



HAL
open science

**TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE
DES OXYDES D'AZOTE : ETUDES
EXPERIMENTALE ET CINETIQUE SUR PILOTE
SEMI-INDUSTRIEL**

Duy Quang Dao

► **To cite this version:**

Duy Quang Dao. TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE DES OXYDES D'AZOTE : ETUDES EXPERIMENTALE ET CINETIQUE SUR PILOTE SEMI-INDUSTRIEL. Chimie analytique. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2010. Français. NNT : . tel-00650087

HAL Id: tel-00650087

<https://theses.hal.science/tel-00650087>

Submitted on 9 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Discipline : Optique et Lasers – Physico-chimie – Atmosphère

Par

DAO Duy Quang

TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE DES OXYDES D'AZOTE : ETUDES EXPERIMENTALE ET CINETIQUE SUR PILOTE SEMI-INDUSTRIEL

Soutenance prévue le 6 Janvier 2010 devant la Commission d'Examen :

Rapporteurs :	J. VANDOOREN	Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique
	S. SALVADOR	Professeur, ENSTIMAC, Albi
Examineurs :	P. GRANGER	Professeur, Université de Lille 1
	T. ROGAUME	Maître de Conférences, ENSMA, Poitiers
	M. MONTERO	Ingénieur de Recherche, GDF-SUEZ, St Denis la Plaine
	B. COUFFIGNAL	Ingénieur de Recherche, RECORD, Villeurbanne
Directeurs de thèse :	L. GASNOT	Maître de Conférences, Université d'Artois
	J.F. PAUWELS	Professeur, Université de Lille 1

A mes parents et ma famille

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le résultat de mes travaux de recherche réalisés au sein du laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), Unité Mixte de Recherche CNRS 8522, à l'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, de Villeneuve d'Ascq. Ce travail est cofinancé par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et la Région Nord Pas-de-Calais.

Je remercie vivement Mr. Jean-François Pauwels, mon codirecteur de thèse et directeur du laboratoire PC2A pour m'avoir accueilli dans le laboratoire ainsi que pour son encadrement et ses nombreux conseils rédactionnels. Je tiens également à remercier chaleureusement Mr. Laurent Gasnot, mon directeur de thèse, pour l'encadrement de ce travail, ses compétences, son amitié et sa disponibilité.

Je voudrais remercier Mr. Sébastien Caillat et ses collègues au Département Energétique Industrielle de l'Ecole des Mines de Douai pour m'avoir beaucoup aidé lors de la modélisation des écoulements à l'aide du code de calcul Fluent.

J'exprime ma reconnaissance à Mr. Jean-Jacques Ledée, Ingénieur de Recherche du laboratoire, qui a consacré du temps aux réparations du système de régulation en température du réacteur. Je remercie Mme. Coralie Schoemaeker pour sa constante disponibilité et ses conseils d'utilisation des contrôleurs de débit Drycals. Je tiens également à remercier Mr. Marc Ribaucour pour son aide et sa disponibilité lors de la phase de modélisation de cinétique chimique.

Je remercie aussi Mme. Katarzyna Marschallek qui a passé énormément de temps lors de ses travaux de thèse à mettre en œuvre le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mme. Solène de Ferrières qui m'a fait partager son expérience sur les techniques de calibrage des mesures par IRTF et pour son aide chaleureuse dès mon premier jour passé au laboratoire.

Je remercie Mme. Valérie Vilain, secrétaire du laboratoire PC2A, pour son aide précieuse et sa facilité à gérer tous les problèmes administratifs.

Remerciements

Mes remerciements vont également à Mr. Rodolphe Minetti, Mr. Vicent Carré, Mme. Pascale Desgroux, Mr. Xavier Mercier, Mme. Lamoureux Nathalie, Mr. Sébastien Canneaux, Mme. Fittschen Christa, Mr. Hanoune Benjamin, Mr. El Bakali Abderrahman, Mr. Louis Florent et tous les doctorants du PC2A : Romain, Jérôme, Moïse, Gautier, Alessandro, Maxime, Carole, Yathis, Sylvia et Florent pour leur amitié et pour tous les bons moments passés au laboratoire.

