\text{NO} + \text{H} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$  (réaction36)
  - $\text{HNO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NO}$  (réaction37)
  - $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (réaction38)

Comme la technique **SNCR** ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur, elle est moins coûteuse que la technique **SCR**. Par contre, la SNCR utilise davantage d'ammoniac du fait de la stoechiométrie pour réduire les émissions de  $\text{NO}_x$  et les niveaux de réduction obtenus sont généralement inférieurs à ceux de la technique **SCR** (Marty et Martin, 2001). [26]

La technologie conventionnelle **SNCR** de réduction des  $\text{NO}_x$  fait état d'une efficacité de

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

destruction pouvant atteindre **40% à 60%**, avec un rapport  $\text{NH}_3/\text{NO} = 2,5$  ; elle est actuellement considérée comme une technologie efficace de contrôle des émissions de  $\text{NO}_x$  (Zamansky et al., 1998).[27]

### III. 4. La Recombustion (reburning) :

La technique dite de recombustion des  $\text{NO}_x$  (ou reburning) est un peu particulière, car elle se situe aussi bien dans les techniques primaires parce qu'elle correspond à une forme d'étagement de la combustion, que dans les techniques secondaires parce qu'elle peut aussi être assimilée à un traitement des fumées issues de la zone de combustion principale.

Le principe de la recombustion par le gaz naturel (NGR) est représenté schématiquement sur la Figure I.6. Dans ce type de procédé, on peut distinguer trois zones :

- Une première zone, correspondant au foyer primaire, où **85% à 90%** du combustible est brûlé avec un léger excès d'air ;
- Une seconde zone, appelée zone de recombustion, où du gaz naturel est injecté, de façon à créer un milieu réducteur et permettre la réduction de  $\text{NO}$  en  $\text{N}_2$ . Des espèces indésirables telles que  $\text{HCN}$  et  $\text{NH}_3$  peuvent cependant également être produites dans cette zone ;
- Et enfin, une troisième zone, dite de post-combustion, où de l'air est introduit pour oxyder les imbrûlés issus des deux premières zones et ainsi limiter les rejets polluants.

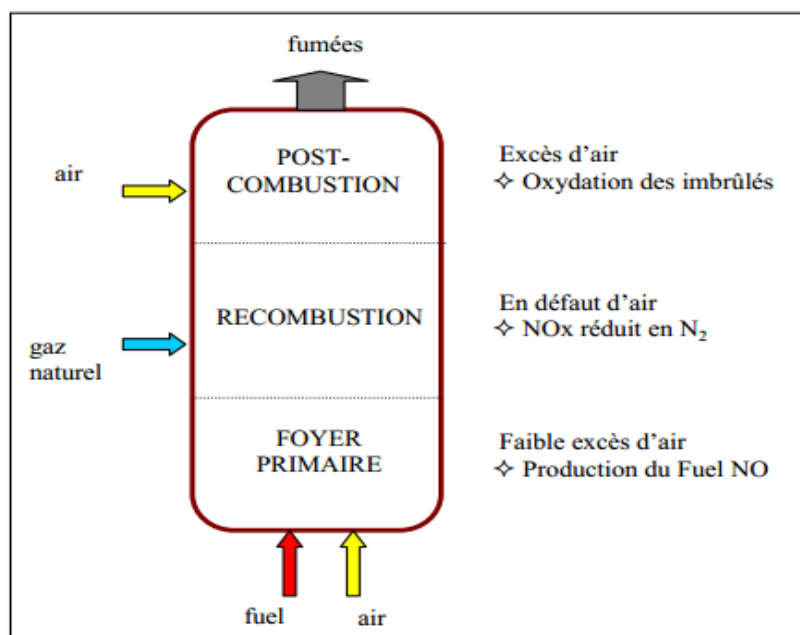


Figure I.6 : principe de la recombustion par le gaz naturel

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

Le procédé de recombustion fait réagir du combustible, le gaz naturel, avec le NO contenu dans les fumées à traiter. Cette réaction est réalisée en injectant, à haute température et en aval du foyer primaire, une quantité appropriée de gaz naturel (le réactif) qui crée une zone en défaut d'air (par exemple, taux d'aération compris entre 0,9 et 1), appelée zone derecombustion. Le gaz naturel, sous l'effet de la température et de l'atmosphère réductrice de la zone de recombustion, se décompose en radicaux CHi. Ces derniers transforment, par un mécanisme thermochimique complexe, les molécules de NO en azote moléculaire N<sub>2</sub> d'une part et en composés azotés intermédiaires d'autre part. La zone de recombustion produit également des imbrûlés tels que CO. Les composés azotés intermédiaires ainsi que les imbrûlés sont éliminés par injection d'air de post combustion (zone de post combustion). Cette étape permet de rétablir une composition des fumées, en sortie de foyer, compatible avec les dispositifs situés en aval (échangeurs, régénérateurs, filtres...) et conforme aux réglementations en vigueur sur les rejets.

Le rendement de la réaction dépend essentiellement de la température, du temps de séjour en zone de recombustion, du taux d'aération dans les zones primaire et de recombustion, ainsi que du taux de mélange entre les fumées et le réactif injecté. Le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1100 K et 1300 K. Suivant l'application et les conditions opératoires, l'efficacité du procédé peut atteindre 70%. La plupart des combustibles peuvent être utilisés comme combustible de recombustion. Globalement l'utilisation du gaz naturel offre le meilleur compromis entre l'efficacité et la facilité de mise en oeuvre. Le gaz naturel est plus facile à mettre en oeuvre et plus aisé à mélanger avec les fumées et il ne produit pas de pollution secondaire.

La recombustion des NO<sub>x</sub> constitue un procédé de traitement très intéressant car elle permet d'atteindre un rendement de dénitrification proche de 70% pour un investissement initial réduit. D'autre part, c'est une approche qui peut être optimisée en la couplant avec d'autres stratégies, primaires comme secondaires. Elle se caractérise également par une grande souplesse d'utilisation aussi bien dans le choix du combustible de recombustion, que

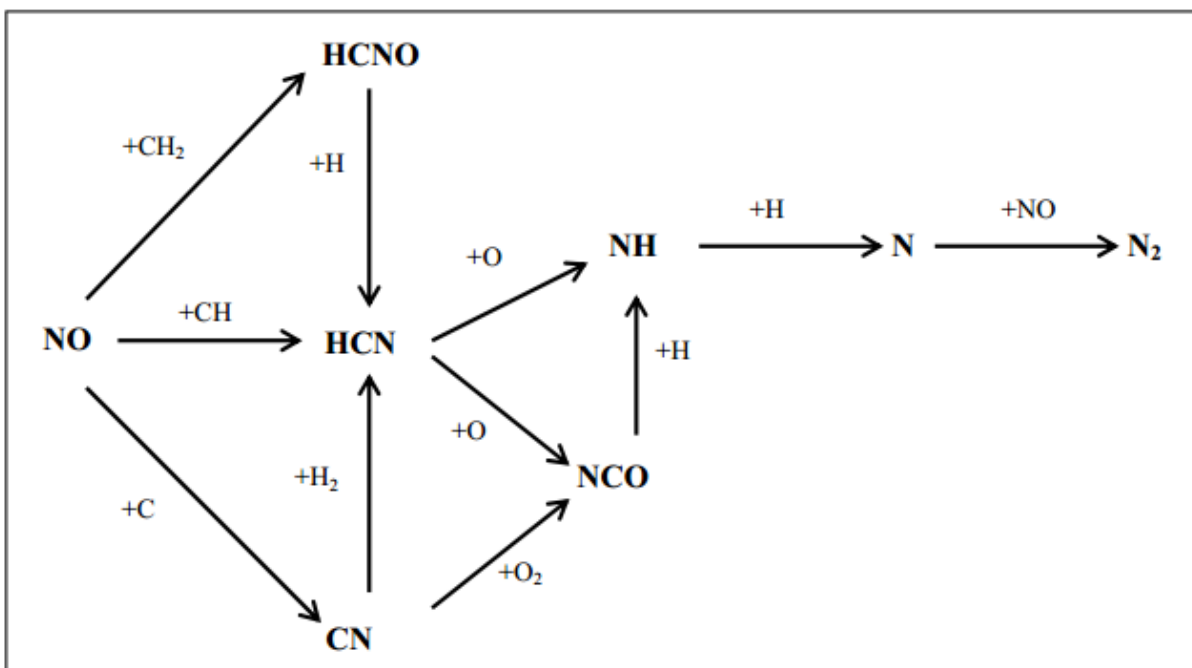
dans le type de procédés industriels pour lesquels elle peut être mise en oeuvre.

Ses principales limites sont directement liées à une possible consommation excessive de

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

combustible due notamment à une teneur en oxygène importante dans les fumées. Des risques de formation d'imbrûlés et d'encrassement sont possibles dans le cas d'utilisation de fiouls lourds comme agent de recombustion.

Le principe de la réduction du NO lors des interactions NO/CHi mises en jeu dans le procédé de recombustion est schématisé sur la **Figure I.7**



**Figure I.7** : Schéma réactionnel impliqué dans le procédé de recombustion des NOx [1]

Les premières étapes d'initiation du mécanisme sont prépondérantes :



Les principaux secteurs concernés par la recombustion au gaz naturel sont les chaudières industrielles, les centrales thermiques, les cimenteries, les fours verriers et les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM).

## LES OXYDES D'AZOTE : MECANISMES DE FORMATION, DE REDUCTION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL

### **Conclusion :**

La compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans la formation des oxydes d'azote est nécessaire pour élaborer une stratégie de contrôle des NOx. Ces différentes méthodes industrielles de réduction des NOx ont leurs avantages et leurs inconvénients. Souvent la configuration de l'installation fait que telle ou telle technique peut être appliquée. Même si ces procédés de réduction fonctionnent relativement bien, les phénomènes mis en jeu ne sont pas encore parfaitement compris, notamment l'influence de certains paramètres ainsi que les mécanismes cinétiques. La recherche dans le domaine des techniques de recombustion de NOx reste encore le sujet de nombreuses études.



***CHAPITRE II :***

**GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE**

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### Introduction :

Les NO<sub>x</sub> sont une source de pollution responsable de plusieurs phénomènes tels que par exemple la pollution photochimique, la formation des pluies acides, l'effet de serre et la production d'ozone troposphérique, qui ont un effet direct et important sur l'environnement et la santé des gens.

Les oxydes d'azote (également connus sous l'abréviation NO<sub>x</sub>) sont un terme collectif employé pour se rapporter à une famille de polluant de l'air dont les plus courants sont :

L'oxyde nitrique (NO), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O).

Les rejets des polluants ont un impact assez important sur l'environnement et nécessite la mise en place de normes de plus en plus sévères dans le but de limiter leur taux... De ce fait, les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) attirent beaucoup d'attention de la part des instances réglementaires nationales et internationales, qui ont établi des normes.

Dans ce qui suit nous allons présenter les oxydes d'azote et leurs mécanismes de formation et de consommation ainsi que leurs effets sur l'environnement et la santé et de la connaissance de la chimie des composés azotés à haute température est indispensable non seulement pour prédire la quantité de NO<sub>x</sub> émise lors des procédés de combustion mais aussi pour concevoir des méthodes de réduction des NO<sub>x</sub> plus efficaces.

Vu que ces produits sont devenus une source de pollution assez importante de l'environnement, l'opinion publique et les pouvoirs de réglementation, ne cessent de réclamer la réduction et l'épuration des fumées toxiques.

### II-1 différents définitions des oxydes :

**L'oxyde nitrique** est un gaz sans couleur et inflammable avec une légère odeur. Bien qu'il soit quelque peu toxique, son odeur est insuffisante pour prévenir du danger.

**Le dioxyde d'azote** est un gaz brun rougeâtre, ininflammable, avec une odeur discernable. Dans des concentrations significatives il est fortement toxique, endommageant sérieusement les poumons avec un effet retardé. Le dioxyde d'azote est un oxydant puissant qui réagit dans le ciel et forme un acide nitrique corrosif, ainsi que des nitrates organiques toxiques. Il joue

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

également un rôle important dans les réactions atmosphériques qui produisent l'ozone ou le smog au niveau du sol.

Dans la troposphère le N<sub>2</sub>O sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet est oxydé en monoxyde d'azote qui attaque la couche d'ozone.

Les oxydes d'azote demeurent des polluants majeurs fortement impliqués dans les principaux problèmes de pollution atmosphérique : pollution photochimique, pluies acides, effet de serre et réduction de la couche d'ozone.

### II-2 STABILITE DES OXYDES D'AZOTE :

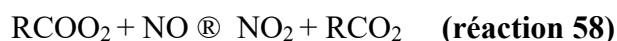
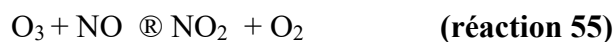
#### a) Le monoxyde d'azote NO :

La durée de vie de NO est très courte, car il est instable thermodynamiquement à la température ambiante.

Il se décompose suivant les réactions suivantes :



Sa présence dans l'atmosphère conduit à son oxydation par les oxydants atmosphériques que sont l'ozone et les radicaux peroxydes HO<sub>2</sub> et alkylperoxydes RO<sub>2</sub> et alkyloxyperoxyde RCOO<sub>2</sub> :



**R** : radical

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### b) Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> :

Le NO<sub>2</sub> peut se dégrader à partir de la température de 160°C en monoxyde d'azote et oxygène c'est pourquoi ses émissions par les installations de combustion sont faibles.

Egalement le NO<sub>2</sub> peut se réduire en NO sous l'effet du rayonnement solaire suivant la réaction



### c) Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O :

Dans la troposphère le N<sub>2</sub>O sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet est oxydé en monoxyde d'azote qui attaque la couche d'ozone.

La plus importante particularité de N<sub>2</sub>O est sa grande stabilité et sa durée de vie environ (170 ans) ce qui a pour conséquence qu'il atteigne la stratosphère alors que les autres oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) très réactifs terminent leurs vies dans la basse troposphère ; les sols et les eaux.

Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O peut se décomposer sous l'effet de la chaleur (650°C) en N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> d'une manière irréversible et exothermique.

Sa décomposition justifie le fait qu'il ne soit pas émis par les installations thermiques classiques fonctionnant à haute température, cependant la technologie des lits fluidisés abaisse considérablement la température de combustion et les émissions de N<sub>2</sub>O ne sont plus négligeables.

### II-3 SOURCES D'EMISSIONS DES NO<sub>x</sub> :

Les oxydes d'azote se forment lors des réactions de combustion et résultent à partir de la réaction entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air donc toute combustion dans l'air (brûleurs, chaudières véhicules automobiles, aéronautique, centrales thermiques, cigarettes...) émet des oxydes d'azote NO<sub>x</sub>.

Vu que ces produits sont devenus une source de pollution assez importante de l'environnement, l'opinion publique et les pouvoirs de réglementation, ne cessent de réclamer la réduction et l'épuration des fumées toxiques. Les oxydes d'azotes sont émis essentiellement sous forme de

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

NO.

Nom	Formule	Degré d'oxydation de l'azote	Sources principales
Ammoniac, Ammonium	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub>	-3	Agriculture
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	+1	Sols
Monoxyde d'azote	NO	2	Combustion
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	+4	Combustion
Pentoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+5	Chimie atmosphérique
Acide nitrique, nitrates	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5	Chimie
Acide nitreux	HONO	+3	Chimie
Peroxyacétyl nitrate (PAN)	CH <sub>3</sub> CO(O <sub>2</sub> )NO <sub>2</sub>	+5	Chimie
Nitrates organiques	RONO <sub>2</sub>	+5	Chimie atmosphérique

**Tableau II.1.** Principaux oxydes d'azote et autres composés azotés présents dans l'air.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

On distingue les sources naturelles et anthropiques :

### a) Naturelles :

- Le monoxyde d'azote est émis en grande quantité par de nombreux processus biologiques, particulièrement par l'activité bactérienne dans les sols. Par une voie biochimique faisant intervenir toute une chaîne de micro-organismes, la matière organique provenant des êtres vivants, animaux et végétaux, subit dans le sol une série de transformations et de dégradations minéralisatrices. Au cours de ces différentes étapes de dégradation, il se produit des émissions d'oxyde d'azote, principalement de NO
- Les éclairs d'orages.

### b) Anthropiques :

**1) Sources fixes :** foyers de combustion industriels, centrales électriques. Les sources fixes de production de monoxyde d'azote correspondent aux foyers de production thermique, c'est-à-dire toutes les installations dans lesquelles on brûle aussi bien du charbon, du fuel, du gaz naturel, du bois ou des déchets. Les foyers domestiques dans les villes, les chaudières et les fours, dans les zones industrielles, contribuent à multiplier localement les concentrations en oxyde d'azote. Au niveau des grosses installations thermiques, on observe fréquemment des concentrations de 1 500 à 2 000 ppm en NOx. Les feux de biomasse sont aussi des sources très importantes de NO, dans les milieux tropicaux. Ces feux sont dans leur grande majorité, d'origine anthropique. Les éleveurs et agriculteurs l'utilisent, depuis des siècles, pour assurer la régénération de la savane et la survie de leurs exploitations [28].

### 2) Sources mobiles :

**Trafic automobile :** 70%. Les véhicules automobiles, suivant le mode de fonctionnement, les concentrations à l'échappement sont généralement compris entre 1000 et 1500 ppm. L'aviation rejette aussi des oxydes d'azote dans l'atmosphère. C'est le cas des avions supersoniques, qui volent à haute altitude, dans la stratosphère, et qui injectent directement du NO, qui pourra entrer dans les cycles de destruction de l'ozone stratosphérique.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Les teneurs en NO<sub>x</sub> sont en augmentation ces dernières années, du fait de l'augmentation et du vieillissement du parc automobile, ainsi que de la densification du trafic. Cette augmentation compense les efforts faits pour diminuer les émissions de NO<sub>x</sub> (pot catalytique par exemple) [29].

Des études ont montré que les sources naturelles émettaient, sur l'ensemble du globe, l'équivalent de 25% des émissions de NO d'origine anthropique industrielle. Cependant, les sources naturelles sont réparties de manière relativement uniforme sur la planète, de sorte que la pollution de fond dont elles sont responsables est bien plus faible que la pollution due aux activités humaines, concentrées dans des zones urbaines et industrielles.

- Les émissions de NO<sub>2</sub> représentent une petite partie des produits de combustion, mais également une bonne partie des émissions de NO se convertit en NO<sub>2</sub> par plusieurs mécanismes [30].

### II-4 Modes de formation des NO<sub>x</sub> :

#### II-4-1 Introduction :

Pour se faire une idée sur les différents mécanismes cinétiques de formation des NO<sub>x</sub> il convient de jeter un coup d'œil sur la nature des liaisons inter-atomiques des différentes espèces mises en jeux.

A titre d'exemple l'énergie de la liaison triple de l'azote diatomique (N≡N) vaut 950 Kj/mole, elle dépasse celle de la liaison (C≡N), et celle de (C≡N) valant respectivement 770 et 615 Kj/mole.

L'énergie d'activation nécessaire pour défaire les liaisons (C≡N) et (H≡N) étant encore plus faible (260 et 460 Kj/mole) [31].

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### II-4-2 Mécanismes cinétiques de formation de NO :

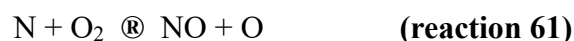
Le monoxyde d'azote NO est le composé azoté toxique et polluant qui est produit en quantité prépondérante au cours des processus de combustion. On distingue trois catégories de mécanismes de formation de NO. Une distinction est faite selon l'origine du diazote. Ainsi, deux mécanismes mettent en jeu les atomes d'azote N provenant de l'azote de l'air : le mécanisme du NO-thermique et le mécanisme du NO-précoce. Le troisième mécanisme s'appuie sur l'azote pouvant être lié à la chaîne carbonée du combustible : le mécanisme du NO-combustible.

Ces trois mécanismes cinétiques dépendent du milieu réactionnel et des sources de l'azote dans la flamme.

#### II-4-2-1 Mécanisme du NO thermique " thermal NO" :

Le premier schéma réactionnel proposé pour rendre compte de la formation du monoxyde d'azote à partir de l'azote moléculaire de l'air à haute température a été proposé par Zeldovich (1946). Ainsi, parle-t-on communément de mécanisme de formation du « NO-thermique » ou « thermal-NO ». Le qualificatif thermique vient du fait qu'il faut vaincre la barrière énergétique de la liaison triple de l'azote diatomique, d'où une grande dépendance vis à vis de la température [32].

Ce mécanisme a été amélioré et porte aujourd'hui le nom de mécanisme de Zeldovitch élargi "extended", et est dominé par les réactions de Zeldovitch :



## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE



La plupart des études sur ce mécanisme portent sur la détermination des coefficients cinétiques.

L'importance de ce mécanisme sur la formation globale de NO est directement liée à la réaction  $\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$  qui initie le processus. La constante de vitesse de cette réaction d'initiation est relativement bien connue et elle est caractérisée par une énergie d'activation élevée ( $\approx 76$  kcal/mol). Le mécanisme du NO-thermique est donc fortement influencé par la température du milieu. Cette sensibilité vis à vis de la température nécessite la connaissance des paramètres cinétiques des réactions à haute température.

Outre l'influence de la température, le mécanisme du NO-thermique est fortement affecté par la concentration des atomes O et des radicaux OH dans la flamme.

La concentration de ces espèces est souvent anormalement supérieure à la valeur à l'équilibre, on parle alors de suréquilibre dans les flammes, amplifiant considérablement le rôle de ce mécanisme. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas de OH (**Cattolica, 1982**) et de O (**Drake et Blint, 1991 ; Narayan et Rajan, 1998**).

Ce mécanisme vaut évidemment aussi dans le front de flamme, mais dans cette zone réactionnelle un autre mécanisme s'y ajoute ce mécanisme est désigné par "prompt NO" et qui n'est qu'un cas spécial du mécanisme dit "**fuel NO**" qu'on expliquera plus tard.

L'azote moléculaire se comporte dans le front de flamme comme un "fuel azote" au moins jusqu'à un certain degré.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### II-4-2-2 Mécanisme du NO précoce : "prompt-NO" :

Etabli par Fenimore (1971), qui travaillait pour déterminer les profils de NO en fonction de la distance au brûleur, dans des flammes de prémélange stabilisées ; il a été amélioré par G. de soete et Erbius plus tard.

Le mécanisme du « NO-précoce » (ou « prompt-NO ») traduit la formation rapide de NO dans des milieux réactionnels riches en combustible. Ce mécanisme est initié par la réaction des radicaux hydrocarbonés de type  $\text{CH}_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ) sur le diazote  $\text{N}_2$  de l'air. Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme pendant la courte durée de vie des espèces  $\text{CH}_i$ . à cause de la présence des radicaux dans la zone d'oxydation, certains de ces radicaux libres sont capable de contribuer à la rupture de la triple liaison de  $\text{N}_2$ , par des réactions beaucoup moins endothermiques que la réaction (63), donc caractérisées par des températures d'activation moins élevées et partant plus rapide.

