

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**LES TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE
DES OXYDES D'AZOTE - ETUDE DE L'EFFICACITE DE
COMPOSES PROMOTEURS DE NH_i**

**Analyse de flammes prémélangées
méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air :
expérience, modélisation, application
à la réduction des oxydes d'azote**

mars 2007

J.-F. PAUWELS - Laboratoire PC2A, UMR CNRS 8522, UST Lille
K. MARSCHALLEK, L. GASNOT - Laboratoire LCPA, Université d'Artois

Crée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles. Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :

RECORD. Les Technologies de recombustion avancée des oxydes d'azote – Etude de l'efficacité de composés promoteurs de NHi, 2007, 264 p, n°05-0222/4A

Synthèse détaillée

Le programme de recherche « Les Technologies de Recombustion Avancée des Oxydes d'Azote - Etude de l'Efficacité de composés promoteurs de NH_i », associant le REseau COopératif de Recherches sur les Déchets (Record), l'ADEME et l'UMR CNRS 8522 PC2A « PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère », avait pour objectif de mieux appréhender les processus chimiques impliqués dans les technologies de réduction des NO_x .

Les émissions d'oxydes d'azote (NO_x), responsables notamment de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et d'ozone troposphérique, ont un impact sanitaire et environnemental important. Des normes très contraignantes pour limiter ces émissions polluantes sont actuellement en vigueur notamment pour les sources fixes (brûleurs industriels, centrales thermiques, chaudières,...) et pour les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautique,...).

Les NO_x sont essentiellement des sous-produits de combustion. Parmi les procédés de dénitrification, des technologies alternatives de Recombustion Avancée (RA), qui associent des procédés de Recombustion (par le gaz naturel) et de Réduction Sélective Non Catalytique (SNCR) (par des espèces azotées), sont actuellement en cours de validation à l'échelle industrielle.

L'objectif de l'étude a d'abord été d'établir une base de données expérimentales détaillée pour mieux comprendre les processus cinétiques mis en jeu dans les procédés de RA et principalement les interactions entre les espèces $\text{NO}/\text{CH}_i/\text{NH}_i$. Quatre flammes laminaires prémélangées $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NH}_3$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{NO}/\text{NH}_3$ ont été étudiées à basse pression. Les profils de fraction molaire des espèces stables et radicalaires sont mesurés en couplant l'échantillonnage par cône avec un prélèvement par Faisceau Moléculaire associé à une analyse des espèces par Spectrométrie de Masse (FM/SM) ainsi qu'avec la spectroscopie d'absorption InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). La température est mesurée par thermocouple recouvert. Les profils des espèces sont comparés avec ceux prédits par quatre mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature : GDF-Kin[®]3.0_NCN (El Bakali et al., 2006), GRI3.0 (Smith et al., 1999), Glarborg (Glarborg et al., 1998) et Konnov (Konnov et al., 2005b). Les voies réactionnelles responsables de la réduction globale de NO ont été analysées, c'est-à-dire les réactions de recombustion de NO qui font intervenir les espèces de type CH_i (voies majoritaires) et les réactions de la SNCR qui font intervenir les espèces de type NH_i et qui conduisent à la formation de N_2 .

L'étude de la réduction de NO a également été entreprise, dans des conditions se rapprochant du procédé industriel, sur un réacteur semi - pilote constitué d'un brûleur permettant de générer des fumées puis d'une zone régulée en température permettant l'injection de gaz de dénitrification et assimilable à un réacteur piston. Les effluents sont analysés par IRTF en mode recombustion par le méthane. La technique SNCR a seulement été envisagée grâce à trois essais en injectant le NH₃ à différentes températures. Les résultats expérimentaux et les taux de réduction de NO sont également comparés à ceux obtenus par modélisation en utilisant les quatre mécanismes. Dans nos conditions expérimentales, deux processus chimiques peuvent être en compétition: la réduction de NO par recombustion et la formation de NO à partir du mécanisme du NO-précoce. L'importance relative des deux processus est étroitement liée au temps de séjour, à la température de la zone de recombustion et à la richesse locale liée à la quantité de méthane injecté.

Mots-clés : recombustion avancée, dénitrification, flammes, modélisation cinétique, mécanismes chimiques, faisceau moléculaire/spectrométrie de masse, spectroscopie d'absorption infra rouge à transformée de Fourier, méthane, ammoniac, monoxyde d'azote.

The research program entitled "Technologies of Advanced Reburning of NO_x - study of the Effectiveness of NH_i promoters", associates the REseau COopératif de Recherches sur les Déchets (Record), the ADEME and the Laboratory PC2A « PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère » UMR CNRS 8522. The main goal of the study is to better apprehend the chemical processes implied in NO_x reduction technologies.

The nitrogen oxide (NO_x) emissions which have medical and environmental impacts, are directly involved in several photochemical pollutions as acid rain formation and tropospheric ozone production. Very restricting regulations tend to limit the emissions of such kind of pollutant, in particular for the fixed sources (industrial burners, power stations, boilers...) and for the mobile sources (automobile engines, aeronautic,...).

The NO_x are primarily products of combustion. Among the different processes dedicated to the smoke treatment, an alternative technology consists in NO_x Advanced Reburning (AR) which combine Reburning (by natural gas) with Selective Not Catalytic Reduction (by nitrogenous species).

The aim of the study was first to establish a detailed experimental data base for a better understanding of the kinetic processes involved in the AR technology, and mainly the interactions which occur between the NO/CH_i/NH_i species. Thus, four premixed laminar flames CH₄/O₂/N₂, CH₄/O₂/N₂/NO, CH₄/O₂/N₂/NH₃ and CH₄/O₂/N₂/NO/NH₃ were studied in low pressure conditions. The mole fraction profiles of each species present in the flames were measured by coupling Molecular Beam with Mass Spectrometry (MB/MS), and by using the Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy. The temperature profiles were measured by using a Pt/Rh covered thermocouple. The analysis of the experimental results is complemented by calculations with detailed chemical schemes which are regarded as reference mechanisms. The reactional pathways responsible for the total reduction of NO were analyzed. So the reburning reactions between NO and CH_i species consist in the main chemical scheme to reduce NO to N₂. The reactions with NH_i species involved in the SNCR mechanism contribute to a lower part to the global NO reduction process.

In order to be closer to the industrial operating conditions, a study of NO Reburning by methane was also carried out with a specific reactor. This reactor firstly consists in an atmospheric Mc Kenna burner which allows generating smoke with well known properties. Above the burner, a temperature regulated zone controlled consists in an injector for the reactive species (methane and ammonia) and a reactor for the reduction process. Because of the reactor properties, it can be assimilated to a piston reactor. The gaseous effluents are analyzed by the same IRTF experimental set up as the one used for the flame structure studies. The SNCR technique was considered by only three tests by injecting NH_3 at different temperatures in the 800 K – 1000 K range. The experimental results and the NO reduction ratios are also compared with the ones obtained with calculations by using the four mechanisms. Under our experimental conditions, two chemical processes can be in competition: the NO reduction by reburning and the formation of NO by the Prompt NO mechanism. The relative importance of the two processes is closely related on the residence time, the temperature of the reburning zone and the local quantity of injected methane.

Key words: advanced (gas) reburning, flames, kinetic, detailed chemical mechanisms, molecular beam / mass spectrometry (MB/MS), Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR), methane, ammonia, nitrogen oxides.