Je souhaite remercier Mr. Le Cong Tanh, mon « grand » ami qui a réalisé sa thèse au laboratoire ICARE d'Orléans, et qui m'a donné la passion de la recherche dans le domaine de la combustion. Je remercie aussi tous mes amis Vietnamiens : Gia-Thao, Nam-Van, Anh-Tuan, Phuong-Uyen, Dinh-Tuan, Vân, Luan, Linh, Phuong, Trang, Hinh, Yen, ... pour les encouragements et pour tous les moments excellents lors de mon séjour en France.

En fin, pour leur soutien sans faille, inconditionnel et permanent, je remercie de tout mon cœur mes parents, ma grand-mère et les membres de ma famille.

Béthune, Octobre 2009.

DAO Duy Quang

TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE DES OXYDES D'AZOTE: ETUDES
EXPERIMENTALE ET CINETIQUE SUR PILOTE SEMI-INDUSTRIEL

Les oxydes d'azote (NO_x) sont responsables de la plupart des problèmes liés à l'environnement tels que le processus de formation de l'ozone troposphérique et le phénomène des pluies acides. Parmi les procédés de dénitrification mis en place par les industriels, les technologies de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC), qui utilisent respectivement des hydrocarbures et des composés azotés (*l'ammoniac, l'urée, ou l'acide cyanurique*) comme agents réducteurs, présentent des avantages très attractifs. Ces techniques sont performantes, relativement simples à mettre en œuvre, et ne nécessitent qu'un faible coût d'investissement.

L'objectif de ce travail consiste à étudier les influences des principaux paramètres de fonctionnement d'une installation sur la performance de réduction de NO des procédés de Recombustion et de RSNC en utilisant respectivement le méthane (CH_4) et l'ammoniac (NH_3) comme agent réducteur. Les études paramétriques de réduction de NO ont été réalisées sur un réacteur de type piston à l'échelle du laboratoire. Les effluents gazeux sont analysés par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les principaux paramètres de fonctionnement tels que la température des fumées, le temps de passage, la concentration initiale en NO dans les fumées et la quantité d'agent réducteur injecté ont été analysés.

Le procédé de Recombustion par le méthane est une approche très efficace. Dans nos conditions expérimentales un taux de réduction maximal de NO proche de 90% a été obtenu. La performance du procédé est étroitement liée à la valeur des principaux paramètres de fonctionnement utilisés comme : la température de fumées, le facteur de richesse de la zone de Recombustion, le temps de passage moyen et la concentration initiale en NO. Selon les conditions expérimentales, une compétition entre deux processus chimiques peut se produire : la réduction de NO par Recombustion et la formation de NO via le mécanisme du NO-précoce. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés à ceux issus de la modélisation par le code de calcul SENKIN-CHEMKIN II en utilisant quatre mécanismes de référence : **GDF-Kin@3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*).

En utilisant l'ammoniac NH_3 comme agent réducteur, un taux de réduction proche de 80% a été obtenu dans nos conditions optimales pour le procédé RSNC. L'étude de l'influence des paramètres de fonctionnement a montré que sous certaines conditions opératoires, une compétition entre le processus de formation de NO par l'oxydation de NH_3 et la réduction de NO par RSNC pouvait se produire. Plusieurs composés chimiques tels que CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO et H_2 ont été évalués comme additifs au procédé RSNC. L'utilisation de ces additifs conduit à un décalage de l'ordre de 100 K de la fenêtre optimale de température pour le procédé de réduction. D'autre part, l'addition de ces composés permet également d'améliorer très sensiblement le taux de réduction de NO pour les températures de fumées les plus basses. Le mécanisme cinétique détaillé de *Coda Zabetta et Hupa (2008)* a été modifié et optimisé par rapport à nos conditions expérimentales. Il permet de prédire correctement l'effet des additifs étudiés sur la performance du procédé RSNC. Une analyse cinétique permet également d'expliquer l'effet de ces additifs sur la réduction de NO par l'ammoniac.

Mots-clés : Recombustion Avancée, Recombustion, Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC), Oxydes d'azote (NO_x), Additifs, Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Modélisation cinétique.