Parmi ces réactions, l'une des plus importantes est :

(Ou le mécanisme du « NO-précoce » est dominé par la réaction d'initiation principale)



L'atome d'azote ainsi formé réagit alors suivant les réactions décrites dans le mécanisme du NO-thermique.

Les radicaux  $\text{CH}_2$  et  $\text{C}$  peuvent également contribuer de façon plus ou moins importante à ce mécanisme selon les réactions d'initiation suivantes :



Les niveaux typiques de NO-précoce formé sont de l'ordre de quelques ppm à plusieurs centaines de ppm suivant les conditions expérimentales. Dans une flamme riche en combustible et présentant une température inférieure à 2000 K, ce mécanisme est la principale source

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

d'oxydes d'azote. Le mécanisme du NO précoce est très sensible à la richesse du mélange réactif, ainsi qu'à la nature de l'hydrocarbure.

Récemment, il a été prouvé que la réaction :



Couramment admise comme étant l'étape d'initiation de ce processus pouvait être structurellement interdite (**Moskaleva et Lin, 2000**). De ce fait, le processus le plus probable prévoit plutôt la formation de NCN selon la réaction :



(**El Bakali et al., 2006**) comme cela avait déjà été suggéré expérimentalement par Smith (**2003**) qui a mesuré le NCN par Fluorescence Induite par Laser (FIL) à basse pression dans des flammes méthane / air et méthane / NO.

### II-4-2-3 Mécanisme du NO du combustible "fuel NO" :

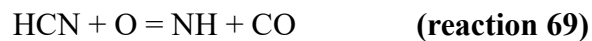
La combustion des fuels fossiles, des charbons ou des combustibles utilisés pour les propulseurs dans l'aéronautique par exemple, génère des oxydes d'azote à cause de la présence de composés azotés dans le combustible.

Proposé par **Fenimore et Jones** (1961), ce mécanisme concerne la formation de NO à partir de l'azote constitutif du combustible (groupement amine ou pyridinique). Les liaisons carbone - azote ont une énergie de liaison bien plus faible que celle de la triple liaison  $\text{N}\equiv\text{N}$  de  $\text{N}_2$ . D'où la vitesse de formation de NO à partir des corps azotés autre que l'azote moléculaire est beaucoup plus élevé que celle de sa formation à partir de  $\text{N}_2$ .

Cette voie de formation de NO sera donc plus facile et plus rapide à « basse température » que celle du mécanisme du NO-thermique.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Des réactions rapides conduisent à la formation de l'acide cyanhydrique, HCN, qui réagit avec l'oxygène atomique :



Le radical CN produit NCO via :



En milieu oxydant, NCO conduit à NO et au monoxyde de carbone CO via :



La quantité de NO formé ne dépend pas de la structure de l'espèce chimique contenant l'azote puisqu'il se forme rapidement HCN, NH<sub>3</sub> et leurs fragments dans la flamme. L'oxydation de ces composés conduit à la formation de NO.

La formation du monoxyde d'azote par ce processus est, d'une manière générale, plus sensible aux conditions d'environnement de la combustion qu'au type même du combustible utilisé **(Miller et Bowman, 1989[33])**

L'étude de ce mécanisme est globalement très complexe. Une approche simplifiée consiste à étudier les mécanismes d'oxydation de NH<sub>3</sub>, considéré alors comme combustible contenant l'azote lié. En effet, dans les conditions de flamme le mécanisme du NO-combustible

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

conduit à la formation rapide de HCN et de NH<sub>3</sub>, espèces qui sont ensuite oxydées pour former NO (Puechberty, 1980). L'oxydation de HCN se fait selon le même processus que dans le cas du mécanisme du NO-précoce. Ainsi, la transformation de l'azote du combustible en NO est liée aux trois mécanismes du NO-thermique, du NO-précoce et du NO-combustible, dont l'importance relative dépend des conditions expérimentales.

### II-4-3 Mécanisme dit « N<sub>2</sub>O intermédiaire » :

Dans le cas de la combustion d'hydrocarbures ne contenant pas de composés azotés, les trois mécanismes principaux de formation des oxydes d'azote sont les mécanismes du

NO-thermique, du NO-précoce et le mécanisme dit du « N<sub>2</sub>O intermédiaire ». Ce dernier, dont la contribution reste souvent limitée (**Drake et Blint, 1991**), a été pour la première fois postulé par Wolfrum (**1972**) et par Malte et Pratt (**1974**). Le mécanisme du « N<sub>2</sub>O intermédiaire » comprend les chemins réactionnels suivants :



Formation de N<sub>2</sub>O:



Consommation de N<sub>2</sub>O :



La réaction d'initiation de ce processus,  $\text{N}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{N}_2\text{O} + \text{M}$  (réaction 74), est une réaction tri moléculaire très sensible à la pression. De plus, l'importance prise par ce mécanisme dans la formation globale de NO est directement liée à la quantité d'oxygène atomique présent dans le milieu, et elle est donc sensible à un suréquilibre de O. De ce fait, le mécanisme du N<sub>2</sub>O intermédiaire peut contribuer à la formation de NO dans la flamme au même titre que les mécanismes du NO-précoce et du NO-thermique.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O a une durée de vie très courte puisqu'il se décompose thermiquement ou réagit rapidement avec H pour former l'azote moléculaire suivant les réactions :



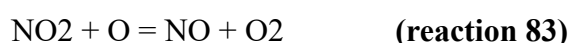
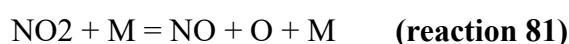
### II-4-4 Mécanisme de formation de NO<sub>2</sub> :

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> joue, au même titre que NO, un rôle important dans les processus de combustion, même s'il est produit en quantités moins significatives. Au niveau réactionnel, il est formé par le biais de la réaction :



Le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> est un composé intermédiaire que l'on trouve essentiellement dans la zone du gradient de température (front de flamme). HO<sub>2</sub> réagit avec le monoxyde d'azote qui a diffusé vers les gaz frais pour finalement former NO<sub>2</sub>.

La conversion de NO<sub>2</sub> en NO est rapide ; elle est facilitée par la présence en grande quantité des espèces atomiques O et H. Le chemin réactionnel est le suivant (Nishioka et al.,1994) :



Le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O était connu comme produit de réaction dans les flammes d'ammoniac et d'hydrazines.

Également les études cinétiques de la formation de NO ont mis en évidence un certain nombre de réactions élémentaires dans lesquelles le protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O participe comme réactif ou apparaît comme produit. Parmi celles-ci les deux les plus importantes pour la formation du N<sub>2</sub>O sont :

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE



On remarque que la presque totalité de  $\text{N}_2\text{O}$  formée dans des conditions de combustion en phase gazeuse provenant des réactions de NO avec des intermédiaires typiques de mécanisme du NO du combustible, qui rappelons-le sont également formées à partir de l'azote moléculaire dans la zone d'oxydation (front de flamme).

Il est constaté que la formation du  $\text{N}_2\text{O}$  à partir de la réduction du NO par des espèces sulfurées se produit également dans les conditions de température typiques de la combustion.

L'ajout du  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{MgCO}_3$  dans les foyers pour capturer le  $\text{SO}_2$  peut produire du  $\text{N}_2\text{O}$ . Car ces carbonates, une fois transformés en sulfates peuvent ultérieurement être réduits en sulfites et sulfures, en réagissant avec le NO, ils donnent du  $\text{N}_2\text{O}$ .

Les émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  provenant des flammes de prémélange devraient être quasiment négligeable. S'opposaient à cela les résultats de mesures effectuées sur des échantillons des produits de combustion des installations industrielles fixes, utilisant des huiles lourdes et surtout du charbon (chaudières à lits fluidisés).

### II-4-5 Mécanisme de formation de NO via NNH :

Plus récemment, les travaux expérimentaux de **Hayhurst et Hutchinson (1998)** s'appuyant sur les calculs de **Bozzelli et Dean (1995)** ont permis de postuler une nouvelle voie de formation de NO dans la zone des gaz brûlés de flammes riches (avec une température maximale inférieure à 2100 K). Il s'agit de l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire suivie d'une attaque de l'oxygène atomique sur l'espèce NNH formée initialement et conduisant à la formation de NO :



## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### II-5 Impacts environnementaux :

L'homme constate chaque jour l'impact croissant de ces activités sur l'environnement, dans le cas de la pollution atmosphérique.

La compréhension des mécanismes mis en jeu bien qu'encore rudimentaire progresse au point que certains composés jusqu'alors considérés comme inoffensifs sont désormais classés parmi les polluants.

La pollution due aux oxydes d'azote prend plusieurs aspects : de l'effet de serre additif et la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique, aux pluies acides, et les brouillards oxydants. Cette pollution représente une menace sérieuse à la survie de l'homme et de sa biosphère.

#### II-5-1 Effet sur l'homme propriétés biologiques :

L'effet des oxydes d'azote n'est plus à démontrer, ils peuvent conduire à des complications sanitaires graves telles que les troubles respiratoires et oculaires [34].

- **Effet du NO :**

L'inhalation du monoxyde d'azote NO limite la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine. Une intoxication par le NO se traduit par une diminution de la capacité qu'au système sanguin à pouvoir assurer le transport de l'oxygène ; d'où il devient nocif à très fortes doses.

En plus de leurs effets directs sur la santé humaine, les oxydes d'azote sont les générateurs de polluants photochimiques, tels que l'ozone troposphérique qui peuvent causer des problèmes respiratoires en cas de pics de pollution

- **Effet du NO<sub>2</sub> :**

Le NO<sub>2</sub> est un gaz irritant, de couleur brun rouge bien connu à caractère fortement oxydant qui atteint les plus fines ramifications des poumons.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> a une toxicité quatre fois plus élevée que celle du monoxyde d'azote NO. Presque **80%** à **90%** du NO<sub>2</sub> inhalé peut atteindre les alvéoles pulmonaires et ainsi aggraver les muqueuses et provoquer des troubles respiratoires dès que sa concentration atteint **200 µg/m<sup>3</sup>**.

Le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> s'apparente à un radical libre capable d'agir sur la peroxydation des lipides, des protéines et du système de défense antioxydant et peut, à concentrations élevées, causer une hyper réactivité bronchique. Par contre il n'est pas prouvé qu'il y ait des risques cancérogènes liés à l'exposition au NO<sub>2</sub>.

### II-5-2 La pollution acide :

La plus importante manifestation de la pollution acide est les pluies acides qui font un grand ravage au sein du milieu naturel (forêt ; lac ; Etc....).

Ces pluies sont dues essentiellement à l'existence de certains polluants acides (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et à un moindre degré l'acide chlorhydrique HCl), qui sont émis par des activités humaines et qui retombent en partie à des centaines et même à des milliers de kilomètres des sources sous forme de retombées sèches (gaz, aérosols) ou humides (pluies, neige, et brouillard).

Pendant ce voyage les oxydes d'azote et de soufre se convertissent en acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub> en plus d'autres acides tels que le HCl et le HF, ces acides sont transformés en ions acides SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par des actions oxydantes où interviennent surtout le radical OH lui-même résultant de la photochimie complexe de l'atmosphère.

Par conséquent le PH des précipitations a sensiblement chuté, des PH compris entre 4 et 5 et parfois même entre 3 et 4 ont été enregistrés en Europe et en Amérique tandis que le PH normal de l'eau des pluies est de 5.6 au lieu de 7 à cause de la dissolution du CO<sub>2</sub>.

Atmosphérique donnant naissance à l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> instable et qui se dissocie en ions hydrogénocarbonates HCO<sub>3</sub><sup>+</sup> et H<sup>-</sup> d'où sa légère acidité.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Des PH record ont été enregistrés :

- ✓ Record d'Europe : PH = 2.4 en **Pitlochry en Écosse en 1974**.
- ✓ Record du monde : PH = 1.84 a **Weeling west-Verginia (USA) en 1979**.

Ce phénomène a plusieurs répercussions perverses sur les sols et les forêts [35].

### **a) Acidification des sols :**

L'acidification des sols et des cours d'eau détruit la vie aquatique et permet la solubilisation des métaux toxiques AL, H<sub>g</sub>, présent naturellement dans les sols.

Ces métaux empoisonnent presque la totalité des organismes vivants et la toxicité de ces eaux acidifiées provient beaucoup plus de ces métaux dissous que des effets de bas PH.

C'est le cas des pays scandinaves qui depuis plus de 40 ans se plaignent des retombées acides venues des pays d'Europe de l'Est et de l'Ouest, provoquant la disparition des poissons de plusieurs lacs, ainsi que d'autres effets.

### **b) Dépérissement des forêts :**

La pollution acide attaque les forêts d'une manière double ; tout d'abord les retombées acides sèches ou humides entraînent les métaux indispensables à l'arbre créant une carence en nutriment (Mg, Zn, K, Ca). Cette carence appelée chlorose se manifeste par un jaunissement prématuré des feuilles, ce qui affecte bien entendu la croissance de l'arbre.

Indirectement les eaux acides entraînent un pluviollessivage des sols des métaux nutritifs (Ca, K, Mg) en les appauvrissant ; ce qui affaiblit l'arbre et le rend réceptif aux facteurs climatiques (sécheresse, gel) et biologiques (insectes et parasites). Cette acidité peut même dissoudre l'aluminium donnant des sels toxiques pour le végétal.

Finalement, les précipitations acides dégradent les édifices et les sites historiques souvent construits en pierre calcaire très sensible à l'effet des acides.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### II-5- 3 Formation de HNO<sub>3</sub> a partir des NO<sub>x</sub> :

On a vu que les NO<sub>x</sub> jouent un rôle de précurseurs dans plusieurs types de pollution, parmi lesquelles on peut citer la pollution acide.

Le processus de conversion des NO<sub>x</sub> en espèces acides se fait par plusieurs mécanismes :

a) oxydation en phase gazeuse le jour.

b) oxydation en phase vapeur la nuit.

c) oxydation en phase liquide.

#### a) Oxydation en phase gazeuse le jour :

Cette oxydation de NO<sub>2</sub> en NO<sub>3</sub> se fait par l'intermédiaire des radicaux OH et à l'aide d'une molécule de collision (M).

Les radicaux OH provenant de la décomposition photochimique de HCNO, O<sub>3</sub>, HONO, CH<sub>3</sub>CHO et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



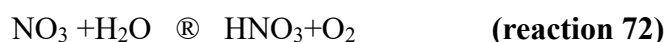
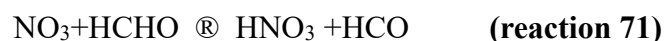
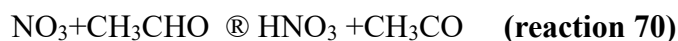
Cette réaction est prépondérante en été alors qu'en hiver il semblerait que l'oxydation en phase liquide soit favorisée.

#### b) Oxydation en vapeur la nuit :

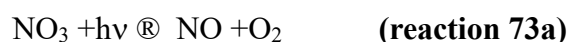
Le radical OH est absent la nuit (pas de photodissociation) et la formation de HNO<sub>3</sub> nécessite l'intervention du radical NO<sub>3</sub>, produit par l'oxydation de NO<sub>2</sub> par l'ozone.



## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE



Dans les conditions diurnes la réaction (10) a bien lieu mais le  $\text{NO}_3$  est instable et se décompose sous l'effet de la lumière et se dégrade rapidement par les réactions suivantes :



Ce qui explique la différence entre les deux mécanismes.

### c) Oxydation en phase liquide :

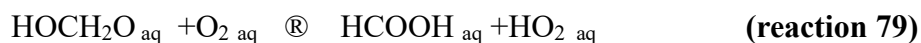
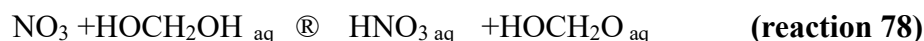
La formation de  $\text{HNO}_3$  en phase liquide à lieu si on a une grande concentration de  $\text{HNO}_3$  en fonction de l'humidité de l'air.

Les réactions qui régissent cette évolution impliquent la fixation de  $\text{N}_2\text{O}_5$  ou de  $\text{NO}_3$  dans l'eau des nuages.

De plus dans les conditions nocturnes les faibles températures favorisent l'accumulation de  $\text{N}_2\text{O}_5$  et la formation des nuages des aérosols et des brouillards permet ainsi la formation de  $\text{HNO}_3$  en phase liquide ; c'est pourquoi ce mécanisme est prépondérant en hiver.



## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE



### II-5-4 Pollution photochimique :

Ce type de pollution qui actuellement très préoccupant dans plusieurs pays industrialisés, résulte de la formation de l'ozone dans la troposphère à partir de différents polluants  $\text{NO}_x$  et COV, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet (UV).

Ainsi ses même polluant attaque également la couche d'ozone stratosphérique ; donc la pollution photochimique est phénomène à double aspect.

#### II-5-4-1 formation de l'ozone troposphérique :

Les nombreuses études américaines sur le cas de Los Angeles et des grandes villes qui connaissent des brouillards oxydants très intenses ; avaient montré que l'ozone est un polluant secondaire provenant des réactions chimiques très complexes qui mettent en œuvre des polluants primaires (appelés aussi précurseurs) ; oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV), essentiellement hydrocarbures et solvants. L'énergie initiale est fournie par le rayonnement solaire ultraviolet du soleil.

L'ozone troposphérique a des influences directes qui concernent aussi bien les équilibres climatiques (l'ozone est un gaz à puissant effet de serre) ; végétaux, cultures et forêts ; aussi bien que la santé publique : infection respiratoire, provocation des crises d'asthme et irritation oculaire.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Selon les règlements établis par l'O.M.S. les maximums tolérables de concentration en ozone pour la protection de la santé publique sont les suivantes :

150-200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour une exposition de 1 heure.

100- 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour une exposition de 8 heures.

Pour les végétaux, du moins certains d'entre eux des concentrations de  $50\mu\text{g}/\text{m}^3$  peuvent être nuisibles et se traduisent par des baisses de rendement des récoltes, ce qui a été vérifié sur des cultures en chambre à smog (baisse de 20% si on passe de 30 à  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La prévention de la pollution photochimique ne peut être obtenue que par diminution massive et simultanée des polluants précurseurs  $\text{NO}_x$  et COV. Mais il y a un piège, si des concentrations des  $\text{NO}_x$  sont élevées, leur réduction peut conduire à une augmentation de l'ozone si on conserve la même concentration des hydrocarbures.

La formation de l'ozone troposphérique varie selon le milieu on distingue deux cas :

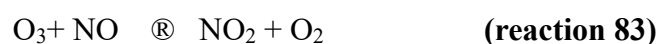
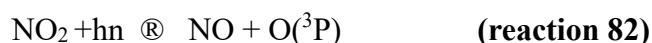
### a) En atmosphère non polluée :

La production directe de l'ozone résulte de la seule réaction de recombinaison entre un atome d'oxygène O et une molécule d'oxygène  $\text{O}_2$  faisant intervenir une molécule de collision (M) :



$\text{O}({}^3\text{P})$  : atome d'oxygène dans son état électronique fondamental.

L'atome d'oxygène provient de la photodissociation de  $\text{NO}_2$  aux longueurs d'ondes inférieures à 400 nm.



## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Ces réactions qui font intervenir la molécule M en atmosphère propre ne donnent pas de production nette d'ozone par ce que le NO réagit rapidement avec l'ozone.

D'après ce cycle la production nette d'ozone nécessite qu'il n'y ait pas de consommation d'ozone ainsi que l'intervention des radicaux peroxydes HO<sub>2</sub> et méthylperoxydes CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, intermédiaires de l'oxydation de CO et de CH<sub>4</sub> présents naturellement dans l'atmosphère propre en faibles proportions :



R≡CH<sub>3</sub>.

### b) En atmosphère polluée :

En présence des composés organiques volatils COV (peu réactifs), une série extrêmement complexe de réactions photochimiques se met en route permettant d'autres voies l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, ce qui a pour effet l'accumulation de l'ozone.

Ces réactions sont caractérisées par :

- Le rôle majeur du radical OH, généré par l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- L'intervention des nombreux composés et radicaux intermédiaires en particulier peroxydes et aldéhydes.
- La participation de SO<sub>2</sub>.

Les COV de structures diverses dont les réactivités sont généralement bien supérieures a celles du méthane sont oxydées par le radical OH le jour et NO<sub>3</sub> la nuit, selon les mécanismes complexes qui conduisent à la formation des radicaux peroxydes HO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> susceptibles d'oxyder le NO en NO<sub>2</sub>.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

### II-5-4-2 Dégradation de la couche d'ozone stratosphérique :

La couche d'ozone se trouve entre 25 et 30 Km d'altitude où il présente un maximum de concentration, mais réellement l'ozone se trouve dans l'atmosphère du niveau du sol jusqu'à la mésosphère à 80 Km d'altitude.

L'ozone se forme par action de la lumière sur l'oxygène entre 30-60 Km et surtout au-dessus des tropiques.

Cette couche protège notre planète de la partie dangereuse du rayonnement solaire c'est à dire rayons ultraviolets (200 à 310 nm), et sa diminution observée depuis 1979 pourrait avoir des conséquences fâcheuses sur la santé de l'homme :

- Cancer de peau,
- Lésions oculaires,
- Déficits immunitaires etc.

Certains rapports mentionnent des décroissances de plus de 50% sur l'ensemble de la colonne d'ozone, et atteignant localement 95% dans l'altitude de 15 à 20 Km (là où la concentration d'ozone est normalement la plus élevée).

On accuse les hydrocarbures chlorés et fluorés CFC et le protoxyde d'azote entre autres de contribuer à cette destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

En haute atmosphère la présence des nuages de glace initie des réactions hétérogènes à l'interface nuage solide- atmosphère, qui transforment les CFC inactifs en espèces chlorées destructives.

Les  $\text{NO}_x$  jouent un rôle de stockage des CFC sous forme inactive telle que le nitrate de chlore ( $\text{Cl-ONO}_2$ ) dans la stratosphère.

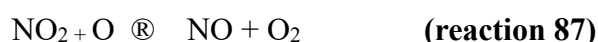
Les  $\text{NO}_x$  résultent de l'oxydation de  $\text{N}_2\text{O}$ , (seule espèce azotée qui peut atteindre la stratosphère, à cause de sa grande durée de vie et sa stabilité) sous l'effet des rayons UV :

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE



O(<sup>1</sup>D) : atome d'oxygène électriquement excité.

Le NO attaque l'ozone suivant la réaction :



On voit clairement qu'une molécule de NO peut ainsi détruire successivement un grand nombre de molécules de O<sub>3</sub>. C'est une réaction en chaîne typique.

Il se trouve que le N<sub>2</sub>O agit surtout entre 20 et 40 Km d'altitude, c'est à dire aux altitudes où l'ozone est le plus abondant.

### II-5-5 Effet de serre additive ou forçage radiatif :

Certains gaz comme le méthane, le gaz carbonique et la vapeur d'eau agissent comme les vitres d'une serre. Ils laissent entrer les rayons lumineux (ondes courtes) du soleil, mais empêchent les rayons Infrarouges (ondes longues) émis par la terre de ressortir, c'est ce qu'on appelle l'effet de serre.

C'est un phénomène naturel qui a maintenu la vie sur la terre, et sans le quel sa température moyenne sera de -18°C contre 15 - 25°C actuellement.

Malheureusement les activités humaines ont entraîné une élévation de concentration de certains gaz à puissant effet de serre, (CFC, NO<sub>x</sub>) ce qui menacent de détruire cet équilibre fragile. Les climatologues ont prévu un réchauffement global de 2 à 3°C au début du 21<sup>ème</sup> siècle.

## GENERALITE SUR LES OXYDES D'AZOTE

Les estimations des contributions de chacun des gaz à effet de serre sont regroupées ci-dessous:

CO <sub>2</sub>	49 à 55%
CFC	14 à 24%
CH <sub>4</sub>	11 à 18%
N <sub>2</sub> O	04 à 06%
O <sub>3</sub> trop.	06 à 13%



***CHAPITRE III***

**METHODES DE MESURES & TECHNIQUES  
DE REDUCTION DES NOX.**

### III-1 Mesure des émissions des oxydes d'azote :

Les méthodes initiales de mesure des concentrations d'oxydes d'azote dans l'atmosphère reposaient sur des analyses colorimétriques. [Salzman, 1949]. La méthode de détection actuellement la plus utilisée pour la mesure troposphérique des oxydes d'azote est basée sur la réaction de chimiluminescence du monoxyde d'azote avec l'ozone [Delany et al. 1982 ; Drummond et al. 1985]. Le dioxyde d'azote peut également être détecté par une réaction de chimiluminescence mettant en jeu le NO<sub>2</sub> et le luminol... [Thomas et al. 1990].

#### III-1-1 Mesure des NO<sub>x</sub> :

Dans certaines installations industrielles la mesure des oxydes d'azote souhaitée se limite aux NO<sub>x</sub> du fait que le NO en présence de l'oxygène tend à s'oxyder progressivement en NO<sub>2</sub>.

En toute rigueur la concentration diminue au cours du temps et celle de NO<sub>2</sub> augmente, leur somme reste constante si on exprime en unité volumique.

En pratique dans les fumées de combustion la concentration en NO<sub>2</sub> représente moins de 5% de la concentration de NO. Parfois on s'attache à mesurer uniquement le NO, la mesure de NO<sub>2</sub> n'est que très rarement pratiquée dans des cas où elle s'avère nécessaire par ce que NO<sub>2</sub> est présent d'une manière significative (cas de turbine à gaz), et on est amené à mesurer [NO + NO<sub>2</sub>] selon les modalités qui seront décrites plus bas.

On opère en fait de manière indirecte en transformant NO<sub>2</sub> en NO dans un convertisseur thermique ou catalytique situé en amont de l'analyseur, Cet artifice permet donc d'obtenir directement la teneur en NO dans l'effluent à analyser.

On distingue deux grandes familles des méthodes de mesure de NO à savoir l'absorption du rayonnement infrarouge ou ultraviolet ainsi que la chimiluminescence.

##### III-1-1-1 L'absorption des rayons infrarouges ou ultraviolets :

En présence d'un rayonnement infrarouge ou ultraviolet les molécules de NO sont soumises à des rotations ou vibrations intramoléculaires (**infrarouge**), ou à des transitions électroniques

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

(ultraviolets), Ce phénomène se traduit par l'absorption d'énergie à des longueurs d'onde spécifiques.

Le spectre d'absorption se présente sous la forme d'une bande composée, en réalité, d'une succession de raies fines régulièrement espacées en longueur d'onde, constituant ce que l'on appelle la structure fine de la bande.

L'absorption de l'énergie lumineuse croît avec le nombre de molécules présentes sur le trajet du faisceau infrarouge ou ultraviolet, et est donc fonction de la concentration en NO du gaz présent dans la cuve de mesure de l'appareil.

Ces phénomènes d'absorption ne sont pas spécifiques à NO, et d'autres composés présents dans les fumées (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) y donnent lieu à des longueurs d'ondes différentes mais par fois très proches.

Tout l'art du constructeur sera donc de réaliser un appareil qui permettra d'effectuer une mesure spécifique de NO, non perturbée par la présence d'autres constituants des fumées, en se basant sur la sélection des longueurs d'ondes utilisées et / ou en mettant à profit certaines caractéristiques des raies fines d'absorption (périodicité, etc.).

Cela a donné naissance à différentes technologies d'appareils :

- Spectromètre infrarouge non dispersif à deux cuves avec détecteur à simple ou à double étage.
- Appareil à mono faisceau IR ou UV avec corrélation par filtre gazeux.
- Spectromètre dispersif déterminant l'importance de plusieurs raies d'absorption.
- L'interféromètre IR ou UV.

### III-1-1-2 La chemiluminescence:

L'analyse par chimiluminescence NO + O<sub>3</sub> permet une mesure spécifique du NO [Drummond et al. 1985] Le dioxyde d'azote peut être quantifié par cette technique après avoir été converti en monoxyde d'azote (NO).

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

La chimiluminescence repose sur la réaction suivante :



L'ozone, généralement produit par décharge électrique dans de l'air sec ou de l'oxygène pur, est ajouté à l'échantillon d'air à analyser, où il réagit avec le monoxyde d'azote présent. Le dioxyde d'azote est formé dans un état excité,  $\text{NO}_2^*$ . Son retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon :



L'émission de photons est directement proportionnelle au contenu en NO de l'échantillon, à condition que l'ozone ajouté soit en excès. La lumière émise est ensuite détectée et analysée à l'aide d'un photomultiplicateur. Le signal est alors amplifié puis converti en concentration par l'intermédiaire d'un coefficient d'étalonnage. Celui-ci est calculé à partir de l'analyse d'un gaz étalon.

### III-1-1-3 Analyse extractive et analyse in-situ :

Les systèmes classiques d'analyse des gaz reposent sur le principe de l'échantillonnage extractif :

L'échantillon gazeux est aspiré dans le conduit des fumées et véhiculé dans une conduite étanche, puis injecté dans la cuve de mesure ou dans la chambre de réaction de l'analyseur. Ses derniers organes ne tolèrent en aucun cas la présence de poussière, condensât, etc, il est donc impératif de dépoussiérer les gaz avant analyse et d'éviter toute condensation de l'eau.

Certains constructeurs ont conçu des analyseurs qualifiés d'in-situ, la cuve de mesure de l'appareil est en fait constituée par une section de conduite de fumée avec implantation de part et d'autre de celui-ci d'un émetteur et d'un récepteur (ou d'un réflecteur). Plusieurs appareils d'in-situ utilisent notamment la spectrométrie IR à corrélation par filtre gazeux ou la spectrométrie UV avec analyse de spectre d'absorption.

En opposition aux analyses in-situ, les analyses extractives comportent une phase d'échantillonnage dont le but est de présenter aux analyseurs un gaz :

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

- Représentatif de l'effluent à analyser.
- Non altéré c'est à dire sans perte significative du polluant à mesurer.

Suffisamment épuré pour que la durée de vie du matériel d'analyse ne soit pas réduite.

En pratique on distingue les étapes suivantes :

- Prélèvement.
- Dépoussiérage.
- Elimination des risques de condensation.
- Transfert aux analyseurs.

On gardera en mémoire que l'échantillonnage doit être adopté aux caractéristiques l'effluent et aux analyses à effectuer et que la validité des résultats d'analyse dépendra de l'ensemble de la chaîne de l'analyse, échantillonnage compris.

### III-1-2 Mesure de concentration de N<sub>2</sub>O :

Même si le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) est émis en faible quantité par les flammes de prémélange, il est pertinent de présenter certaines méthodes d'analyse, telles que l'analyse en ligne et l'analyse différée.

#### III-1-2-1 L'analyse en différé :

La chromatographie en phase gazeuse fut la principale méthode de quantification du N<sub>2</sub>O présent dans les fumées de combustion utilisées au début de la recherche des ressources d'émission. Les échantillons gazeux étaient prélevés sur site et conservé dans des ampoules avant analyse ultérieures en laboratoires.

Au début les résultats étaient très perturbés et dispersés à cause de la conversion (non prise en compte) des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub>O artificiel et ce en présence de SO<sub>2</sub>, La découverte de cette conversion a permis de définir un protocole de prélèvement qui évite le problème.

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

L'échantillon gazeux, prélevé au moyen d'une sonde introduite dans la veine gazeuse est préalablement filtré et refroidi, il est mis en contact avec une solution basique à fin d'être désulfurée puis séchée avant sa mise en ampoules.

Des analyseurs de gaz permettent de compléter sa composition et de s'assurer de l'élimination du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>.

Il est recommandé de ne pas stocker trop long temps des échantillons avant de les analyser, sous réserve du respect de ce protocole les mesures obtenues par la chromatographie sont représentatives des émissions réelles des procédés de combustion.

### III-1-2-2 Analyse en ligne :

Une autre technique de mesure du polluant utilise les propriétés radiatives du N<sub>2</sub>O, dans le proche infrarouge, le gaz possède en effet deux bandes significatives d'émission – absorption, situé à 4.5 et 7.8 µm Dans cette région spectrale, les bandes d'absorption du N<sub>2</sub>O peuvent interférer avec celles d'autres espèces gazeuses présentes dans les fumées : le CO<sub>2</sub> et le CO à 4.5 µm, le SO<sub>4</sub> et le NO<sub>2</sub> à 7.8µm.

Un traitement physique de l'échantillon par absorption des espèces interférentes ou par correction numérique du signal mesuré permet de s'affranchir de cet inconvénient.

Bien que les appareils d'analyse dans l'infrarouge aient des seuils de détection souvent plus élevées (quelques ppm) que ceux de chromatographie (quelques dixièmes de ppm), ils présentent l'avantage d'être simples à mettre en œuvre, robustes et donc d'être adaptés à la mesure en sites industriels. Leur mode de fonctionnement continu permet de suivre en ligne l'évolution des émissions du polluant.

On mesure ainsi la concentration moyenne en N<sub>2</sub>O mais aussi sa variabilité au gré des petites fluctuations des conditions d'exploitation et même d'apprécier l'effet du changement contrôlé des conditions de fonctionnement sur les émissions de ce gaz.

### III-2 Méthodes de réduction des émissions des oxydes d'azote :

Les Techniques de réduction des émissions des oxydes d'azote se divisent en deux familles : méthodes primaires et secondaires.

### III-2-1 Méthodes primaires :

Ces méthodes qui agissent au niveau de la chambre de combustion visent à améliorer les conditions de la combustion pour une émission minimale des oxydes d'azote.

Les techniques sont diverses mais ont toutes pour effet de réduire les pics de la température de flamme ou de réduire la concentration en oxygène dans la zone de combustion.

Dans ce qui suit nous allons présenter les mécanismes de réduction des NO<sub>x</sub>, il est à noter qu'en terme de polluants atmosphériques, le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> sont regroupés sous l'appellation NO<sub>x</sub> dans laquelle NO prédomine largement. Afin de limiter les émissions de NO<sub>x</sub> et de respecter la législation, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre par les industriels.

Les techniques primaires visent à prévenir la formation des NO<sub>x</sub> directement à la source, en intervenant sur les paramètres clés du fonctionnement du procédé. (ADEME, 2003). Dans le cas des NO<sub>x</sub>, on va s'intéresser aux paramètres de formation du NO thermique en modifiant les paramètres liés à l'excès d'air et à la température.

#### 1-Combustion en très faible excès d'air :

Ce type de réglage diminue les émissions des NO<sub>x</sub> par réduction du taux d'oxygène dans la flamme en même temps qu'il permette les rendements thermiques les plus élevés c'est-à-dire un contrôle optimal des paramètres de la combustion.

#### 2-Recirculation des produits de combustion :

Cette technique consiste à recycler une partie des produits de combustion dans les conduits d'alimentation en produits de combustion. Dans les conduits d'alimentation en air des brûleurs, de la vapeur d'eau peut également être injectée en amont du mélange air/gaz.

#### 3-Combustion en fort excès d'air :

Dans certains procédés industriels (séchage par exemple) où des forts excès d'air de dilution sont nécessaires au procédé, on réalise une combustion en fort excès d'air, ce qui diminue la température et le taux des NO<sub>x</sub>.

### **4-Combustion étagée :**

La combustion est réalisée en deux temps, par l'étagement de l'arrivée de gaz ou de celle de l'air ; c'est à dire imposer une re-circulation des fumées (FGR, EGR, fuel/exhaust gas recirculation) ; Elles peuvent également impliquer l'introduction d'étagements d'air (OFA – *Over Fire Air*) ou de combustible.

La combustion étagée par l'air ou l'oxygène permet également une réduction significative des NOx. En effet, l'ajout d'une seconde injection d'air permet d'élargir le volume de la flamme, ce qui contribue à abaisser la température du milieu réactionnel. Le système de combustion étagée par le combustible consiste à injecter environ 10% du combustible en amont des injecteurs dans les gaines de brûleurs, ce qui entraîne une alternance entre une zone riche et une zone pauvre qui a pour effet de limiter la température de la flamme et d'améliorer la distribution de l'oxygène.

Le gaz est amené en deux zones, une zone primaire fonctionnant en fort excès d'air et une zone secondaire fonctionnant à un taux d'aération proche de la stœchiométrie.

### **5-Combustion catalytique :**

La combustion catalytique ou combustion sans flamme, à basse température est provoquée par la présence d'un catalyseur. Les températures maximales atteintes lors du processus de combustion ; et qui ne dépassent pas 500°C, restent très inférieures aux températures requises pour la formation des NOx. Il à noter qu'il existe d'autres méthodes pour la réduction des rejets d'oxydes d'azote telles que :

#### **-Les brûleurs bas NO<sub>x</sub> :**

Dans le cas des brûleurs à faibles émissions de NOx, la température de la flamme est réduite grâce à l'optimisation des paramètres du brûleur, notamment au niveau de sa géométrie, ce qui limite la formation de NO thermique. Par ailleurs, plusieurs paramètres liés au type de four influencent également cette production, tels que le débit d'air, l'inclinaison de la veine d'air et des injecteurs, ainsi que le nombre et la disposition de ces derniers.

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

En agissant sur ces paramètres de fonctionnement, les techniques primaires permettent généralement de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> de 20 % à 60 %, en particulier lorsque plusieurs approches sont combinées.

### III-2-2 Méthodes de réduction secondaires :

#### III-2-2-1 Méthodes de réduction catalytiques :

Si les techniques primaires de réduction des émissions d'oxyde d'azote (brûleurs bas- NO<sub>x</sub>, recirculation des gaz, injection étagée du combustible et / ou de l'air de combustion, etc.) permettent de réduire le niveau des émissions de 20 à 50 %, il est indispensable d'utiliser des techniques dites "secondaires" lorsque l'on veut obtenir des niveaux plus faibles d'émission.

Ces méthodes s'appliquent au niveau des gaz de combustion et non plus au niveau de la combustion, c'est à dire entre le foyer et la cheminée.

Ces procédés se subdivisent en deux catégories :

- Procédés secs.
- Procédés humides.

Les mesures de réduction des émissions des oxydes d'azote se divisent en deux familles : méthodes primaires et secondaires.

Les méthodes primaires opèrent au niveau de la chambre de combustion, en modifiant les conditions de la combustion ; elles permettent une réduction significative parfois jusqu'à 50%.

Les méthodes secondaires opèrent en aval du foyer en traitant les gaz de combustion ; elles permettent aussi une réduction sensible des rejets des NO<sub>x</sub> surtout si elles sont accouplées aux méthodes primaires.

Il est à noter que les méthodes primaires et secondaires sont plutôt complémentaires que concurrentes dans un contexte législatif de plus en plus contraignant.

III-2-2-1-1 Les procédés secs :

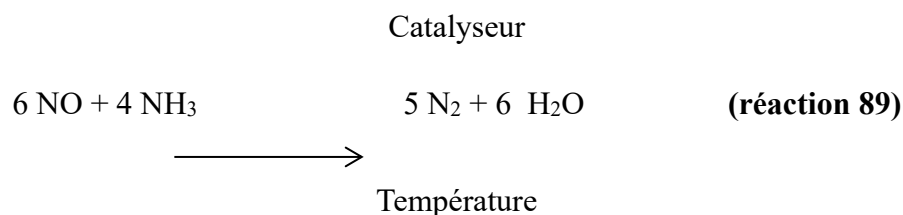
a) Réduction catalytique sélective (SCR) :

Ce principe de réduction des oxydes d'azote consiste à introduire un additif qui va initier une chaîne de réactions qui, sous certaines conditions, va conduire à réduire NO en azote moléculaire N<sub>2</sub>. Quand le procédé fait intervenir un catalyseur adéquat, on parlera de techniques de « **Réduction Sélective Catalytique** » (SCR).

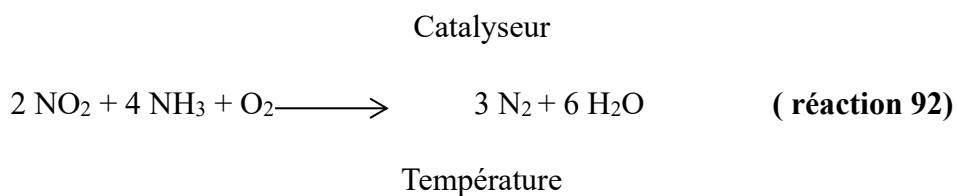
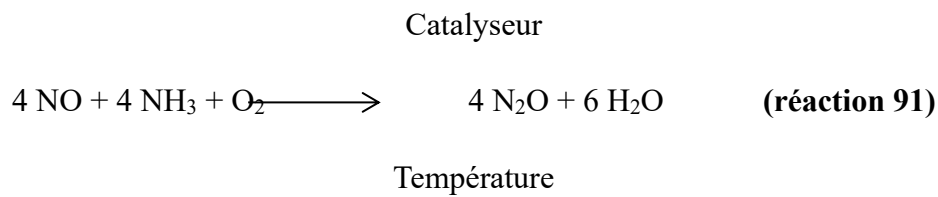
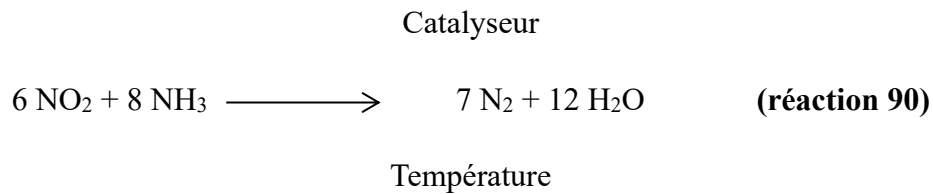
De l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est ajouté aux fumées en quantité variable en fonction de la quantité de NO<sub>x</sub> à réduire. Les fumées chargées de NH<sub>3</sub> traversent ensuite un catalyseur à plusieurs lits dans une plage de températures comprises entre 523 K et 653 K.

La technologie SCR est la plus couramment utilisée pour réduire les émissions de NO<sub>x</sub> comme par exemple dans l'industrie du ciment, les centrales thermiques, les usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM) et l'industrie métallurgique. L'agent réducteur le plus souvent utilisé est l'ammoniac ; on parle alors de SCR-NH<sub>3</sub>. De nombreuses études ont été menées sur ce type de procédé mais également en utilisant d'autres hydrocarbures et notamment le gaz naturel (SCR-HC) comme agent réducteur.

La réduction sélective catalytique des oxydes d'azote par l'ammoniac (SCR-NH<sub>3</sub>) est efficace à une température comprise entre environ 575 K et 675 K et permet d'atteindre des rendements élevés de dénitrification (80% - 90%) avec un rapport NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> compris entre 0,7 et 1, ce qui limite les risques de fuite d'ammoniac. Le catalyseur est le siège de réactions chimiques rapides et sélectives comme l'illustrent les équations chimiques (r26) et (r27) qui contrôlent le processus (**Rigby et al., 2001**). Dans les procédés (SCR) les oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) sont réduits en azote N<sub>2</sub> et en eau par de l'ammoniac NH<sub>3</sub> grâce à un catalyseur et à une température de l'ordre de 300 à 400 °C :



## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.



Le procédé de SCR doit pouvoir supporter les conditions limites de l'application, comme par exemple la température et la vitesse des gaz résiduels, la composition du combustible (y compris sa teneur en soufre et en « poison » pour le catalyseur), les concentrations initiales de NOx, les teneurs en eau et en oxygène, les impératifs de réduction des NOx et les pertes en ammoniac admissibles. Les pertes en ammoniac, c'est à dire le pourcentage d'ammoniac qui traverse le catalyseur sans réagir, sont généralement négligeables dans ce type de procédé. Cependant l'utilisation de l'ammoniac comme agent réducteur pose des problèmes de sécurité à cause de sa toxicité.

Le catalyseur utilisé peut être de natures et de formes diverses : Oxydes de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de manganèse MnO<sub>2</sub>, ou de chrome CrO<sub>3</sub>, ou de titane TiO<sub>2</sub> sous la forme de granulés, de plaques ou de nids d'abeille. Le catalyseur sous forme de plaque est en général utilisé pour les applications en environnements très poussiéreux qui exigent des catalyseurs très résistants au colmatage et à l'abrasion (Van Driel et al., 2001). Les catalyseurs courants en nid d'abeille sont utilisés pour les applications en milieu faiblement poussiéreux où presque toutes les

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

condensés ont été extraits des gaz résiduels. La durée de vie du catalyseur dépend en grande partie de la composition du combustible et varie avec la quantité de « poison » de catalyseur que contient le combustible. La durée de vie du catalyseur peut être optimisée grâce à une bonne maintenance (extraction des suies, contrôle de l'humidité...).