NITRIC OXYDES ADVANCED GAS REBURNING TECHNOLOGIES: EXPERIMENTAL AND KINETIC STUDIES ON SEMI-INDUSTRIAL REACTOR

Nitric oxides (NO_x) play an important role in main of actual environmental problems such as tropospheric ozone formation and acid rain. Among the NO_x reduction industrial processes, the Reburning and Selective Non Catalytic Reduction (SNCR) processes, that use respectively hydrocarbons and nitrogen – containing compounds (ammonia, urea or cyanuric acid) as reducing agent, have been showed to be very effective with simple installation and low investments costs.

The objectives of this study is to evaluate the influence of main working parameters on the NO reduction efficiency of Reburning and SNCR processes by using respectively methane (CH₄) and ammonia (NH₃) as reducing agent. The parametric studies of NO reduction were performed in a lab-scale plug flow reactor. The gaseous effluents were analyzed by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The effect of the main operating parameters such as the flue gas temperature, the residence time, the NO initial concentration and the reducing agent amount were systematically evaluated for the Reburning and SNCR NO reduction modes.

As a result, the methane gas Reburning shows to be a very effective NO reduction technique in our experimental conditions with a very high NO reduction efficiency up to 90%. The reduction performance of the Reburning approach increases as a function of the main working parameters such as: the flue gas temperature, equivalence ratio of reburn zone, average residence time and initial NO concentration. According to the experimental conditions, a competition between two chemical processes can occur: NO reduction Reburning and NO formation via prompt-NO mechanism. The experimental results are compared with the modeling ones obtained with the SENKIN-CHEMKIN II calculation code by using four detailed kinetic mechanisms: **GDF-Kin@3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*).

By using ammonia NH₃ as reducing agent, a maximal NO reduction efficiency up to 80% is obtained in the optimal conditions of SNCR process. The study of the effects of the main working parameters has shown that a kinetic competition between the NO formation by NH₃ oxidation and the NO reduction via SNCR process may occur. Several chemical compounds such as CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, CO and H₂ have been evaluated as additives to SNCR process. As a result, these additives lead to a downwards shift of about 100 K of the optimum temperature window for the reduction process. Moreover, the addition of these compounds improves very sensitively the NO reduction performance for the lower temperatures conditions. The detailed kinetic of *Coda Zabetta and Hupa (2008)* has been evaluated and optimized to reproduce the experimental results in our working conditions. A good agreement between the experimental results and the modeling ones is obtained. A kinetic analysis explains the effects of additives on the NO reduction process by using ammonia.

Key-words: *Advanced Reburning, Reburning, Selective Non Catalytic Reduction (SNCR), Nitric oxides (NO_x), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Kinetic modeling.*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre 1: LES OXYDES D'AZOTE, GENERALITES, MECANISMES DE FORMATION ET TECHNIQUES DE REDUCTION 4

1 SOURCES DE PRODUCTION DES NO_x, IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX, ET REGLEMENTATION 4

1.1 Introduction 4
1.2 Les principales sources d'émissions des oxydes d'azote 5
1.3 Phénomènes environnementaux liés aux émissions de NO_x 6
1.4 La réglementation des émissions d'oxydes d'azote (NO_x) 7

2 LES MECANISMES DE FORMATION DES NO_x 8

2.1 Le mécanisme du NO-Thermique 8
2.2 Le mécanisme du NO-Combustible 9
2.3 Le mécanisme du NO-Précoce 10
2.4 Mécanisme de formation du NO à partir de N₂O 11
2.5 Mécanisme de formation de NO à partir de NNH 11

3 LES TECHNIQUES DE REDUCTION DES NO_x 12

3.1 Cas des méthodes primaires 12
3.2 Cas des méthodes secondaires 13
3.2.1 La Réduction Sélective Catalytique (RSC) 14
3.2.2 La Recombustion (Reburning) 14
3.2.3 La Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC) 16
3.2.4 Recombustion Avancée (RA) 17

4 CONCLUSIONS 18

REFERENCES 19

Chapitre 2 : BIBLIOGRAPHIE DES ETUDES SUR LES TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION ET DE REDUCTION SELECTIVE NON CATALYTIQUE DES OXYDES D'AZOTE 21