La réduction catalytique sélective est utilisée avec succès dans de très nombreuses applications de réduction des NOx y compris les centrales au charbon et les turbines à gaz. La SCR est considérée comme la meilleure technique disponible de réduction des NOx et a fait ses preuves depuis près de vingt ans dans de nombreux pays. Ce procédé, très performant pour traiter les oxydes d'azote, permet en outre de détruire très efficacement les dioxines et les furannes, sans ajout de catalyseur ni réactif supplémentaire, puisque c'est l'oxygène présent dans le mélange fumé - ammoniac qui les oxyde et les transforme en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Parmi les inconvénients, on peut considérer le coût important du fait de l'utilisation des catalyseurs, ainsi que les différentes précautions d'utilisation.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la réduction des oxydes d'azotes tels que : quantité de NH<sub>3</sub> injectée, surface disponible et activité du catalyseur, teneur en oxygène des gaz brûlés et taux de conversion du dioxyde de soufre, ainsi que la nature du catalyseur.

### **b) Réduction catalytique non sélective :**

Comme son nom l'indique, ce procédé n'est pas sélectif et d'autres gaz peuvent être également réduits, ce qui augmente d'autant et en plus les pertes et la consommation d'agent réducteur.

Ainsi le méthane CH<sub>4</sub>, par exemple réduira préférentiellement l'oxygène plutôt que le monoxyde ou le dioxyde d'azote.

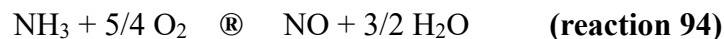
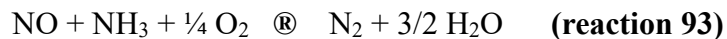
Les oxydes d'azote sont réduits en présence d'un catalyseur contenant un métal précieux et à des températures comprises entre 200 et 500 °C.

### **c) Réduction sélective non catalytique (SNCR) :**

La Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) des NOx est une des techniques de réduction des NOx. En effet, elle est effectuée à haute température de l'ordre de 900°C, ce qui évite d'avoir recours à un catalyseur. Elle consiste en un traitement de fumées par un réactif, qui par décomposition thermique, génère des radicaux NH<sub>i</sub> capables de réduire les NOx en N<sub>2</sub>. Les

## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

additifs, les plus répandus pour la SNCR sont l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , l'urée  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  et l'acide cyanurique  $(\text{HOCN})_3$  et comme l'ammoniac lui-même est réduit en azote et en eau alors :



Il est nécessaire d'injecter une fraction molaire  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  supérieure à 1, afin d'obtenir un niveau suffisant de réduction des émissions de  $\text{NO}_x$ , ce qui entraîne une consommation élevée d'ammoniac.

Dans le cas de l'ammoniac, le procédé porte le nom de Thermal DeNO<sub>x</sub> (Lyon, 1975) ; il est décrit de façon très détaillée par **Miller et Bowman (1989)**. Le procédé Thermal De NO<sub>x</sub> est commercialisé par la société Exxon qui annonce des rendements de l'ordre de 75%. Le procédé NO<sub>x</sub> OUT (**Arand et al., 1980**) de Nalco Fuel Tech utilise des solutions à base d'urée. Enfin le procédé Rape NO<sub>x</sub> (**Perry,1988**) fait appel à l'acide cyanurique.

Le procédé de réduction des NO<sub>x</sub> par la technique SNCR consiste à injecter un agent réducteur dans une étroite fenêtre de température ; dans le cas de l'ammoniac, le domaine de température nécessaire à un fonctionnement optimal est compris entre 1000 K et 1200 K (**Marty et Martin, 2001**). Ce domaine de température est critique, car si la température est trop élevée, le composé azoté va s'oxyder et produire davantage de NO (Figure I.4). Dans le cas contraire où la température est trop basse, les réactions de dégradation de  $\text{NH}_3$  n'ont pas une vitesse suffisante et le procédé devient inefficace. Le deuxième paramètre important est le temps de séjour ; son augmentation dans les zones où la température est supérieure à 1000 K favorise la conversion de  $\text{NH}_3$ , qui peut réagir avec les oxydes d'azote, l'oxygène ou subir une dissociation. De plus, des polluants secondaires tels que  $\text{N}_2\text{O}$  ou CO peuvent être émis. La production de protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  est directement liée à l'injection de  $\text{NH}_3$  :  $\text{NH}_3 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$  (95). Ce mécanisme n'est toutefois pas très rapide et la production de  $\text{N}_2\text{O}$  n'excède généralement pas 5% du NO initial. Pour le monoxyde de carbone, c'est l'urée et l'acide cyanurique qui par leur composition sont susceptibles d'accroître ces émissions.

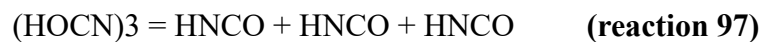
## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

L'étape clé de la SNCR est la réaction entre  $\text{NH}_2$  et  $\text{NO}$ . Selon l'agent réducteur injecté dans les fumées, le mécanisme de génération des  $\text{NH}_2$  diffère légèrement :

- A partir de l'ammoniac :



- A partir d'acide cyanurique :



Suivi de :



- A partir de l'urée :



Suivi de :



Le schéma réactionnel impliqué lors de la SNCR avec utilisation d'ammoniac (**Thermal DeNOx**) est représenté sur la **Figure I.5**.

La réaction entre  $\text{NH}_2 + \text{NO}$  est l'étape principale de consommation de  $\text{NO}$  ; elle peut emprunter deux voies :

- Voie 1:



- Ou Voie 2 :



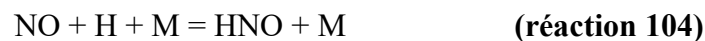
- Puis :



## METHODES DE MESURES & TECHNIQUES DE REDUCTION DES NOX.

La voie 1 termine la chaîne réactionnelle puisque la consommation du radical  $\text{NH}_2$  s'accompagne de la formation de deux espèces stables qui ne vont plus entretenir le processus. En revanche, la voie 2 permet de propager la réaction en assurant la formation de radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{H}$  qui entretiennent la décomposition du précurseur azoté.

La performance du procédé est altérée par d'importantes réactions de terminaison



Comme la technique SNCR ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur, elle est moins coûteuse que la technique SCR. Par contre, la SNCR utilise davantage d'ammoniac du fait de la stœchiométrie pour réduire les émissions de  $\text{NO}_x$  et les niveaux de réduction obtenus sont généralement inférieurs à ceux de la technique SCR (Marty et Martin, 2001). La technologie conventionnelle SNCR de réduction des  $\text{NO}_x$  fait état d'une efficacité de destruction pouvant atteindre 40% à 60%, avec un rapport  $\text{NH}_3/\text{NO} = 2,5$  ; elle est actuellement considérée comme une technologie efficace de contrôle des émissions de  $\text{NO}_x$  (Zamansky et al., 1998).

L'injection d'ammoniac est très sensible à la température et, au-delà de  $1100^\circ\text{C}$ , la réaction (93) devient prédominante par rapport à la réaction (94).

L'injection doit donc être réalisée dans une zone où la température est aux environs de  $970 \pm 50^\circ\text{C}$ . Il est possible d'élargir cette plage de température en ajoutant également de l'hydrogène ou de méthane.

### **d) Adsorption sur charbon actif :**

Cette technique a d'abord été mis au point pour la désulfuration des gaz de combustion, le charbon actif joue le rôle de catalyseur grâce auquel les oxydes d'azote sont réduits en présence d'ammoniac. Ce procédé, s'il n'était utilisé que pour la dénitrification, pourrait donc s'apparenter au procédé SCR.



***CHAPITRE IV***

**RESULTAS DE LA SIMULATION &  
INTERPRETATIONS.**

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Introduction :

Face aux enjeux environnementaux croissants et aux contraintes réglementaires de plus en plus strictes, la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> issues des procédés de combustion industrielle constitue un défi majeur. Le **reburning**, ou recombustion, apparaît comme une solution efficace de dépollution secondaire, en s'appuyant sur l'injection d'un combustible réducteur – souvent du **méthane (CH<sub>4</sub>)** – en aval de la flamme principale. Ce combustible interagit directement avec les **oxydes d'azote (NO)** formés dans la première phase de combustion, selon une série de réactions radicalaires qui favorisent la conversion de NO en azote moléculaire (N<sub>2</sub>), espèce inoffensive.

Ce mécanisme de réduction nécessite des conditions spécifiques de température, de mélange, et de rapport carburant/oxydant, qui rendent la modélisation numérique particulièrement utile pour optimiser le procédé.

L'objectif de ce chapitre est de simuler le procédé de reburning en mettant l'accent sur l'interaction entre **CH<sub>4</sub>** et **NO**, à l'aide du logiciel **ANSYS Fluent**. Cette plateforme permet de modéliser les phénomènes complexes de combustion turbulente, de transfert thermique, et de réactions chimiques en milieu gazeux. La simulation numérique permettra d'analyser la distribution des espèces chimiques, la dynamique de l'écoulement, ainsi que l'efficacité de réduction des NO<sub>x</sub> en fonction des paramètres d'injection du CH<sub>4</sub>.

La première section de ce chapitre présente la géométrie du système étudié et le maillage utilisé. Ensuite, les modèles physiques et chimiques implémentés dans ANSYS Fluent seront détaillés, en particulier ceux décrivant la formation et la réduction des NO<sub>x</sub>. Les résultats obtenus feront l'objet d'une analyse approfondie, illustrant l'évolution des concentrations de NO, CH<sub>4</sub>, et produits intermédiaires au sein de la chambre de combustion. Enfin, une discussion sera consacrée à l'influence des paramètres de reburning sur les performances du procédé, dans le but d'identifier des configurations optimales de fonctionnement.

Dans ce chapitre on a étudié l'évolution de la distribution de chacun des : fraction volumique, la température, la vitesse et les lignes de courant d'après les différents cas.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV .2. Présentation de code ANSYS-CFX :

CFX est un nom générique qui regroupe un ensemble de codes de CFD d'usage universel capables de traiter des écoulements tridimensionnels complexes. Il

comprend aussi des logiciels de génération de maillage, de création de géométrie ou d'importation depuis la CAO.

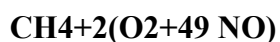
Le code de calcul ANSYS-CFX utilise une méthode couplée où les équations dynamiques (u,v,w et p) sont résolues comme une équation unique. Cette méthode utilise une approche entièrement pour chaque pas de temps. Dans le cas d'un écoulement stationnaire, le pas de temps se comporte comme un paramètre d'accélération pour rendre la solution stationnaire convergente et plus au moins réelle

### IV-3Étude du comportement du mélange $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 49\text{NO})$ dans le cadre du procédé de reburning :

#### IV.3.1Introduction :

La combustion industrielle génère une quantité importante d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), principaux responsables de la pollution atmosphérique. Parmi les technologies de réduction de ces émissions, le procédé de reburning s'avère efficace. Il consiste à injecter un combustible réducteur tel que le méthane ( $\text{CH}_4$ ) dans les gaz de combustion contenant du NO.

Dans ce chapitre, nous analysons le comportement d'un mélange réactif défini par l'équation suivante :



Ce mélange est volontairement enrichi en NO afin d'évaluer la capacité du méthane à le réduire. L'étude est réalisée à différentes températures et richesses, en simulant les fractions massiques de  $\text{CH}_4$  et de NO, ainsi que les contours de température.

## IV-4 Modélisation de la Combustion Turbulente Non-Prémélangée avec Injection de NO : Approche Numérique et Étude des Régimes de Flamme :

### IV-4.1 Introduction :

#### Turbulence :

La majorité des écoulements d'intérêt technologique sont turbulents. Cette turbulence favorise les processus de mélange ainsi que les transferts de chaleur et/ou de masse et permet donc d'augmenter l'efficacité de la combustion.

Difficultés liées à la turbulence : fermeture du tenseur de Reynolds et des termes de transport  
Différents modèles de fermetures → fermeture au second ordre (RSM).

#### Combustion :

La combustion reste encore aujourd'hui l'un des principaux moyens de conversion de l'énergie. Cette combustion induit un fort dégagement de chaleur, forts gradients de température, densité et espèces chimiques.

Difficultés liées à la réaction chimique :

Fermeture des termes sources relatifs à la combustion Différents modèles de combustion → PDF transportée.

### IV-4.2 Modélisation des Écoulements Turbulents :

#### IV-4.2.1 Équations aux valeurs moyennes (RANS) Pauwels et al. [01] :

##### ❖ Equation de continuité :

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j) = 0 \quad (1)$$

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

❖ Equation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho} u_i u_j) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\sigma_{ij} + \bar{\rho} u_i'' u_j'') \cdot \bar{\rho} f_i = 0 \quad (2)$$

❖ Equation de conservation de l'enthalpie :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{Y}_k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{Y}_k) - \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} + \bar{\rho} u_j'' Y_k'') \cdot \bar{\omega}_k = 0 \quad (3)$$

❖ Equation d'état :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{h}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{h}) - \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{u_j \sigma_{ij} - q_j} - \bar{\rho} u_j'' h'') \cdot \bar{\omega}_T = 0 \quad (4)$$

$$\bar{p} = \bar{\rho} R \sum_{k=1}^N \frac{Y_k T}{M_k}$$

### IV-4.2.2 Modélisation au second ordre (RSM) :

❖ Équations de transport des contraintes turbulentes :

$$\frac{\partial}{\partial x_k}(\bar{\rho} \tilde{u}_k u_i'' u_j'') = \tilde{P}_{ij} + \tilde{D}_{ij} + \tilde{\phi}_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \bar{\rho} \tilde{\epsilon} \quad (5)$$

❖ Termes de production :

$$\tilde{P}_{ij} = \bar{\rho} (u_i'' u_k'' \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_k} + u_j'' u_k'' \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_k}) \quad (6)$$

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

❖ Terme de diffusion :

$$\tilde{D}_{ij} = C_s \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \bar{\rho} \frac{\tilde{k}}{\tilde{\varepsilon}} u_k'' u_l'' + \bar{\rho} \nu \delta_{kl} \right) \frac{\partial}{\partial x_l} (u_i'' u_j'') \right] \quad (7)$$

❖ Terme de corrélation pression-déformation :

$$\tilde{\Phi}_{ij} = \overline{p'' \left( \frac{\partial u_i''}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j''}{\partial x_i} \right)} = \tilde{\Phi}_{ij}^{(1)} + \tilde{\Phi}_{ij}^{(2)} \quad (8)$$

Où :

$$\tilde{\Phi}_{ij}^{(1)} = -C_1 \bar{\rho} \tilde{\varepsilon} \left( \overline{\frac{u_i'' u_j''}{\tilde{k}}} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \right) = -C_1 \bar{\rho} \tilde{\varepsilon} a_{ij} \quad (9)$$

Et :

$$\tilde{\Phi}_{ij}^{(2)} = -C_2 \left( \left( \tilde{P}_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \tilde{P}_k \right) \cdot \left( \tilde{C}_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \tilde{C}_k \right) \right) \quad (10)$$

### IV-4.2.3 Résultats et Discussion :

#### Configuration du cas étudié :

- Jet axisymétrique non-réactif à densité variable (par variation de température).
- Injection co-courante de NO à faible vitesse pour stabiliser les calculs.
- Mélange principal: **CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>**

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

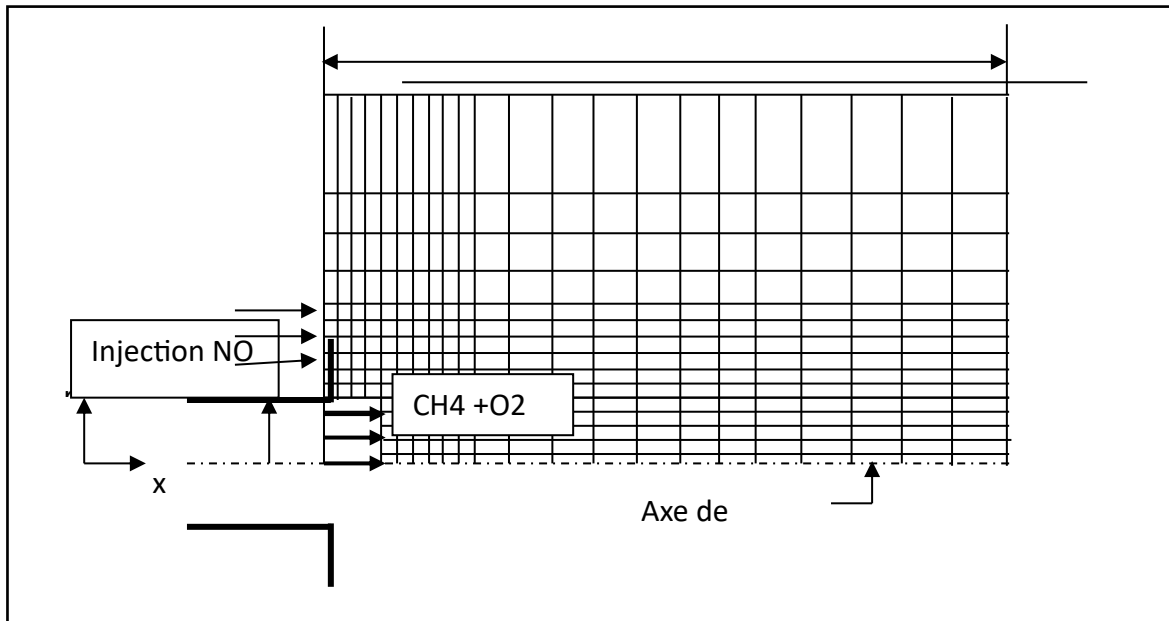


Figure IV.1 : Configuration des jets axisymétriques

### IV-4.2.4 Régimes de Combustion (selon le Nombre de Damköhler, $Da$ ) :

*Nombre de Damköhler* → définit les régimes de combustion non-prémélangée :  
temps turbulent (grande échelle) / temps chimique :

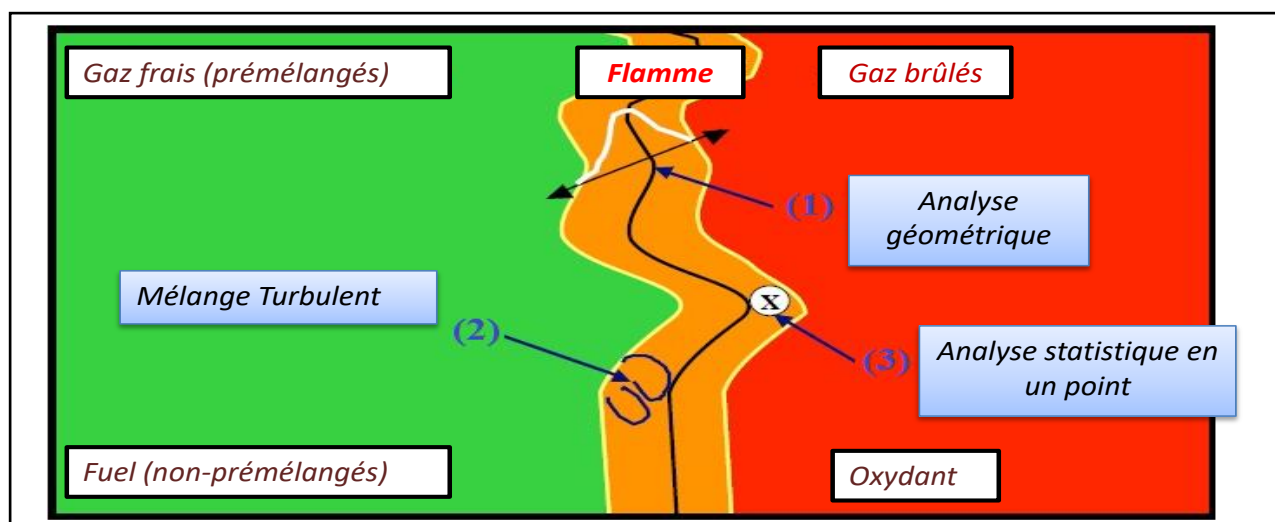
- ❖  $Da \gg 1$  : chimie suffisamment rapide, régime de flamme mince peu d'impact de la turbulence sur la structure interne de la flamme → régime de flammelettes.
- ❖  $Da \ll 1$  : chimie lente, régime de flamme épaisse/distribuée la turbulence « défait » la structure de la flamme → régime des zones de réactions distribuées.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

❖  $Da = \text{temps de mélange} / \text{temps chimique}$

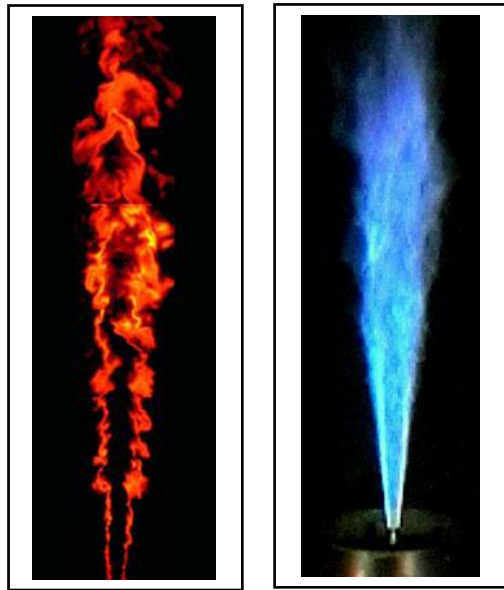
Cas	Interprétation
$Da \gg 1$	Chimie très rapide → <b>Régime de flamme mince (flammelettes)</b>
$Da \ll 1$	Chimie lente → <b>Régime de flamme distribuée</b> (la turbulence détruit la flamme)

### IV-4.2.5 Modélisation de la Combustion Non-Prémélangée :



**Figure IV.2 :** Trois types d'analyses des flammes turbulentes prémélangées ou non-prémélangées .

IV-4.2.6 Conditions Expérimentales :



$H_2$

$CH_4/O_2/NO$

*Flammes jet simples :*

Flamme CH4 (TU Darmstadt, DLR-Stuttgart)

- $CH_4/O_2/NO$  (Sandia, ETH-Zurich)
- (DLR-Stuttgart, Sandia, TU Darmstadt, Lund Univ).

**Résumé :**

la **simulation numérique de la combustion turbulente**, porte sur un intérêt particulier pour :

- Le comportement des **flammes non-prémélangées**,
- L'effet de la turbulence sur la **structure des flammes**,
- Leurs impacts sur la réduction des **NOx**.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

IV.5 Étude de l'effet de la richesse sur les grandeurs caractéristiques du procédé de reburning à 300K :

IV.5.1 Effet de la richesse du mélange sur la distribution de température à 300 K :

IV.5.1.1 Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 1.0:

- Richesse=1 :

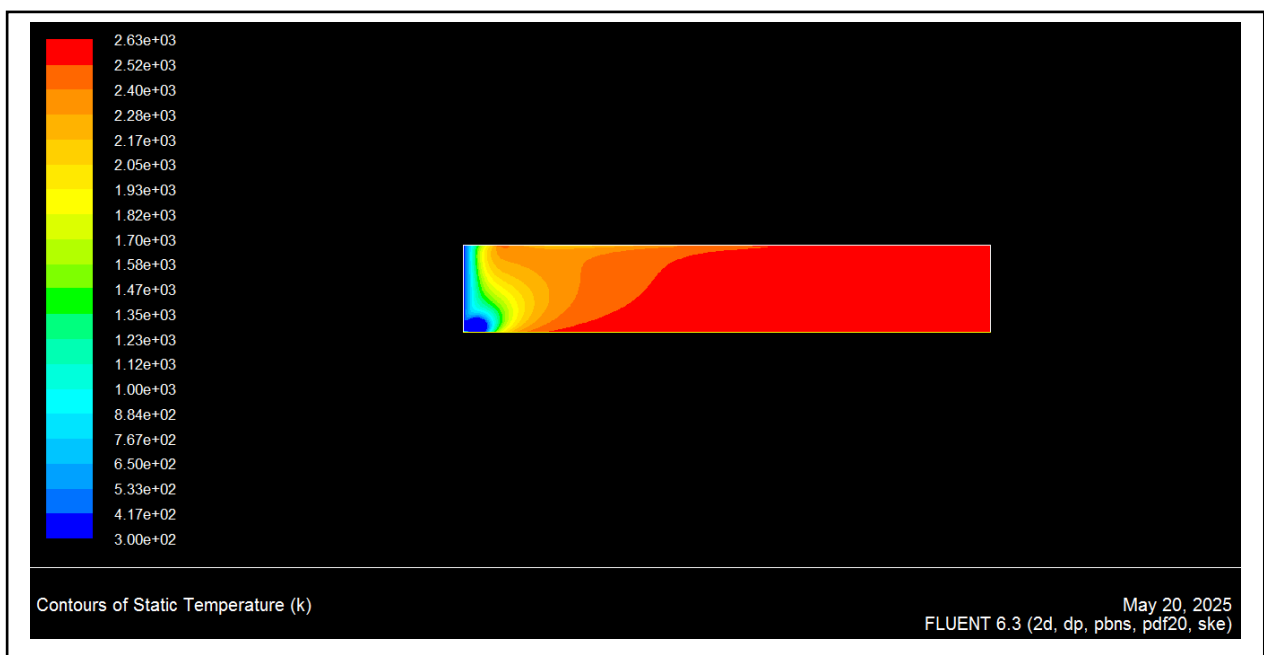


Figure IV.3 : Contour de température statique pour une richesse R = 1.0 à 300 K

Analyse détaillée :

### 1). Cas R = 1.0 (Stoechiométrique)

- Température max  $\approx$  2680 K.
- La flamme est **stable**, bien **centrée**, et la zone de température élevée s'étend bien dans l'enceinte.
- Indique une combustion complète, efficacité énergétique optimale.
- Faibles zones de recirculation visibles.

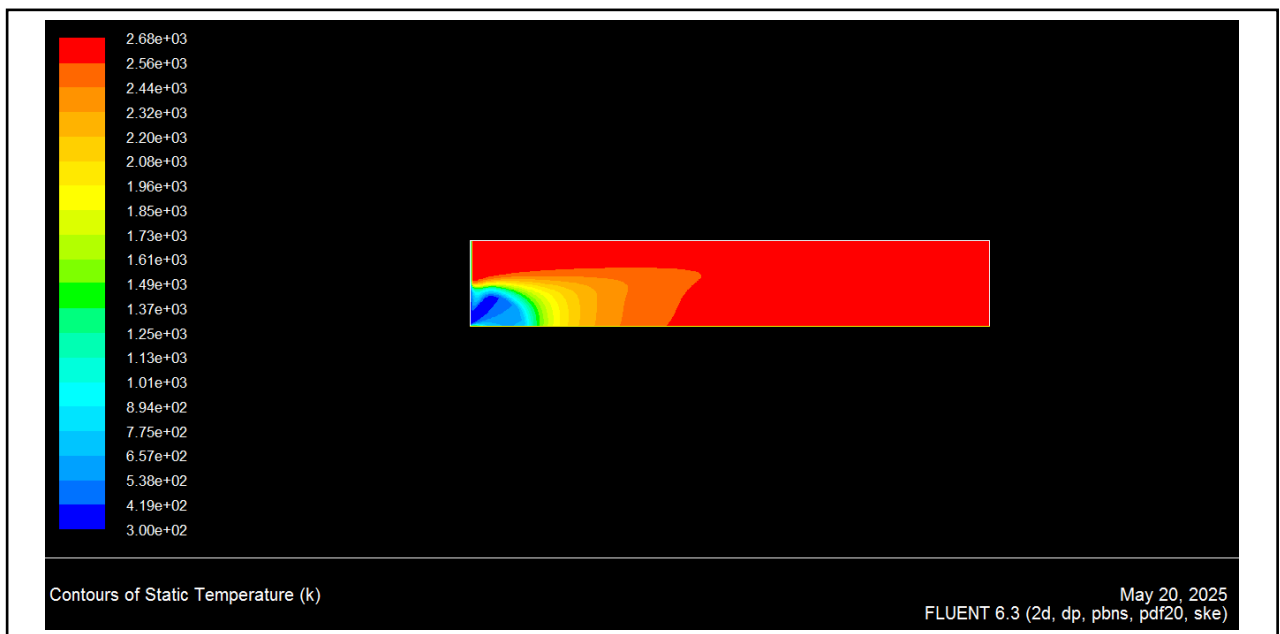
## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Interprétation :

- Température maximale :  $\approx 2680$  K.
- La zone rouge indique une **combustion complète et stable** avec une répartition uniforme de la chaleur.
- Le front de flamme est bien **centré** et se propage de manière **régulière** dans la chambre.
- **Peu de recirculation**, les gradients thermiques sont doux.
- **Configuration optimale**, typique d'une combustion stœchiométrique.

### IV.5.1.2 Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 2.0:

- Richesse=2 :



**Figure IV.4 :** Contour de température statique pour une richesse R = 2.0 à 300 K

### Analyse détaillée :

#### Cas R = 2.0 (Très riche)

- Température max très élevée  $\approx 3330$  K.
- Forte recirculation à l'amont : zone sombre (combustion incomplète initiale).
- **Point chaud à l'aval** → risque de formation accrue de NO<sub>x</sub>.
- Moins de volume occupé par la haute température : non idéal.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Interprétation :

- Température maximale :  $\approx 3330$  K, la plus élevée de tous les cas.
- Forte **surcharge de carburant**  $\rightarrow$  zones locales très chaudes.
- Importantes **recirculations** visibles dans les lignes de température (zones tourbillonnaires).
- La flamme est **étirée**, moins stable, ce qui peut générer des **points chauds (hot spots)**.
- Risque élevé de **formation de NOx** à cause des températures excessives.
- Combustion **incomplète au début**, complète plus tard dans la zone aval.

### IV.5.1.3 Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 0.5:

- Richesse = 0.5

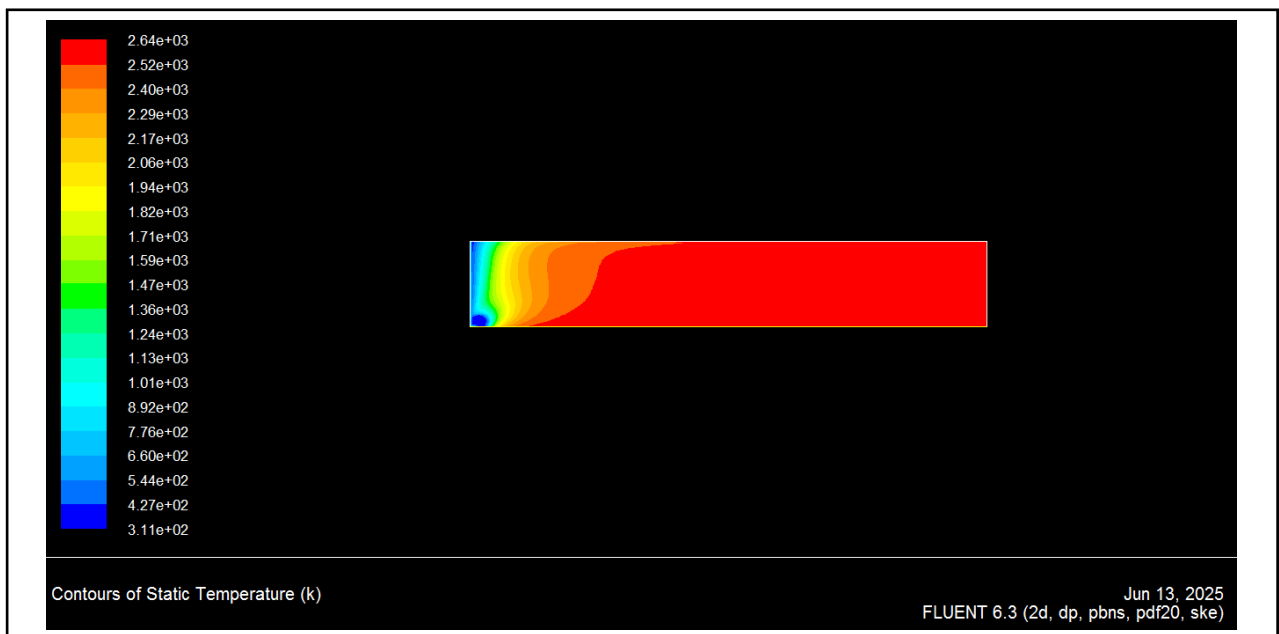


Figure IV.6: Contour de température statique pour une richesse R = 0.5 à 300 K

### Analyse détaillée :

#### Cas R = 0.5 (Pauvre) :

- Température maximale  $\approx 2660$  K mais localisée.
- Zone de combustion très réduite : la flamme **n'est pas bien développée**.
- Incomplétude de combustion  $\rightarrow$  risque élevé de CO et imbrûlés.
- Bonne distribution de couches de température.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Interprétation :

- Température maximale :  $\approx 2660$  K, localisée en amont.
- Combustion **pauvre en carburant**  $\rightarrow$  flamme **courte et faible**.
- **Surface de combustion réduite**, pas de propagation homogène de la chaleur.
- Zones bleues à cyan indiquent des températures basses  $\rightarrow$  **combustion incomplète**.
- Potentiel de **polluants imbrûlés (CO, HC)** élevé.
- **Efficacité thermique faible**, mais formation de NOx limitée.

### IV.5.1.4 Contours of Static Temperature (k) — Richesse R = 1.5:

- Richesse=1.5

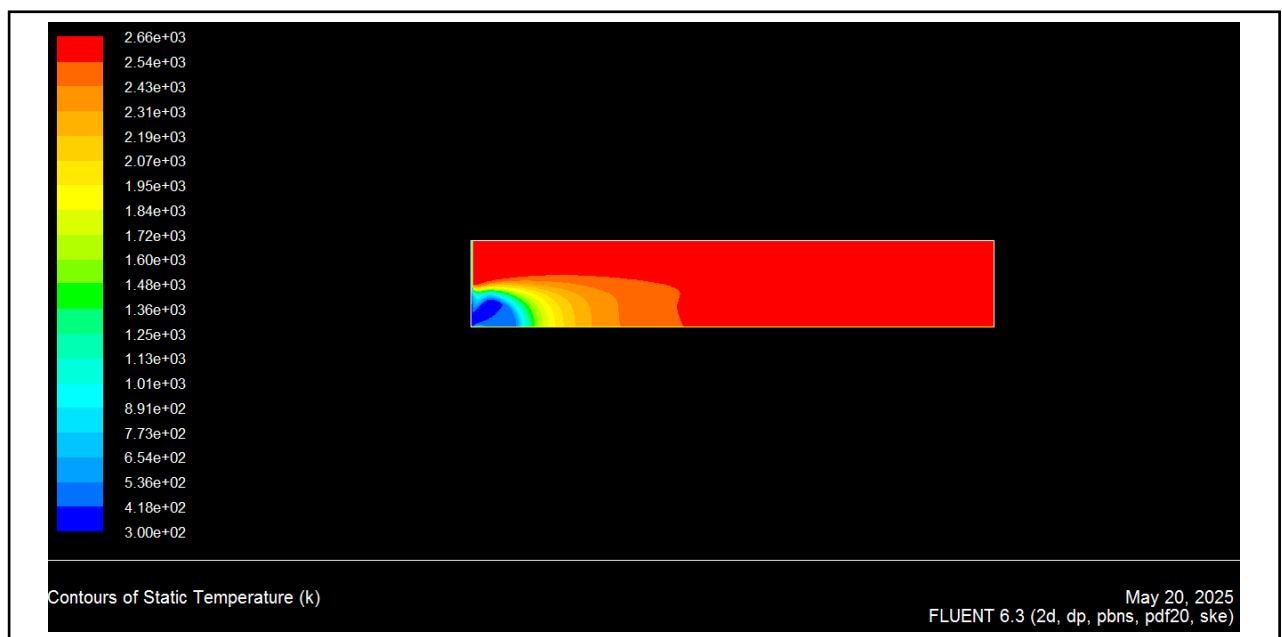


Figure IV.7 : Contour de température statique pour une richesse R = 1.5 à 300 K

### Analyse détaillée :

#### Cas R = 1.5

- Température max similaire à R1 ( $\approx 2660$  K).
- Légère augmentation de la zone chaude, **meilleure répartition spatiale**.
- Moins de recirculation que R2, bon compromis entre efficacité et limitation de NOx.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Interprétation :

- Température maximale :  $\approx 2660$  K, bien répartie.
- Meilleure **propagation latérale de la flamme** que  $R = 1.0$ .
- Zone chaude bien étendue, combustion **plus homogène**.
- Peu ou pas de recirculations importantes.
- Bon équilibre entre **stabilité de la flamme**, **efficacité thermique** et **émissions acceptables**.
- Idéal pour un **mode reburning contrôlé**.

### IV.5.1.5 Résumé graphique et thermique :

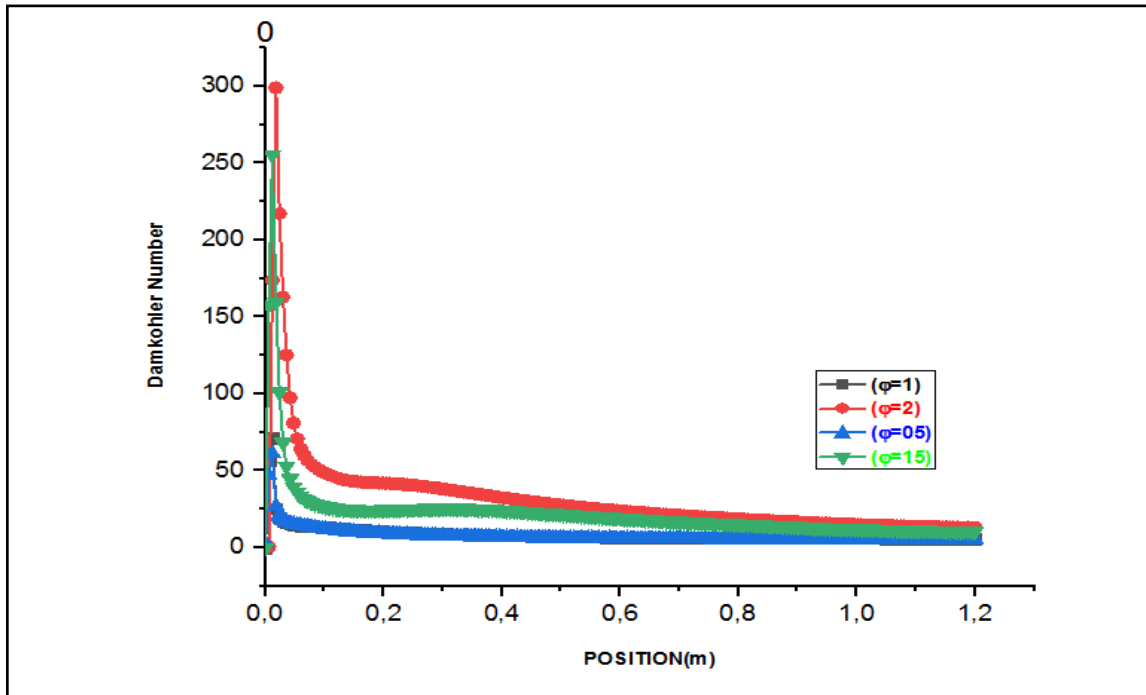
Richesse	Temp.max(k)	Stabilité	Risque NOX	Combustion
0.5	$\approx 2660$	Moyenne	Moyenne	complete
1	$\approx 2680$	Elevee	Modere	Optimale
1.5	$\approx 2660$	Tres bonne	Faible	Tres bonne
2	$\approx 3330$	Moyenne	Eleve	Excessive

Tableaux IV.1 : \_graphique et thermique pour chaque richesse\_des defferentes temperatures

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.5.2 Autres paramètres de combustion à $T = 300\text{ K}$ (selon richesse $\phi$ ) :

#### IV.5.2.1 Variation du nombre de Damköhler en fonction de $\phi$ :



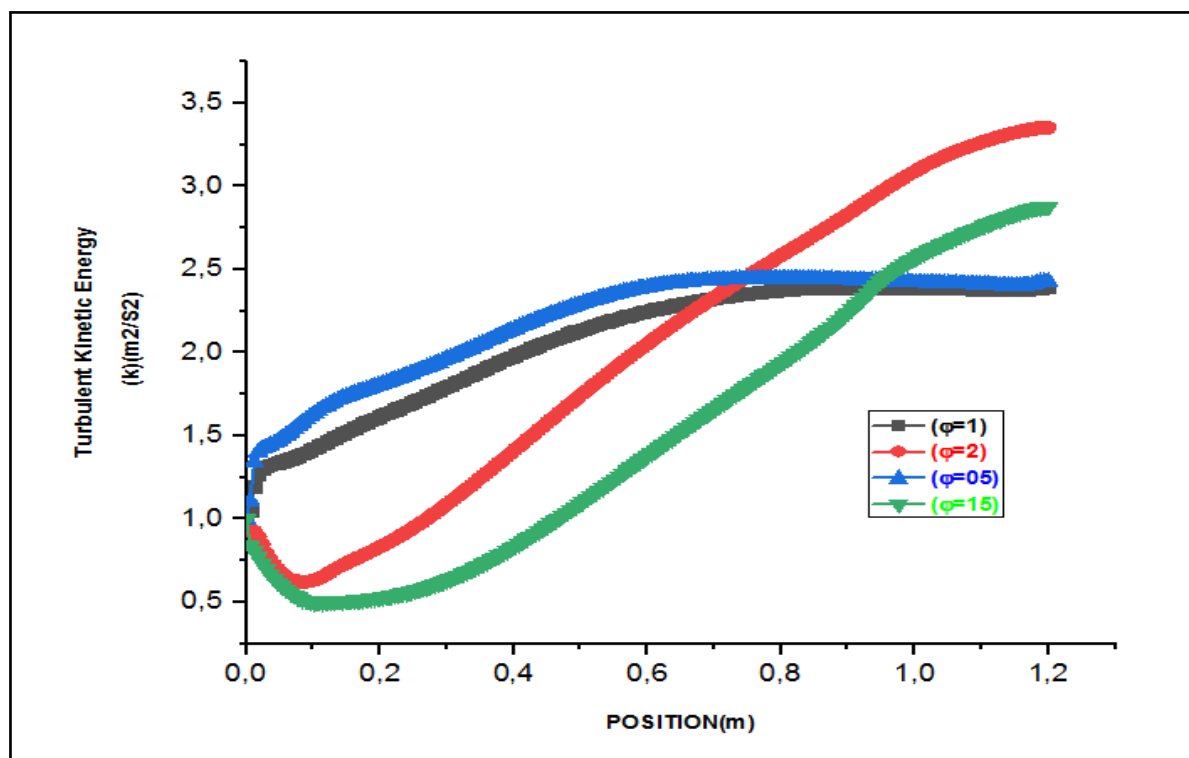
**Figure IV.8 :** Nombre de Damköhler en fonction de la position – Richesses  $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2$  –  $T = 300\text{ K}$

#### Interprétation :

Le nombre de Damköhler est très élevé au début, surtout pour les richesses élevées (notamment richesse = 2), ce qui indique une réaction chimique très rapide par rapport au transport. Ensuite, il diminue rapidement avec la position, montrant que la réaction devient moins dominante. Plus la richesse est faible, plus le nombre de Damköhler reste bas, ce qui signifie une combustion moins intense. En résumé, la richesse influence fortement la réactivité initiale, mais son effet diminue plus loin dans le domaine.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.5.2.2 Évolution de l'énergie cinétique turbulente ( $k$ ) en fonction de la position pour différentes richesses :



**Figure IV.9 :** Énergie cinétique turbulente ( $k$ ) en fonction de la position – Richesses  $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300 \text{ K}$

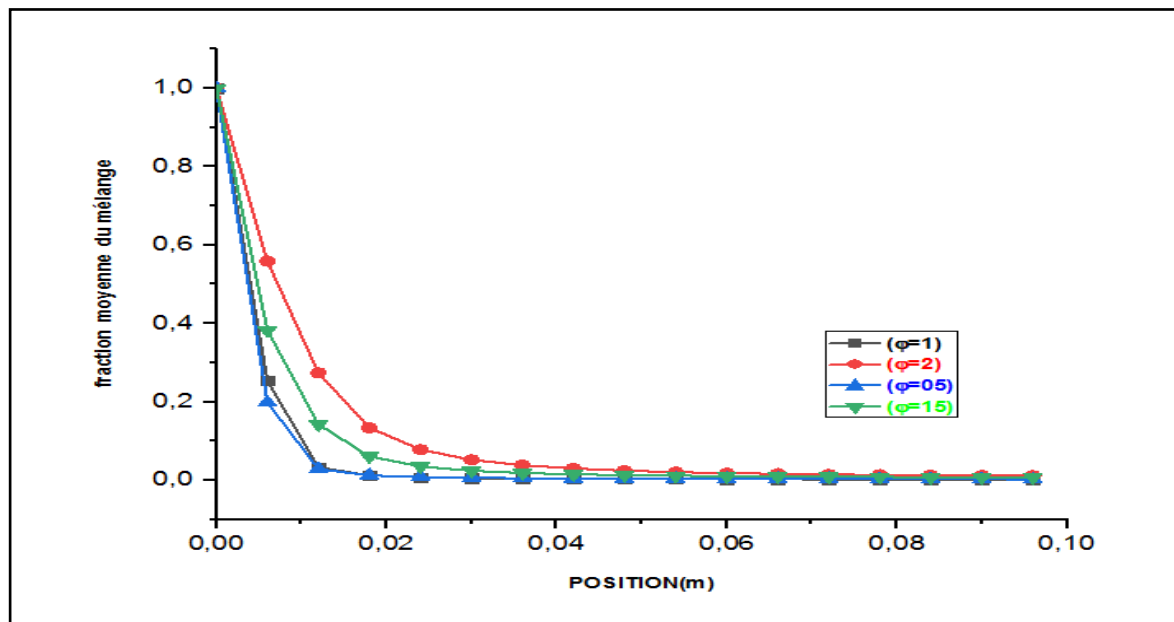
#### Interprétation :