1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX MIS EN OEUVRE POUR LES ETUDES PARAMETRIQUES DE LA RECOMBUSTION ET DE LA RSNC 22

1.1 Réacteurs à l'échelle du laboratoire 22
1.1.1 Réacteurs auto-agités par jets gazeux (*JSR, jet stirred reactor*) 22
1.1.2 Réacteurs tubulaires 23

Table des matières

1.1.3	Réacteur à chute (<i>down-fired combustor, entrained flow reactor, down-fired furnace</i>)	24
1.1.4	Réacteur à flux laminaire (<i>laminar flow reactor</i>)	29
1.2	Réacteurs à l'échelle industrielle.....	33
1.3	Conclusions	37
2	BILAN DES ETUDES PARAMETRIQUES DU PROCEDE DE RECOMBUSTION DES OXYDES D'AZOTE	38
2.1	Introduction	38
2.2	Influence des paramètres de fonctionnement sur le procédé de Recombustion	39
2.2.1	Influence de la température de recombustion	39
2.2.2	Influence du temps de passage dans la zone de recombustion.....	42
2.2.3	Influence de la stœchiométrie de la zone de recombustion	44
2.2.4	Influence de la concentration initiale en NO	49
2.2.5	Influence de la nature du combustible de recombustion.....	50
2.3	Conclusions	51
3	BILAN DES ETUDES PARAMETRIQUES DU PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE NON-CATALYTIQUE (RSNC) DES OXYDES D'AZOTE	52
3.1	Introduction	52
3.2	Réduction des NO _x en utilisant NH ₃ comme l'agent réducteur – le procédé <i>Thermal DeNO_x</i>	53
3.2.1	Influence de la température des fumées	53
3.2.2	Influence de la concentration initiale en NO	57
3.2.3	Influence du rapport [NH ₃]/[NO] ₀	58
3.2.4	Influence du temps de passage	60
3.2.5	Influence de la concentration résiduelle en O ₂ dans les fumées.....	61
3.2.6	Influence des additifs	64
3.2.6.1	Influence du dihydrogène	65
3.2.6.2	Influence du monoxyde de carbone.....	65
3.2.6.3	Influence des alcanes.....	67
3.2.6.4	Influence des alcools.....	69
3.3	Réduction des NO _x en utilisant l'Urée comme agent réducteur – le procédé <i>NO_xOUT</i>	70
3.3.1	Généralités sur les performances du procédé de réduction des NO _x avec l'urée	71
3.3.2	Influence de la température des fumées	72
3.3.3	Influence du rapport stœchiométrique normalisé (NSR).....	74
3.3.4	Le procédé <i>NO_xOUT</i> et les fuites d'ammoniac	75
3.3.5	Influence des additifs	76
3.3.6	Influence de la concentration en O ₂ dans les fumées	79
3.4	Couplage des procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique	80
3.5	Conclusions	81
	REFERENCES.....	83

Chapitre 3: DISPOSITIF & METHODES EXPERIMENTALES	91
1 DESCRIPTIF DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	92
1.1 Généralités.....	92
1.1.1 L'alimentation en gaz	94
1.1.2 Le brûleur à flamme plate	94
1.1.3 Le système d'injection	95
1.1.4 Le réacteur.....	96
1.1.5 La sonde de prélèvement pour l'analyse des fumées	98
1.1.6 La mesure de la température des fumées.....	99
1.1.7 Le système d'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption IRTF.....	102
2 ANALYSE DES ESPECES CHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	102
2.1 Quelques rappels du principe général de la méthode.....	102
2.2 Principe d'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption IRTF.....	106
2.3 Optimisation des paramètres d'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF.....	107
2.3.1 Sélection des zones spectrales de chacune des espèces analysées	107
2.3.2 Analyse quantitative par Spectroscopie d'Absorption IRTF	115
3 CARACTERISATION DU REACTEUR PAR SIMULATION NUMERIQUE AVEC LE CODE DE CALCUL FLUENT v6.3.....	119
3.1 Le maillage du réacteur	119
3.2 La configuration des calculs de simulation de l'écoulement dans le réacteur.....	121
3.2.1 Les conditions d'entrée	121
3.2.2 Les conditions de sortie.....	122
3.2.3 Les conditions thermiques à la paroi.....	122
3.2.4 Choix du modèle de turbulence	122
3.2.5 Les critères de convergence du modèle.....	124
3.3 Analyse de l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées	125
4 PROFILS DE TEMPERATURE DES GAZ DANS LE REACTEUR.....	128
5 CONCLUSIONS.....	129
REFERENCES.....	131
Chapitre 4: ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE DE RECOMBUSTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR LE METHANE	132
1 ETUDE PARAMETRIQUE DE LA RECOMBUSTION DU NO PAR LE METHANE	133
1.1 Objectifs de l'étude et configurations expérimentales.....	133
1.2 Calcul du temps de passage moyen des fumées dans le réacteur	134