L'énergie cinétique turbulente ( $k$ ) varie en fonction de la position pour toutes les richesses, avec une première chute rapide puis une augmentation progressive. On note que :

- À faible richesse (0.5 et 1),  $k$  augmente modérément et atteint une zone de quasi-stabilité.
- À richesse plus élevée (1.5 et 2),  $k$  atteint des valeurs plus importantes, indiquant une turbulence plus intense dans le milieu réactionnel.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.5.2.3 Évolution de la fraction moyenne du mélange (Mean Mixture Fraction) en fonction de la position pour différentes richesses :



**Figure IV.10 :** Fraction moyenne du mélange (*mean mixture fraction*) en fonction de la position – Richesses  $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - T = 300$  K

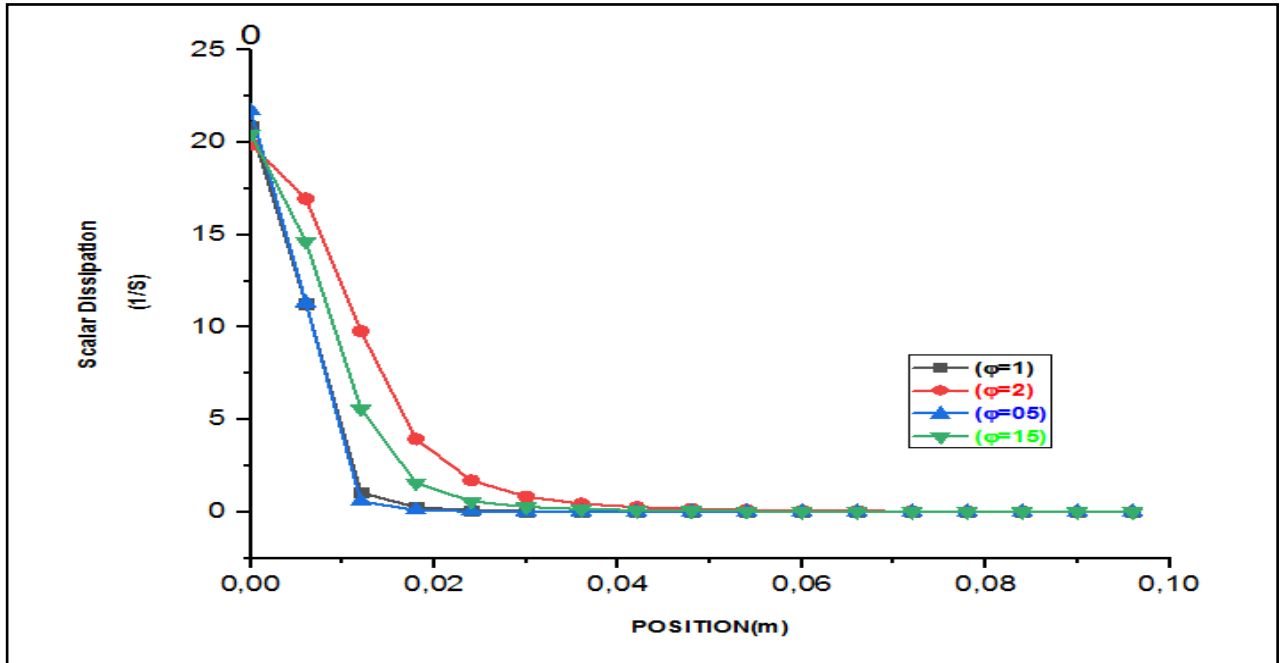
#### Interprétation :

La courbe du *mean mixture fraction* représente l'évolution du mélange entre le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'oxydant ( $\text{O}_2 + \text{NO}$ ) en fonction de la position dans le domaine de combustion. Pour toutes les valeurs de richesse, on observe une valeur initiale élevée du mélange au début du domaine (près de l'injection), indiquant une forte concentration en combustible.

Plus on avance dans la chambre, plus cette fraction diminue, ce qui traduit un processus de mélange progressif entre le carburant et l'oxydant. Lorsque la richesse est faible (par exemple richesse 0.5), le mélange se fait plus rapidement, ce qui reflète une meilleure diffusion du combustible. En revanche, pour des richesses élevées (richesse 2), le mélange est plus lent à cause de la quantité excessive de méthane injectée.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.5.2.4 Évolution de la dissipation scalaire (Scalar Dissipation Rate) en fonction de la position pour différentes richesses :



**Figure IV.11 :** Taux de dissipation scalaire (*scalar dissipation rate*) en fonction de la position – Richesses  $\phi = 0,5 - 1 - 1,5 - 2$  –  $T = 300$  K

#### Interprétation :

L'évolution du taux de dissipation scalaire en fonction de la position montre une décroissance rapide près de l'entrée du domaine ( $x \approx 0$  m), quelle que soit la richesse. Cela indique que le gradient de mélange entre les espèces est très fort à l'entrée, ce qui correspond à une zone de forte interaction entre le combustible et l'oxydant. Ensuite, le taux diminue progressivement jusqu'à devenir quasi nul, signe d'un mélange homogène en aval.

Lorsque la richesse augmente ( $\phi = 0.5 \rightarrow 2$ ), le pic initial du taux de dissipation scalaire reste marqué, mais il se décale très légèrement, ce qui traduit une modification du profil de mélange dû à la quantité relative de méthane injectée. La richesse  $\phi = 2$  semble entraîner un taux de dissipation légèrement plus faible en aval, ce qui pourrait signifier une diffusion moins efficace du carburant excédentaire.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV-6 Évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction du rapport de richesse à différentes températures :

#### IV.6.1 Introduction :

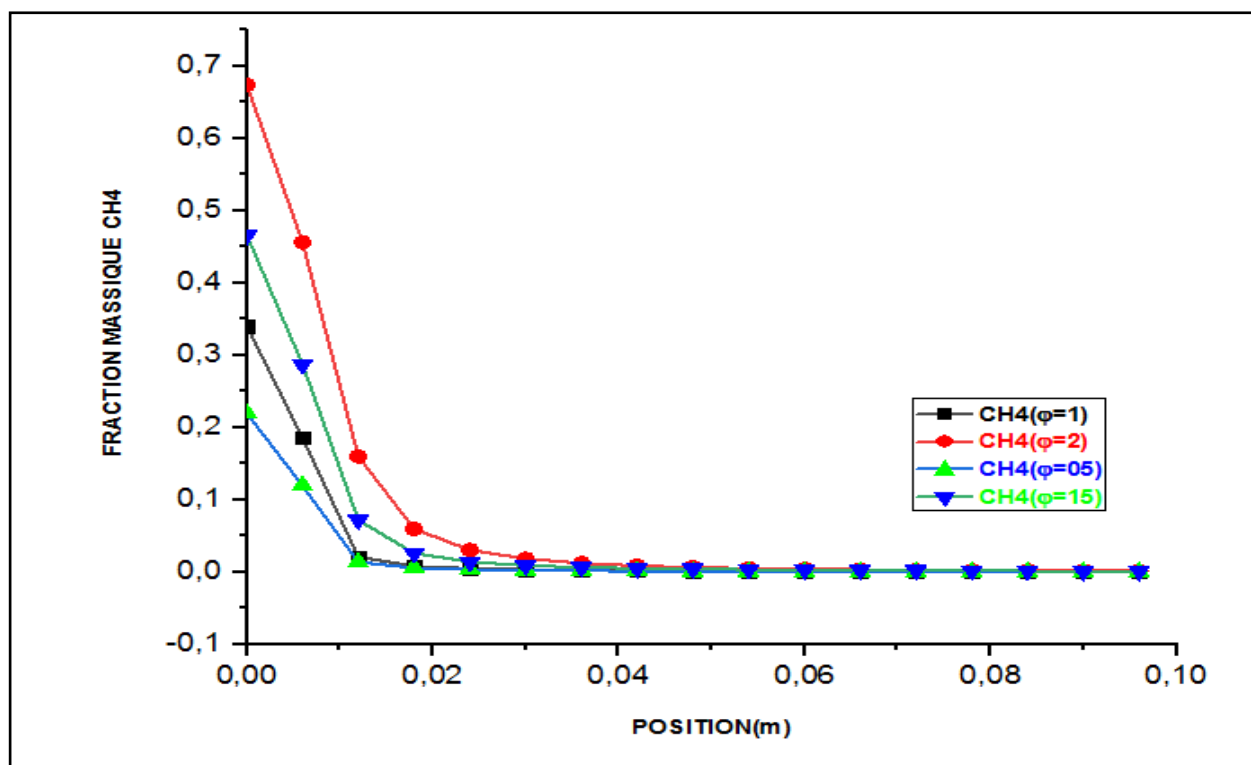
Les figures montrent L'analyse la variation de la fraction massique de méthane (ch<sub>4</sub>) en fonction de rapport richesse pour différentes températures permet d'évaluer la dynamique de consommation du combustible dans la zone de reburning, en lien direct avec son interaction avec les NO<sub>x</sub>.

Les figures ci-dessous présente l'évolution de la masse fractionnelle de CH<sub>4</sub> en fonction du rapport de richesse ( $\phi$ ) pour quatre **températures représentatives du procédé : 300K, 600K, 900K et 1200K.**

- **À basse Température (300K) :**

La figure ci-dessous présente l'évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction de la position axiale dans la zone de reburning, pour différents rapports de richesse ( $\phi = 0.5, 1, 1.5$  et  $2$ ), à une température de **300K.**

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.



**Figure IV.12 :** Évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction de la position –  
Température 300 K

### Commentaire sur diagramme :

À 300K, la température est trop basse pour initier efficacement les réactions de reburning entre CH<sub>4</sub> et NO, même en augmentant le rapport de richesse. Le méthane tend à rester inactif sur une grande portion de la zone, surtout à faible  $\phi$ . La réaction est lente, et peu de CH<sub>4</sub> est converti à courte distance. Ceci indique que le seuil thermique d'activation du méthane n'est pas encore atteint à cette température.

Cette courbe met en évidence que le procédé de reburning est peu efficace à 300K, même avec un rapport de richesse élevé. Une élévation de température est nécessaire pour activer significativement le CH<sub>4</sub> et déclencher la réduction efficace des NO<sub>x</sub>.

- À température modérée (600K) :

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

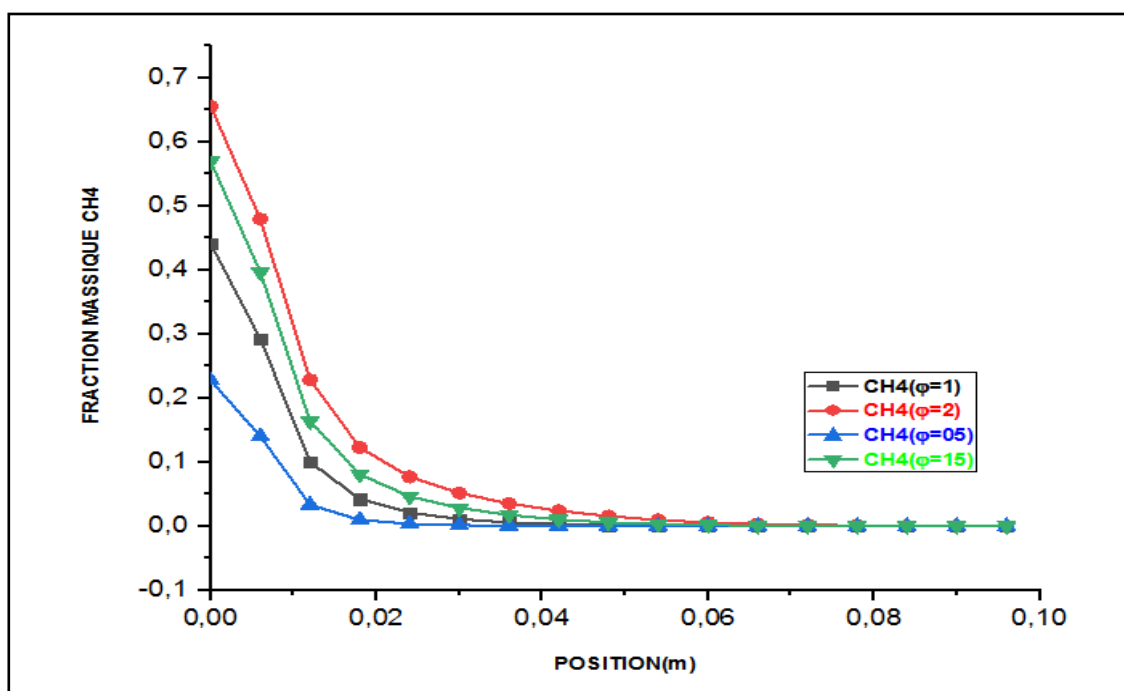


Figure IV.13 : Évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction de la position  
– Température 600 K

### Commentaire sur diagramme :

À une température de **600 K**, on observe une **réduction marquée de la fraction massique de CH<sub>4</sub>** sur une courte distance, ce qui traduit une **accélération des réactions chimiques** par rapport à 300 K.

- Plus la **richesse ( $\phi$ )** est élevée, plus la **quantité initiale de CH<sub>4</sub>** est importante, ce qui se reflète par des courbes qui démarrent à des valeurs plus hautes.
- Le **CH<sub>4</sub> est rapidement consommé** pour toutes les richesses, avec une disparition quasi complète avant la position  $x = 0,05$  m.
- À **faible richesse ( $\phi = 0.5$ )**, la consommation est moins complète : cela indique une quantité de CH<sub>4</sub> insuffisante pour maintenir un environnement réducteur efficace.
- À  $\phi = 1$  et **1.5**, la combustion est plus optimale : le CH<sub>4</sub> est consommé rapidement et efficacement.
- À  $\phi = 2$ , bien que le CH<sub>4</sub> soit consommé rapidement, un excès pourrait rester inutile s'il n'est pas converti.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

Cela montre que **600 K constitue une température clé** où les réactions de réduction peuvent commencer à être **thermiquement activées**, et où l'efficacité du procédé dépend fortement du **choix du rapport de richesse**

- À haute Temperature (900K) :

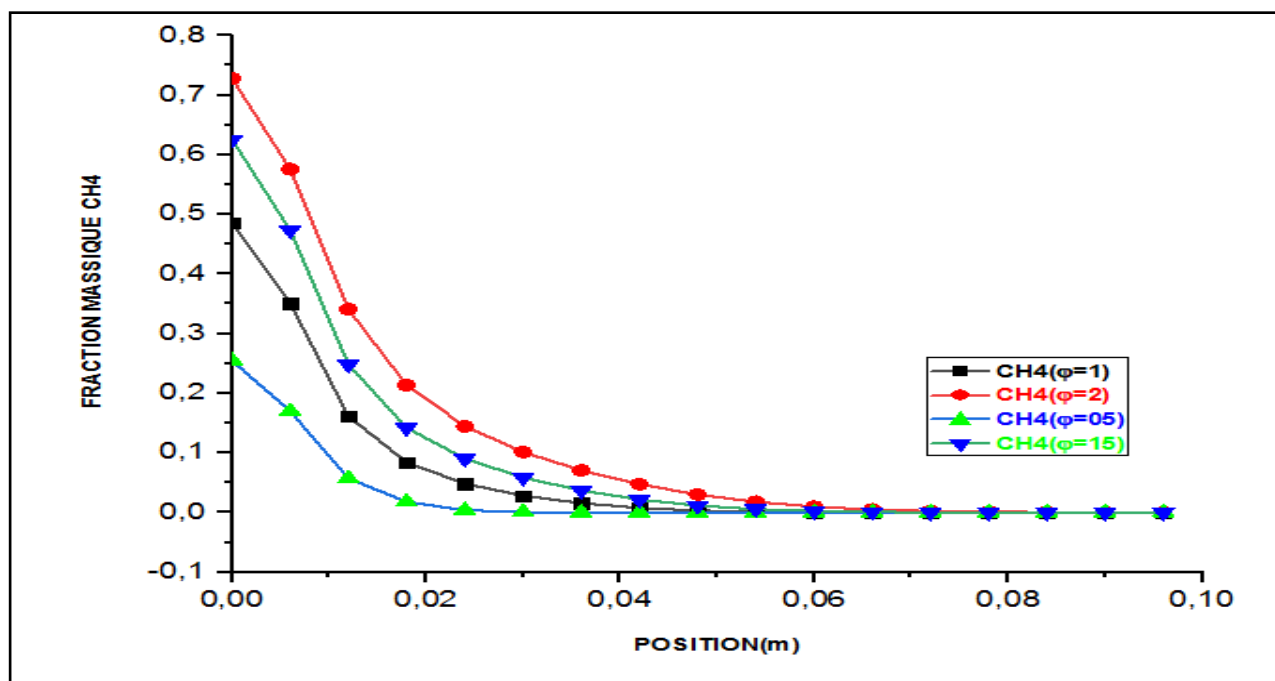


Figure IV.14 : Évolution de la fraction massique de CH<sub>4</sub> en fonction de la position

– Température 900K

### Commentaire sur diagramme :

À **900 K**, la courbe de fraction massique du CH<sub>4</sub> montre une évolution remarquable comparée aux températures précédentes. Cette température favorise fortement la **réactivité du méthane**, accélérant sa décomposition.

- Pour  $\phi = 0.5$  (courbe bleue), on note une **anomalie apparente** : la fraction massique de CH<sub>4</sub> reste élevée pendant une certaine distance avant de décroître lentement. Cela peut indiquer une **combustion incomplète** ou un **retard d'initiation des réactions** en raison d'un milieu trop oxydant.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- Pour les richesses  $\phi = 1, 1.5$  et  $2$  (courbes noire, verte et rouge), la tendance est très nette :

Le  $\text{CH}_4$  est **consommé rapidement et complètement**, avec des fractions massiques proches de zéro dès  $x = 0.05$  m.

Cela montre que la température de 900 K permet une **activation très rapide des réactions**, favorisant le rôle du  $\text{CH}_4$  comme agent réducteur.

- À  $\phi = 2$ , le profil reste stable par rapport aux autres températures, mais on peut remarquer que l'excès de  $\text{CH}_4$  pourrait ne pas être totalement utile, car il est consommé trop tôt, **avant d'agir efficacement sur les  $\text{NO}_x$** .

À 900 K, la vitesse de réaction du méthane est très élevée, surtout pour les richesses  $\phi = 1$  à  $2$ . Cela permet une **meilleure efficacité du procédé de reburning**, mais nécessite un contrôle précis de la richesse pour **éviter les pertes** ou les réactions parasites. L'activation thermique est optimale dans cette plage.

- À très haute température (1200K) :

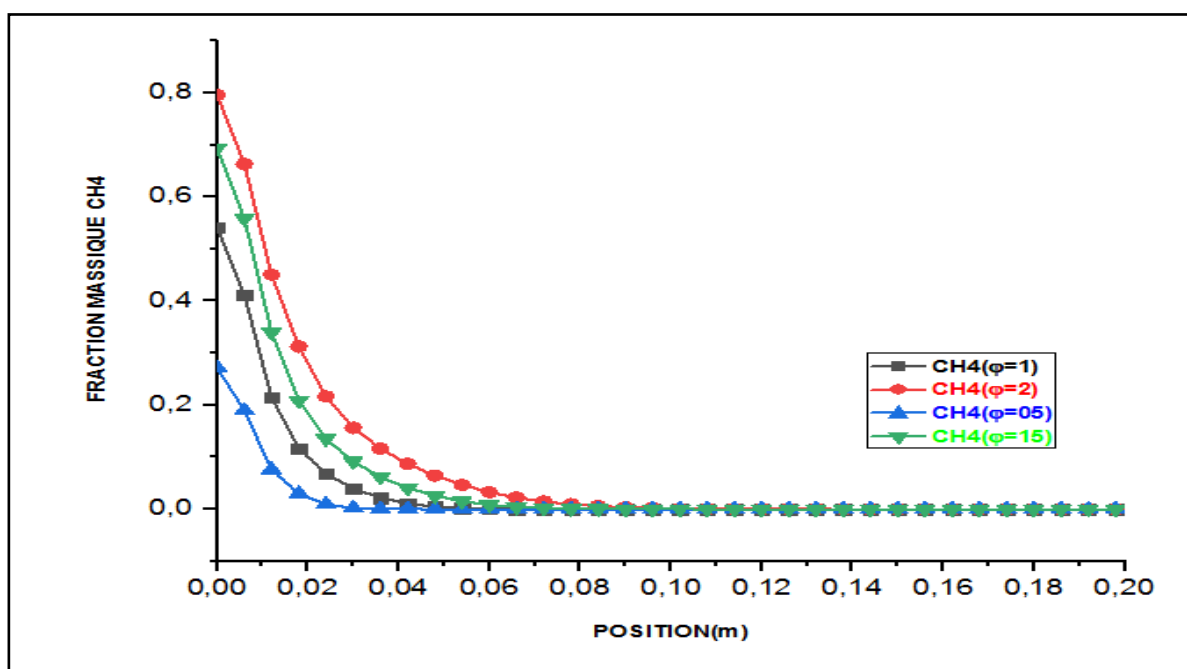


Figure IV.15 : Évolution de la fraction massique de  $\text{CH}_4$  en fonction de la position

– Température 1200 K

## RESULTATS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### Commentaire sur diagramme :

À **1200 K**, la dégradation du méthane ( $\text{CH}_4$ ) devient extrêmement rapide, signe que la **cinétique chimique est très favorisée par la température élevée**.

- $\text{CH}_4$  ( $\phi = 2$ ) – courbe rouge : C'est la plus élevée en concentration initiale, mais elle chute de façon continue sur une plus longue distance, montrant que **l'excès de combustible prolonge les réactions**.
- $\text{CH}_4$  ( $\phi = 1$  et  $1.5$ ) – courbes noire et verte : La consommation est rapide et complète sur une courte distance ( $\sim 0.05$  m), ce qui indique une **combustion quasi-complète et efficace**, bien adaptée à la réduction des  $\text{NO}_x$  dans cette zone.
- $\text{CH}_4$  ( $\phi = 0.5$ ) – courbe bleue : La quantité initiale est faible, et la fraction massique chute très rapidement, indiquant une **combustion immédiate**, mais qui pourrait être insuffisante pour générer un effet réducteur significatif sur les  $\text{NO}_x$ .