1.3	Résultats expérimentaux.....	135
1.3.1	Résultats obtenus pour une température des fumées $T_f = 973$ K.....	135
1.3.2	Résultats obtenus pour une température des fumées $T_f = 1073$ K.....	137
1.3.3	Résultats obtenus pour une température des fumées $T_f = 1173$ K.....	138
1.3.4	Résultats obtenus pour une température des fumées $T_f = 1213$ K.....	140
1.3.5	Influence de la concentration initiale en monoxyde d'azote $[\text{NO}]_0$ sur l'efficacité du procédé de Recombustion.....	141
1.3.6	Analyse des espèces chimiques susceptibles d'être émises lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion par le méthane.....	142
1.3.7	Bilan de l'étude paramétrique du procédé de Recombustion du NO par le méthane.....	144
1.4	Recombustion du monoxyde d'azote en mode <i>Hybride</i>	145
2	MODELISATION DU PROCEDE DE RECOMBUSTION.....	147
2.1	Objectifs généraux de la modélisation cinétique.....	147
2.2	Codes de calcul utilisés - structure de CHEMKIN II.....	147
2.3	Données d'entrée nécessaires à la modélisation.....	149
2.4	Procédure de modélisation des procédés de réduction de NO.....	151
2.5	Présentation des mécanismes cinétiques détaillés utilisés.....	152
2.5.1	Le mécanisme de Glarborg (<i>Glarborg et col., 1998</i>).....	152
2.5.2	Le mécanisme GRI3.0 (<i>Smith et col., 1999</i>).....	152
2.5.3	Le mécanisme de Konnov (<i>Konnov et col., 2005</i>).....	153
2.5.4	Mécanisme GDF-Kin [®] 3.0_NCN (<i>El Bakali et col., 2006</i>).....	153
2.6	Modélisation du procédé de Recombustion du NO par le méthane et analyse cinétique.....	153
2.6.1	Test des mécanismes de référence.....	153
2.6.2	Cinétique de consommation et de formation de NO.....	157
3	CONCLUSIONS.....	166
	REFERENCES.....	168

Chapitre 5. ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE NON CATALYTIQUE DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'AMMONIAC.....170

1	CONFIGURATION EXPERIMENTALE.....	171
1.1	Configuration expérimentale et objectif de l'étude.....	171
1.2	Calcul du temps de passage moyen des fumées dans le réacteur.....	172
2	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	173
2.1	Influence de la quantité d'agent réducteur injecté sur le rendement du procédé RSNC/NH ₃	173
2.2	Influence de la concentration en O ₂ dans les fumées sur le rendement du procédé RSNC/NH ₃	175
2.3	Influence du temps de passage moyen sur le rendement du procédé RSNC/NH ₃	178
2.4	Influence de la température des fumées sur le rendement du procédé RSNC/NH ₃	179

Table des matières

2.5	Influence de la concentration initiale de NO dans les fumées sur le rendement de procédé RSNC/NH ₃	180
2.6	Evaluation des fuites d'ammoniac lors de la mise en œuvre du procédé RSNC/NH ₃	181
2.7	Configuration optimale du mode de réduction de NO par RSNC/NH ₃	182
3	CONCLUSIONS	183
	REFERENCES	185

Chapitre 6. ETUDE DE L'INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA REDUCTION SELECTIVE NON CATALYTIQUE DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'AMMONIAC