### Analyse :

- À cette température, **toute richesse** entraîne une combustion très efficace du  $\text{CH}_4$ .
- Cependant, les richesses **trop faibles** manquent de  $\text{CH}_4$  pour jouer pleinement leur rôle dans la **réduction des  $\text{NO}_x$** , tandis que les richesses **trop élevées** risquent de générer des sous-produits non désirés ( $\text{CO}$ , hydrocarbures imbrûlés).

La température de 1200 K offre donc **une fenêtre thermodynamique idéale** pour le procédé de reburning, à condition d'ajuster la richesse avec précision pour **équilibrer efficacité et sécurité environnementale**.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.6.2 Comparaison synthétique :

Température (K)	Réactivité du CH <sub>4</sub>	Efficacité du reburning	Risque principal
300K	Bonne	Bonne	Combustion incomplète
600K	Tres bonne	Tres bonne	Réaction lente
900K	Élevée	Bonne	Réglage de richesse nécessaire
1200K	Très élevée	Excellente	Risque de surplus de CH <sub>4</sub> / sous-produits

Tableau IV.2 : comparaison sur l'évolution du CH<sub>4</sub> en fonction température

### IV.6.3 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de la fraction massique du méthane (CH<sub>4</sub>) injecté dans un mélange réactif contenant de l'oxygène et des oxydes d'azote (NO), dans le cadre du procédé de reburning.

Les courbes obtenues à différents temps (temps initial, 500 et 600 itérations) permettent de suivre la dynamique du CH<sub>4</sub> au sein du domaine.

- À  $t = 0$  s, la fraction massique de CH<sub>4</sub> est nulle dans tout le domaine, ce qui correspond à l'état initial avant injection.
- Après **500 itérations**, on observe une concentration localisée de CH<sub>4</sub> à l'entrée du domaine, signe de son introduction dans le réacteur.
- À **600 itérations**, la concentration maximale augmente, atteignant 0.41, mais reste concentrée dans la zone d'injection, ce qui reflète une consommation rapide ou un mélange lent.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

Ces résultats montrent que le méthane commence à réagir rapidement dès son introduction dans le domaine, jouant son rôle de **réducteur** vis-à-vis des NO. Cela confirme que le **reburning** est un processus dynamique, où le méthane agit rapidement pour réduire les oxydes d'azote dans les zones riches en combustible.

En résumé, l'évolution temporelle de la fraction massique de CH<sub>4</sub> met en évidence le **début du mécanisme de réduction des NO<sub>x</sub>** dans la zone de reburning, ouvrant la voie à une analyse plus approfondie de l'efficacité du procédé.

### IV-7 Étude de l'évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position pour différentes températures de reburning :

#### IV.7.1 Introduction :

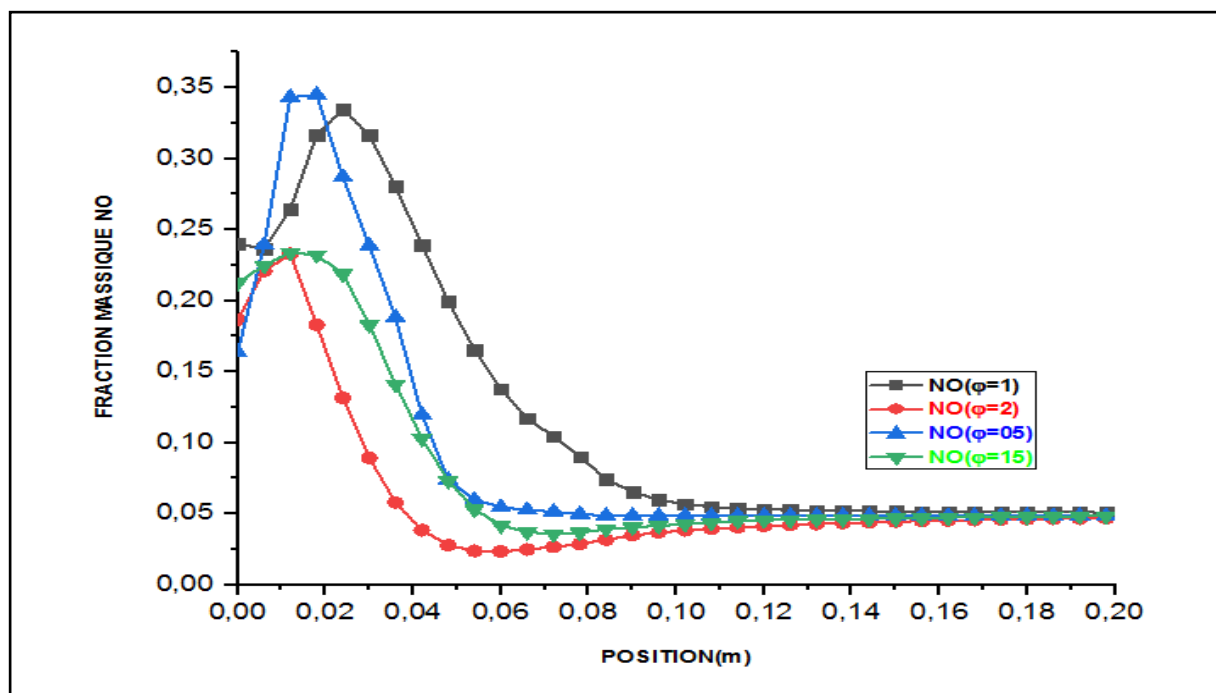
Le procédé de **reburning** vise à réduire les émissions de NO en injectant un combustible réducteur comme le méthane (CH<sub>4</sub>) dans une zone à température contrôlée. Ce chapitre présente l'évolution de la **fraction massique de NO** en fonction de la température, afin d'évaluer l'efficacité du procédé à **300 K, 600 K, 900 K et 1200 K**. L'objectif est de déterminer à quelle température la réduction du NO est la plus efficace.

Les figures suivantes illustrent la variation de la fraction massique de NO selon la température, pour plusieurs rapports de richesse en méthane.

Les figures montrent l'évolution de la concentration en NO en fonction de la températures pour différentes richesses

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- **Temperature 300K:**



**Figure IV.16 :** Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 300 K pour différentes richesses

### Interprétation de la courbe :

À 300 K, on observe que la formation de NO varie selon la richesse :

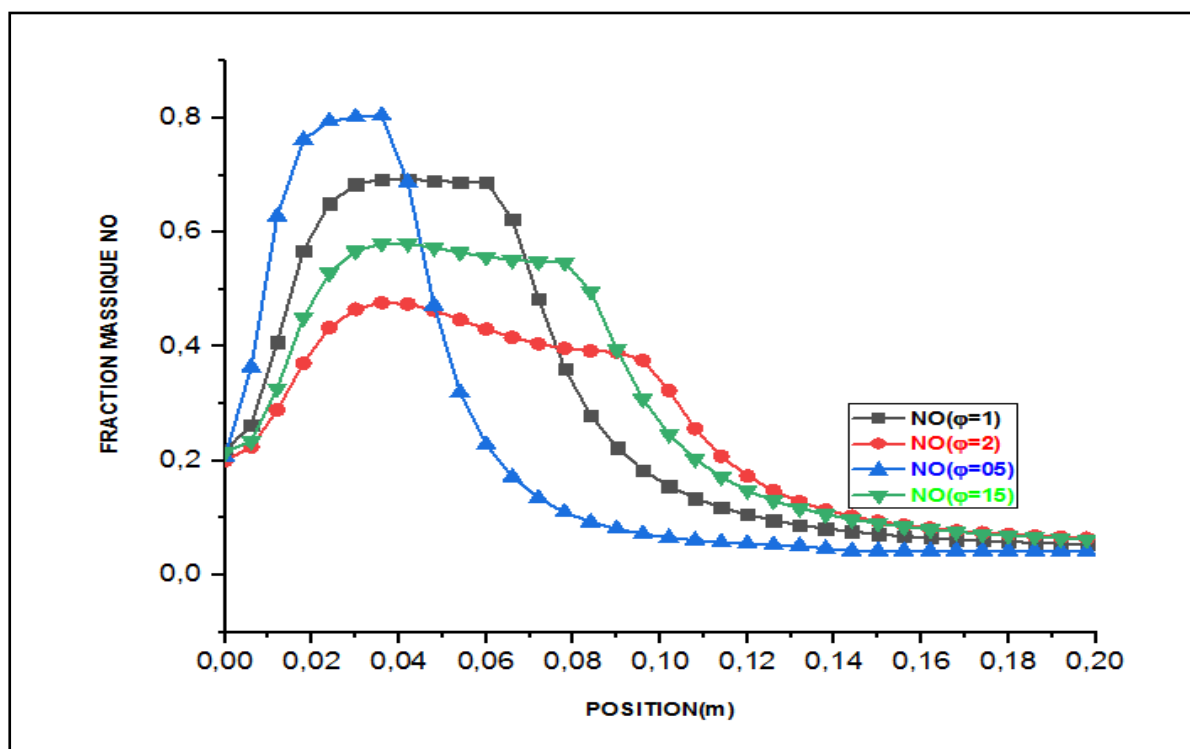
- **Richesse 0.5 (bleu) :** la formation de NO est plus lente, mais atteint un maximum plus élevé et plus éloigné en position. Cela peut s'expliquer par un excès d'air qui ralentit la combustion mais favorise l'oxydation de l'azote.
- **Richesses 1 et 2 (noir et rouge) :** les pics de NO apparaissent plus tôt. Cela indique une combustion plus rapide à proximité de l'injection, avec un pic de température favorisant la formation de NO thermique.
- **Richesse 1.5 (vert) :** une richesse plus élevée (mélange plus riche en  $\text{CH}_4$ ) donne un pic élevé de NO, mais légèrement en retrait en position par rapport à richesse 2. Cela

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

pourrait être lié à un déficit local en oxygène qui limite partiellement la formation de NO.

Globalement, la production de NO dépend fortement de la richesse et de la position de la zone de combustion. La formation atteint un maximum dans la zone de haute température avant de chuter brusquement.

- **Temperature 600K:**



**Figure IV.17 :** Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 600 K pour différentes richesses

### Interprétation de la courbe :

À 600 K, la production de NO est globalement réduite par rapport à 900 K ou 1200 K (températures plus propices à la formation thermique du NO).

Voici les observations spécifiques :

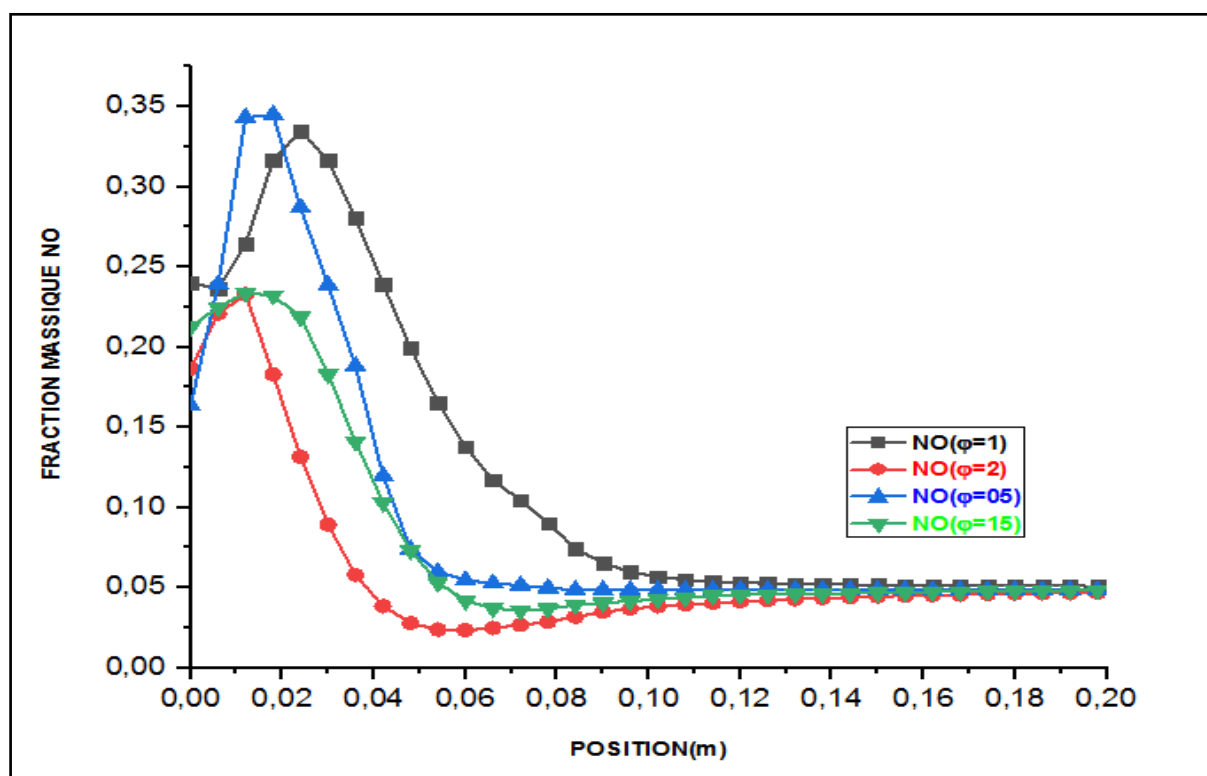
- **Richesse 0.5 (bleu) :** malgré la température modérée, cette richesse donne un pic de NO légèrement plus élevé et plus avancé. Cela est dû à un excès d'oxygène qui favorise l'oxydation de l'azote même à température modérée.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- **Richesse 1 (noir)** : le pic est modéré, atteignant environ 0.7. La formation est concentrée sur une petite zone, puis diminue rapidement.
- **Richesse 1.5 (vert) et 2 (rouge)** : ces courbes montrent une production de NO un peu plus faible, ce qui est cohérent avec un mélange plus riche en  $\text{CH}_4$  et donc plus pauvre en oxygène, limitant ainsi la formation de NO.

à 600 K, la formation de NO reste relativement faible, avec un impact fort de la richesse en oxygène. L'excès d'air (richesse 0.5) favorise la formation de NO même à basse température, tandis qu'un excès de combustible (richesse 1.5 ou 2) limite cette formation.

- **Temperature 900K:**



**Figure IV.18** : Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 900 K pour différentes richesses

### Interprétation de la courbe :

À 900K, la formation de NO devient plus significative car cette température est favorable à la **formation thermique de NO** (mécanisme de Zeldovich).

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- **Richesse 0.5 (bleu)** : le pic principal est décalé vers une position plus avancée ( $\sim 0.5$ ) avec une valeur atteignant **0.33**. Ce comportement indique un excès d'oxygène et une température suffisamment élevée pour que le NO se forme même plus loin du point d'injection initial. Un second pic plus faible apparaît en fin de domaine.
- **Richesse 1 (noir)** : le NO atteint un maximum rapide et élevé dès le début ( $\sim 0.35$ ), puis décroît fortement. Cela montre une combustion équilibrée favorisant la formation de NO dans les premières zones de réaction.
- **Richesse 2 (rouge) et 1.5 (vert)** : les pics sont plus faibles ( $\sim 0.2$ ), traduisant une limitation en oxygène qui freine la formation de NO malgré la température élevée.

À **900 K**, l'impact de la richesse est clair :

- **Richesse faible (0.5)** : NO formé plus en aval, de manière plus continue, en raison de l'oxygène en excès.
- **Richesse stœchiométrique (1)** : NO formé rapidement et intensément.
- **Richesses élevées (1.5 et 2)** : formation limitée de NO, bénéfique en termes de réduction des émissions, mais moins efficace en combustion complète.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- Temperature 1200K:

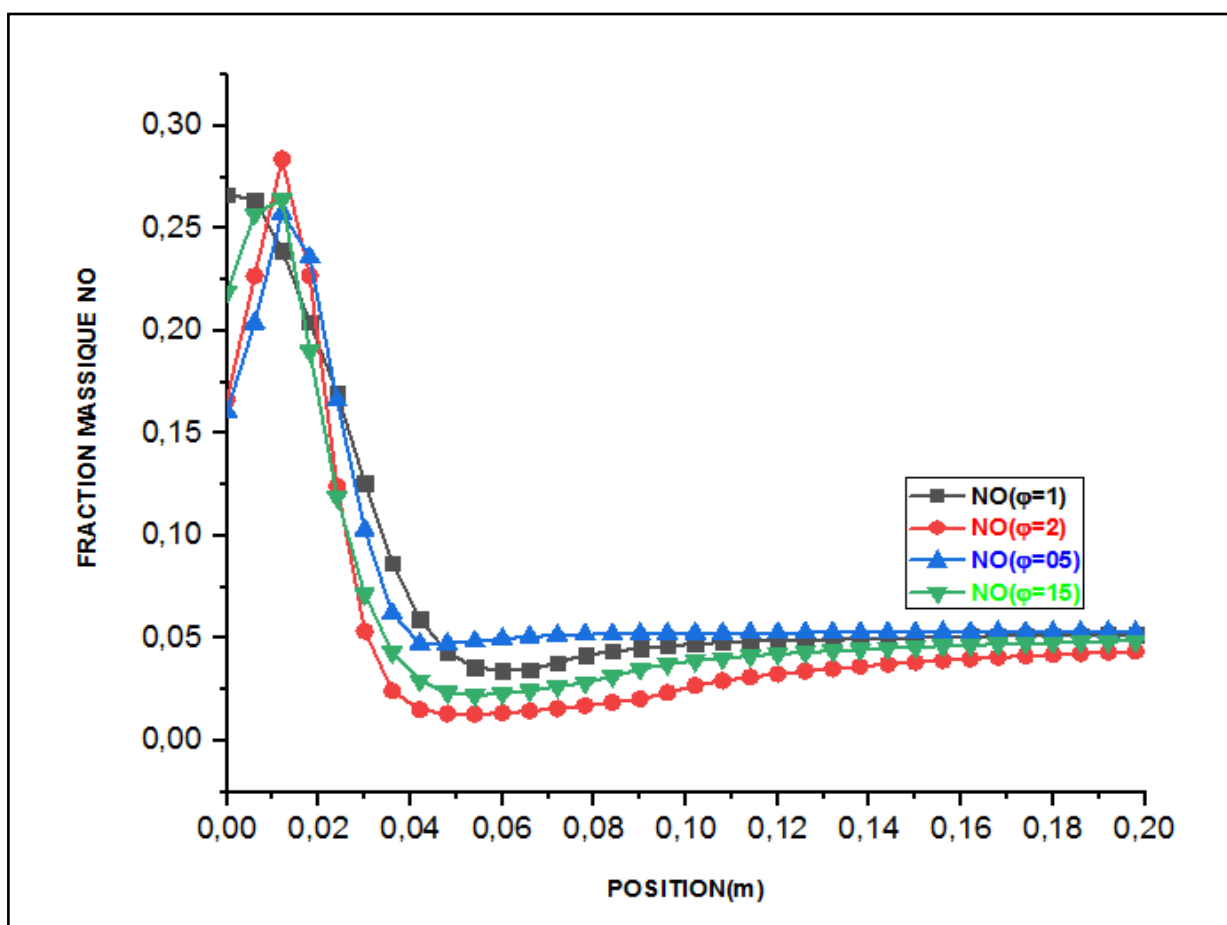


Figure IV.19: Évolution de la fraction massique de NO en fonction de la position à 1200K pour différentes richesses

### Interprétation de la courbe :

À une température de **1200 K**, on remarque une **réduction significative** de la concentration de NO comparée aux températures plus basses.

- La **fraction massique de NO diminue fortement** avec l'augmentation de la richesse en combustible ( $\text{CH}_4$ ).
- Pour les faibles richesses (0.5 et 1), on observe un **pic initial de formation de NO** dû à la forte disponibilité en oxygène et à la température élevée, favorisant la formation thermique de NO.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- Lorsque la richesse augmente (1.5 et 2), le **méthane en excès agit comme réducteur**, ce qui **limite la formation de NO** voire le **réduit** dans la zone post-flamme.
- À partir d'une certaine position, la concentration en NO se **stabilise à une valeur très faible** pour toutes les courbes.

Cette courbe montre que le **procédé de reburning est particulièrement efficace à haute température**, car il permet une **réduction nette des émissions de NO**, surtout pour les richesses élevées en méthane.

**IV.7.2 Tableau comparatif de l'évolution de la fraction massique de NO selon la température :**

Température	Formation de NO	Effet de la richesse faible ( $\phi = 0.5, 1$ )	Effet de la richesse riche ( $\phi = 1.5, 2$ )	Efficacité de reburning
300K	Très faible	Négligeable	Très faible	Inactif
600K	Faible	Formation visible, mais modérée	Reduction observable	Faible
900K	Très élevées	Formation maximale de NO	Forte réduction de NO	Moyenne à bonne
1200K	Moyenne à faible	Formation présente, mais rapidement réduite	Reduction très efficace	Très efficace

**Tableaux IV.3:** Comparaison de l'évolution de la fraction massique de NO selon la température

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.7.3 Calcul Taux de réduction :

$$\text{Tau}=1- Q_{\text{sortie}} / Q_{\text{entre}}(\text{air}+\text{fuel})$$

Température (k)	Richesse 0.5	Richesse 1	Richesse 1.5	Richesse 2
300K	97.4%	97.3%	95.80%	95%
600K	96.97%	96.56%	96.51%	96.41%
900K	96.06%	95.16%	96.07%	95.98%
1200K	95.58%	95.86%	95.73%	95.55%

**Tableaux IV.4:** Taux de réduction NO en fonction richesse Our déférentes richesse

### IV.7.4 Conclusion :

En résumé, le procédé de reburning montre une efficacité croissante avec l'augmentation de la température et de la richesse en combustible. À haute température et pour des mélanges riches, la réduction du NO est très significative, confirmant l'intérêt de cette technique pour le contrôle des émissions de NOx dans les installations industrielles.