186

1	ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS DE CERTAINS ADDITIFS SUR LE PROCEDE RSNC ...	187
1.1	Configuration expérimentale et objectifs de l'étude	187
1.2	Influence des alcanes : cas du méthane CH ₄ et de l'éthane C ₂ H ₆	188
1.2.1	Cas du méthane CH ₄	188
1.2.2	Cas de l'éthane C ₂ H ₆	190
1.3	Influence des alcènes : cas de l'éthylène C ₂ H ₄	192
1.4	Influence des alcynes : cas de l'acétylène C ₂ H ₂	194
1.5	Influence des alcools : cas du méthanol CH ₃ OH et de l'éthanol C ₂ H ₅ OH	196
1.5.1	Cas du méthanol CH ₃ OH	196
1.5.2	Cas de l'éthanol C ₂ H ₅ OH	197
1.6	Influence d'autres additifs : le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H ₂	200
1.6.1	Cas du monoxyde de carbone	200
1.6.2	Cas de l'hydrogène moléculaire H ₂	203
1.7	Influence des additifs sur la fuite d'ammoniac	204
2	MODELISATION CINETIQUE DE L'EFFET DES ADDITIFS SUR LE PROCEDE RSNC/NH ₃	205
2.1	Description des mécanismes cinétiques testés	206
2.2	Modélisation cinétique de la Réduction Sélective Non Catalytique par l'ammoniac NH ₃	207
2.3	Optimisation du mécanisme AA2006 (Coda Zabetta et Hupa, 2008)	208
2.4	Evaluation du mécanisme « AA2006 – modifié »	212
2.4.1	Cas du procédé RSNC/NH ₃ sans additif	212
2.4.2	Cas de l'utilisation du monoxyde de carbone CO comme additif (RSNC/NH ₃ /CO)	214
2.4.3	Cas de l'utilisation du méthane CH ₄ comme additif (RSNC/NH ₃ /CH ₄)	216
2.4.4	Cas de l'utilisation de l'éthane C ₂ H ₆ comme additif (RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₆)	219
2.4.5	Cas de l'utilisation de l'éthylène C ₂ H ₄ comme additif (RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₄)	222
2.4.6	Cas de l'utilisation de l'acétylène C ₂ H ₂ comme additif (RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₂)	225
2.4.7	Cas de l'utilisation du méthanol CH ₃ OH comme additif (RSNC/NH ₃ /CH ₃ OH)	227
2.4.8	Cas de l'utilisation de l'éthanol C ₂ H ₅ OH comme additif (RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₅ OH)	231
2.4.9	Cas de l'utilisation du dihydrogène H ₂ comme additif (RSNC/NH ₃ /H ₂)	234
3	CONCLUSIONS	235

REFERENCES	237
CONCLUSION GENERALE.....	239
Annexe A : TECHNIQUES DE CALIBRAGE DES REGULATEURS DE DEBIT : PRINCIPE & UTILISATION	242
Annexe B : MECANISME « AA2006-MODIFIE ».....	248
Liste des Figures	265
Liste des Tableaux	273

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'industrialisation est considérée comme la cause de nombreux problèmes de pollution environnementale notamment par le biais des processus de combustion industriels, ainsi que du fort développement du secteur des transports. Les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont une des sources de pollution les plus incriminées car liées à des phénomènes variés tels que la pollution photochimique, les pluies acides ou encore le réchauffement de la planète. La réduction des émissions de NO_x fait l'objet d'une attention particulière de la part des législations environnementales nationales et internationales. Selon les données diffusées par le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les émissions de NO_x en France métropolitaine pour l'année 2007 représentent 1345 kt. Les principales sources identifiées sont les transports routiers (53% des émissions totales), l'industrie manufacturière (14%) et l'agriculture (11%). L'objectif prévu à l'horizon 2010 par la directive concernant les plafonds d'émissions nationaux impose globalement une réduction de 40% environ des émissions par rapport au niveau de référence (1345 kt en 2007). Actuellement, des normes drastiques visant à atteindre ces objectifs sont en vigueur notamment pour les sources fixes (chaudières, centrales thermiques, brûleurs industriels, ...) et les sources mobiles (moteurs automobiles, aéronautiques, ...).