### IV.8Évolution de la Fraction Massique de NO en Fonction de la Position pour Différentes Vitesses d'Injection de CH<sub>4</sub> à 300 K :

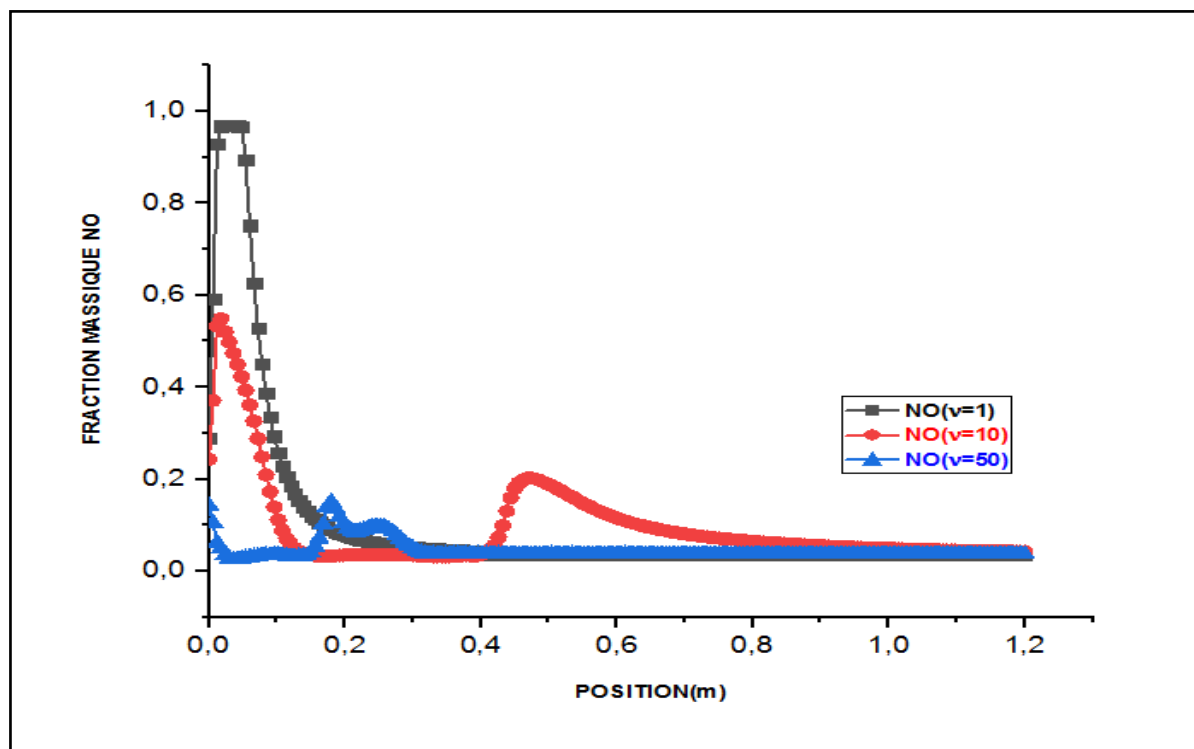
#### IV.8.1 Introduction :

La figure suivante montre l'évolution de la fraction massique du monoxyde d'azote (NO) le long de la chambre de réaction pour trois vitesses d'injection de CH<sub>4</sub> distinctes : 1, 10 et 50 (même unité).

Comparer ces profils permet d'évaluer comment la dynamique d'injection du carburant influence l'efficacité du procédé de reburning : une vitesse plus élevée peut accroître la turbulence et favoriser le mélange, mais elle modifie aussi le temps de séjour des réactifs, ce qui influe directement sur la conversion du NO en produits inoffensifs.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

### IV.8.2 Influence de trois vitesses d'injection du méthane ( $v = 1, 10$ et $50$ ) sur la réduction du NO à 300 K :



**Figure IV.20:** Fraction massique de NO en fonction de la position pour  $v=1, v=10$  et  $v=50$  ;  
 $T = 300$  K

#### Interprétation de la courbe :

On observe que la **fraction massique de NO diminue globalement avec la distance**, quelle que soit la vitesse. Cependant, **l'efficacité de la réduction du NO varie selon la vitesse d'injection du  $CH_4$**  :

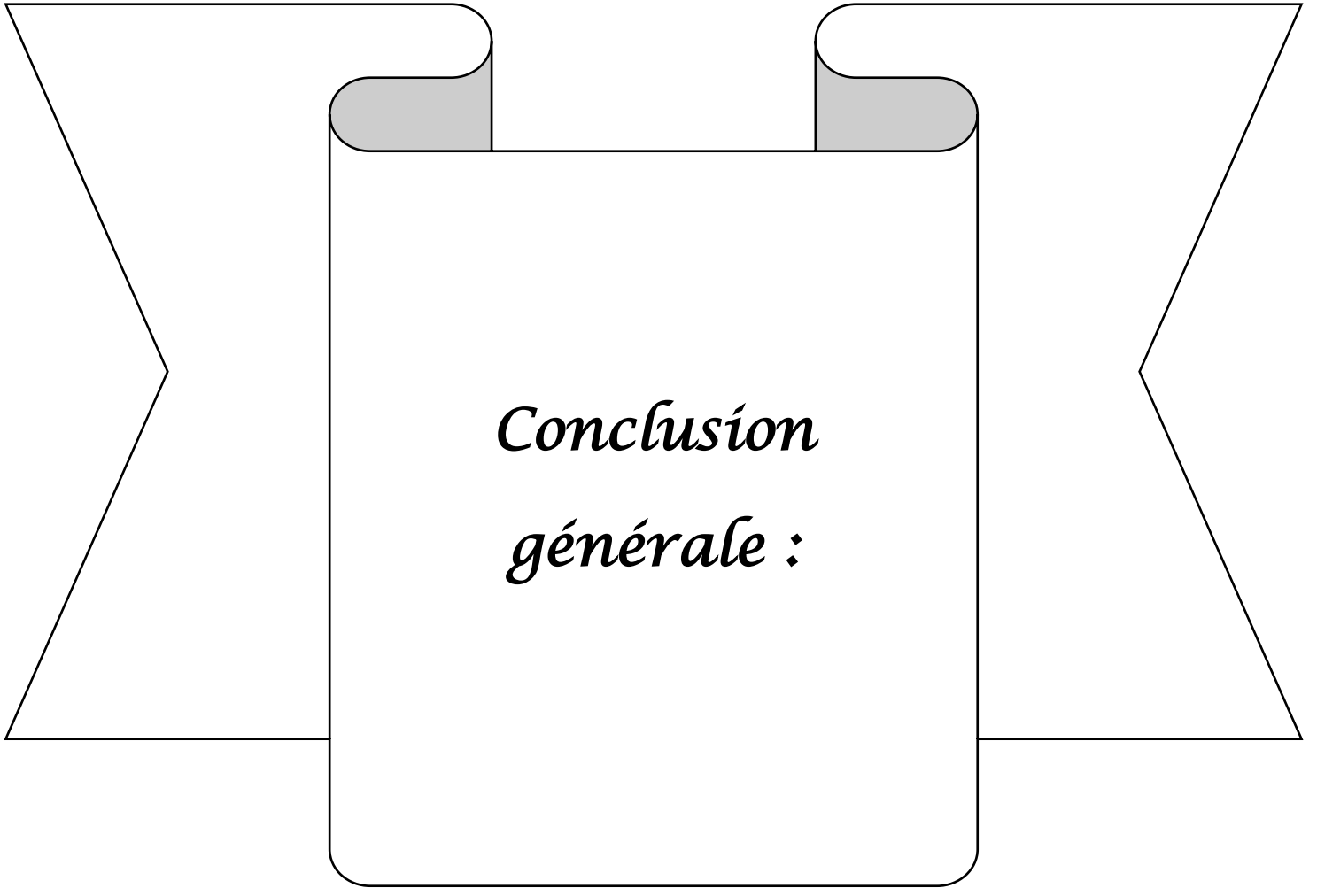
- **À faible vitesse ( $v = 1$ )** : la diminution de la concentration en NO est progressive et modérée. Cela s'explique par un **temps de séjour plus long**, qui favorise la réaction de réduction, mais le **mélange est moins turbulent**, ce qui limite le contact entre  $CH_4$  et NO.
- **À vitesse moyenne ( $v = 10$ )** : la réduction de NO est plus marquée. Le compromis entre **mélange turbulent** et **temps de séjour suffisant** rend la combustion partielle plus efficace, ce qui optimise la conversion du NO.

## RESULTAS DE LA SIMULATION & INTERPRETATIONS.

- **À haute vitesse ( $v = 50$ )** : la réduction est beaucoup moins efficace. Le NO reste plus concentré tout au long de la zone, car la **vitesse élevée réduit le temps de séjour** et **entraîne un mauvais couplage entre le combustible et les espèces oxydantes**, ce qui inhibe la réaction de réduction.

### IV.8.3 Conclusion :

La **vitesse d'injection influence fortement la performance du reburning**. Une vitesse intermédiaire (ici  $v = 10$ ) semble offrir le meilleur équilibre entre mélange efficace et temps de réaction suffisant pour réduire les NOx.



*Conclusion  
générale :*

### Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans les processus de formation et de consommation des polluants tels que les oxydes d'azote (NOx).

Ce travail a d'abord consisté en une étude bibliographique sur les mécanismes chimiques de formation et de réduction des NOx ainsi que leurs impacts sur la santé et sur l'environnement on constate que finalement peu d'études ont été menées à haute température dans des milieux réactifs riches en espèces NO, CHi, NHi, espèces qui jouent un rôle prépondérant dans les principaux procédés de réduction des NOx...

D'une autre partie nous allons présenter les oxydes d'azote et leurs mécanismes de formation et de consommation ainsi que leurs effets sur l'environnement et la santé et de la connaissance de la chimie des composés azotés à haute température est indispensable non seulement pour prédire la quantité de NOx émise lors des procédés de combustion mais aussi pour concevoir des méthodes de réduction des NOx plus efficaces. L'étude que nous avons effectuée apporte une contribution intéressante sur la phénoménologie des mécanismes de réduction des NOx, essentiellement par la technique de reburning simulée numériquement à l'aide du code PSR. Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus aux résultats expérimentaux. Dans un second temps, nous avons procédé à la simulation de la combustion d'un mélange air kérosène et, finalement, nous avons étudié la réduction des oxydes d'azote dans un foyer secondaire par le gaz naturel.

A l'issue de cette étude approfondie, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- La confrontation des résultats expérimentaux antérieurs avec les résultats numériques illustre la grande précision du code de calcul PSR [07] avec le mécanisme réactionnel approprié (cité en annexe).
- La technique de reburning est efficace pour la réduction des oxydes d'azote. Elle permet d'atteindre des taux de réduction élevés, allant jusqu'à 75 % dans les émissions du kérosène, qui est un carburant largement utilisé dans le domaine de la propulsion aéronautique.
- Les conditions opératoires telles que la température, la richesse et le temps de séjour ont un impact significatif sur la réduction des oxydes d'azote (Glarborg et al. 1986) [04].

### Conclusion Générale

- La précombustion est un procédé de dénitrification techniquement et économiquement intermédiaire des solutions existantes. Il permet d'atteindre des niveaux de réduction élevés en facilitant aux industriels l'adaptation des systèmes existants aux nouvelles normes sans investissement supplémentaire. Des efforts importants de développement technologique sont à poursuivre afin de démontrer la faisabilité industrielle pour d'autres applications. C'est une voie prometteuse pour réduire significativement les émissions de NOx.

## Références :

- [01] Pauwels, J. F., Marschallek, K., & Gasnot, L. (2007). Analysis of methane/nitric oxide/ammonia/air premixed flames: experiment, modelling, application to the nitrogen oxides reduction process.
- [02] CITEPA (2004, 2005), Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, [www.citepa.org](http://www.citepa.org)
- [03] Cattolica R.J. (1982), « OH radical nonequilibrium in methane-air flat flames ». *Combustion and Flame* 44, 43-59.
- [04] Drake M.C., Blint R.J. (1991), « Calculations of NO<sub>x</sub> formation pathways in propagating laminar, high pressure premixed CH<sub>4</sub>/air flames ». *Combustion Science and Technology*, 75, 261-285
- [05] Narayan S., Rajan S. (1998), « Superequilibrium O concentrations and prompt NO formation in laminar premixed methane-air flames ». *Combustion Science and Technology*, 139, 159-171.
- [06] Fenimore C.P. (1971), « Formation of NO in premixed hydrocarbon flames ». 13<sup>rd</sup> Symposium (International) on Combustion, 373-380.
- [07] Moskaleva L.V., Lin M.C. (2000). « The spin-conserved reaction CH + N<sub>2</sub> → H + NCN: a major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modelling of rate constant ». *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 2393-2401.
- [08] El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J.F., Da Costa I. (2006), « NO Prediction in Natural Gas Flames using GDF-Kin · 3.0 mechanism. NCN and HCN contribution to Prompt-NO Formation ». *Fuel*, 85, 896-909.
- [09] Fenimore C.P., Jones G.W. (1961), « Oxidation of ammonia in flames ». *Journal of Physical Chemistry* 65, 298-303.
- [10] Miller J.A., Bowman C.T. (1989), « Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion ». *Progress in Energy and Combustion Science*, 15, 287-338.
- [11] Puechberty D. (1980), « Contribution à l'étude de la formation des oxydes d'azote à partir d'additif azoté dans une flamme d'hydrocarbure et d'oxygène ». Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen.
- [12] Miller J.A., Bowman C.T. (1989), « Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion ». *Progress in Energy and Combustion Science*, 15, 287-338.
- [13] Wolfrum J. (1972), « Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung ». *Chemie Ingenieur Technik – CIT*, 44, 656-659.
- [14] Malte P.C., Pratt D.T. (1974), « The role of energy-releasing kinetics in NO<sub>x</sub> formation : fuel lean, jet stirred CO-air combustion ». *Combustion Science and Technology*, 9, 221.
- [15] Nishioka M., Nakagawa S., Ishikawa Y., Takeno T. (1994), « NO emission characteristics of methane-air double flame ». *Combustion and Flame*, 98, 127-138.
- [16] Hayhurst A.N., Hutchinson E.M. (1998), « Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure ». *Combustion and Flame*, 114, 274-279.

## Reference

- [17] **Bozzelli J.W., Dean A.M. (1995)**, « O + NNH : A possible new route for NO<sub>x</sub> formation in flames ». *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 1097-1109.
- [18] **ADEME (2003)**, Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, « Rapport d'activité ». 7-8.
- [19] **Van Driel J., Giesen B., Berryman A., Sampat S., Enevoldsen S.S., Jensen-Holm H. (2001)**, « BudelZink définit un nouveau standart pour la réduction de NO<sub>x</sub> dans un atelier d'acide sulfurique ». *Conférence internationale NOXCONF 2001, « La pollution atmosphérique d'origine industrielle »*, Paris.
- [20] **ENERGIE PLUS n°275 du 15 novembre 2001**© ATEE – ENERGIE PLUS - Tous droits Réservés.
- [21] **Lyon R.K. (1975)**, « Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia », U.S. Patent 3, 900, 554.
- [22] **Miller J.A., Bowman C.T. (1989)**, « Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion ». *Progress in Energy and Combustion Science*, 15, 287-338.
- [23] **Arand J.K., Muzio L.J., Sotter J.G. (1980)**, « Urea reduction of NO<sub>x</sub> in combustion effluents ». U.S. Patent 4, 208, 386.
- [24] **Perry R.A. (1988)**, « NO reduction using sublimation of cyanuric acid ». *U.S. Patent 4, 731, 231*.
- [25] **Bowman C.T. (1992)**, « Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions technology driven by regulation ». *24<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, 859-878.
- [26] **Marty E., Martin G.H. (2001)**, « La réduction sélective non catalytique des oxydes d'azote ». *Conférence internationale NOXCONF 2001, « La pollution atmosphérique d'origine industrielle »*, Paris.
- [27] **Zamansky V.M., Maly P.M., Seeker W.R. (1998)**, « Byproducts emissions in reburning and advanced reburning technologies ». *Combustion Science and Technology*, 134, 389-405.
- [28] **Mereb J. B. and Wendt J.O.L.** *Reburning Mechanisms in a Pulverized Coal Combustor*. 23<sup>rd</sup> Symposium (international) on combustion, p 1273. Department of Chemical Engineering, University of Arizona, Tucson. (1990).
- [29] **Smith G. P. (2003)**, « Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO ». *Chemical Physics Letters*, 367, 541-548.
- [30] **Rutar T., Kramlich J. C & Malte P.C.** *N<sub>2</sub>O Emissions Control by Reburning Combustion and Flame*, p 453. Combustion Laboratories, Department of Mechanical Engineering, Box 352600. University of Washington, Seattle, Washington 98195-2600. (1996).
- [31] **Zamansky V., Maly P., Seeker W.R.** *Reburning Promoted by Nitrogen and Sodium Containing Compounds* Submitted for Publication and presentation at the 25<sup>th</sup> Symposium on Combustion Energy & Environmental Research Corporation, 18 Mason, Irvine, CA 92718, USA. (1996).
- [32] **Kilpinen P., Glarborg P. and Hupa M.** *Reburning Chemistry: A Kinetic Modeling Study*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p1477. Department of Chemical Engineering, Abo Akademi University, SF-20520 Turku, Finland. Department of Chemical Engineering, University of Denmark, DK-2800 Lyngby. (1992).



## Reference

[33] Glarborg, P., R. J. Kee, J. F. Grcar and J. A. Miller "PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors," Sandia National Laboratories, SAND86-8209.UC-4 (1992)

[34] Kee, R. J., F. M. Rupley and J. A. Miller "Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics," Sandia National Laboratories, SAND89-8009B.UC706 (1992).

[35] ] Lecomte F, Dagaut P. Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO<sub>2</sub> in a JSR at 1atm\*, Fuel-Elsevier Science, Volume 82, Number 9, June 2003, pp. 1033-1040(8).

## ANNEX

## Annex:

REACTIONS	A	b	E	REACTIONS	A	b	E
1. N2H2+M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0	41. N2O+O=N2+O2	1.00E+14	0.0	28200.0
2. N2H2+H=NNH+H2	5.00E+13	0.0	1000.0	42. HCN+O=CN+OH	1.38E+06	2.1	6121.0
3. NNH+M=N2+H+M	2.00E+14	0.0	20000.0	43. HCN+O=NCO+H	1.40E+04	2.6	4980.0
4. NNH+H=N2+H2	3.70E+13	0.0	3000.0	44. HCN+O=NH+CO	3.50E+03	2.6	4980.0
5. NNH+NO=N2+HNO	5.00E+13	0.0	0.0	45. HCN+OH=CN+H2O	1.50E+13	0.0	10929.0
6. NH3+M=NH2+H+M	1.40E+16	0.0	90600.0	46. HCN+OH=HOCN+H	9.20E+12	0.0	15000.0
7. NH3+H=NH2+H2	7.00E+06	2.4	10171.0	47. HCN+OH=HNCO+H	4.80E+11	0.0	11000.0
8. NH3+O=NH2+OH	2.10E+13	0.0	9000.0	48. HCN+CN=C2N2+H	2.00E+13	0.0	0.0
9. NH3+OH=NH2+H2O	2.04E+06	2.0	566.0	49. CN+O=CO+N	1.02E+13	0.0	0.0
10. NH2+H=NH+H2	6.02E+12	0.0	0.0	50. CN+OH=NCO+H	5.00E+13	0.0	0.0
11. NH2+O=NH+OH	6.90E+11	0.4	-201.0	51. CN+H2=HCN+H	1.81E+14	0.0	7962.0
12. NH2+O=HNO+H	8.94E+14	-0.5	326.0	52. CN+O2=NCO+O	5.60E+12	0.0	0.0
13. NH2+OH=NH+H2O	4.33E+05	1.7	0.0	53. CN+NO2=NCO+NO	3.00E+13	0.0	0.0
14. NH2+N=N2+H+H	7.20E+13	0.0	0.0	54. CN+N2O=NCO+N2	1.00E+13	0.0	0.0
15. NH2+NH=N2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0	55. NCO+M=N+CO+M	3.10E+16	-0.5	48000.0
16. NH2+NO=NNH+OH	8.80E+15	-1.3	0.0	56. NCO+H=NH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
17. NH2+NO=N2+H2O	3.80E+15	-1.3	0.0	57. NCO+O=NO+CO	4.21E+13	0.0	0.0
18. NH+H=N+H2	3.00E+13	0.0	0.0	58. CO+OH=NO+CO+H	1.00E+13	0.0	0.0
19. NH+O=NO+H	2.00E+13	0.0	0.0	59. NCO+H2=HNCO+H	8.60E+12	0.0	9000.0
20. NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.0	0.0	60. NCO+N=N2+CO	2.00E+13	0.0	0.0
21. NH+OH=N+H2O	5.00E+11	0.5	2000.0	61. NCO+NO=N2O+CO	1.00E+13	0.0	-390.0
22. NH+O2=HNO+O	1.00E+13	0.0	12000.0	62. HOCN+H=HNCO+H	1.00E+13	0.0	0.0
23. NH+O2=NO+OH	1.40E+11	0.0	2000.0	63. CNO+H=>HCN+OH	5.00E+13	0.0	12000.0
24. NH+NO=N2O+H	8.00E+13	0.0	14800.0	64. HNCO+H=NH2+CO	2.00E+13	0.0	3000.0
25. NH+N=N2+H	3.00E+13	0.0	0.0	65. C2N2+O=NCO+CN	4.60E+12	0.0	8880.0
26. N+O2=NO+O	6.40E+09	1.0	6280.0	66. +OH=HOCN+CN	1.90E+11	0.0	2900.0
27. N+OH=NO+H	3.21E+13	-0.3	0.0	67. C+N2O=CN+O	1.00E+14	0.0	0.0
28. N+NO=N2+O	3.30E+12	0.3	0.0	68. C+N2O=CN+NO	1.00E+13	0.0	0.0
29. NO+HO2=NO2+OH	1.90E+11	0.0	3400.0	69. CH+NO=HCN+O	1.10E+14	0.0	0.0
30. NO2+M=NO+O+M	5.00E+13	0.0	0.0	70. CH+N2=HCN+N	2.50E+11	0.0	13600.0
31. NO2+H=NO+OH	2.10E+12	0.0	-480.0	71. CH+NH2=HCN+H+H	3.00E+13	0.0	0.0
32. NO2+O=NO+O2	1.10E+16	0.0	66000.0	72. CH+NH=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
33. HNO+M=H+NO+M	3.50E+14	0.0	1500.0	73. CH+N=CN+H	1.30E+13	0.0	0.0
34. HNO+H=H2+NO	1.00E+13	0.0	600.0	74. CH2+NO=>HCNO+H	1.40E+12	0.0	-1100.0
35. HNO+OH=NO+H2O	1.50E+16	0.0	48680.0	75. CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000.0
36. N2O+M=N2+O+M	5.00E+12	0.0	0.0	76. CH2+NH=HCN+H+H	3.00E+13	0.0	0.0
37. N2O+H=N2+OH	3.60E+13	0.0	0.0	77. CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0.0	0.0
38. N2O+O=NO+NO	1.60E+14	0.0	51600.0	78. CH3+N=HCN+H+H	5.00E+13	0.0	0.0
39. N+CO2=NO+CO	7.60E+13	0.0	15200.0	79. CH4+N=NH+CH3	1.00E+13	0.0	24000.0
40. N+HCCO=HCN+CO	1.00E+14	0.0	28200.0				

The detailed chemistry calculation used in this study is an updated version developed from the original model by Kilpinen et al. [16]. (The complete mechanism consists of 79 reactions).