Afin de respecter les législations de plus en plus sévères, différentes stratégies sont mises en œuvre par les industriels pour réduire leurs émissions d'oxydes d'azote. Deux catégories de méthodes de réduction des émissions de NO_x peuvent être mises en place. La première regroupe les méthodes primaires et consiste à optimiser la géométrie des brûleurs, le contrôle des paramètres de combustion ou à imposer une recirculation des fumées ainsi qu'un étagement d'air et/ou de combustible. La seconde catégorie correspond aux méthodes secondaires visant à mettre en place un traitement chimique des fumées de type Recombustion, Réduction Sélective Non-Catalytique, Réduction Sélective Catalytique et Recombustion Avancée. Parmi les procédés de traitement de fumées, les technologies de Recombustion et de Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC) qui utilisent respectivement des hydrocarbures et des composés promoteurs de radicaux azotés comme agent réducteur (*l'ammoniac, l'urée, ou l'acide cyanurique*), présentent des avantages attractifs. Elles sont performantes, relativement simples à mettre en œuvre et nécessitent un faible coût d'investissement.

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence des principaux paramètres de fonctionnement d'une installation de combustion à l'échelle du laboratoire sur les performances de réduction du monoxyde d'azote par les procédés de Recombustion et de RSNC en utilisant respectivement le méthane et l'ammoniac comme agents réducteurs. Dans ce cadre, l'influence de paramètres tels que la température des fumées, le temps de passage, la concentration initiale en NO et la quantité d'agent réducteur injecté a été évaluée. Les effets sur l'efficacité de la réduction de NO liés à l'utilisation d'additifs (hydrocarbures, alcools, CO, H₂) dans le cadre de la RSNC avec l'ammoniac font aussi l'objet d'une étude. Les observations expérimentales ont été interprétées en les comparant à la modélisation cinétique au moyen des codes de calcul SENKIN et CHEMKIN.

Le manuscrit présentant le travail réalisé au cours de cette thèse comporte 6 chapitres :

Le premier chapitre permet d'introduire le sujet d'étude en présentant les principales sources d'émissions des NO_x, ses impacts sur l'environnement ainsi que les grands axes des législations en vigueur. Ce chapitre est également l'occasion de présenter les principaux mécanismes de formation des oxydes d'azote qui sont proposés dans la littérature, ainsi que le principe des techniques de réduction des NO_x mises en œuvre dans l'industrie.

Le deuxième chapitre recense en trois parties les différents travaux de la littérature concernant les études paramétriques sur les technologies de Recombustion et de Réduction Sélective Non-Catalytique des NO_x. Une première partie est consacrée à un inventaire des dispositifs expérimentaux, de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, mis en œuvre pour l'étude de ces procédés de Recombustion et de RSNC. La seconde partie présente un bilan des études menées sur l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité du procédé de Recombustion. Un bilan similaire pour le procédé RSNC est ensuite présenté dans la dernière partie.

Le troisième chapitre décrit les dispositifs et les méthodes expérimentales mises en œuvre dans ce travail. L'étude des procédés de réduction des NO_x a été réalisée dans un réacteur à l'échelle du laboratoire, constitué d'un brûleur permettant de générer des fumées de compositions connues, ainsi que d'une zone régulée en température et assimilable à un réacteur piston permettant l'analyse des procédés de réduction de NO. Les effluents gazeux c'est-à-dire les principales espèces chimiques impliquées dans les processus, sont analysés quantitativement par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Ce chapitre présente également une simulation des écoulements gazeux non réactifs dans le réacteur à l'aide du code de calcul FLUENT. Cette phase de modélisation a notamment pour objectif de caractériser l'homogénéité des fumées lors de l'injection des agents réducteurs.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude du procédé de Recombustion de NO par le méthane. L'évolution de la fraction molaire du monoxyde d'azote dans le réacteur en fonction de la température des fumées, du temps de passage moyen et de la quantité de méthane injecté est présentée. Les profils de NO sont ensuite comparés avec ceux obtenus par modélisation à partir de mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature. Les principales voies réactionnelles expliquant la réduction mais également la formation de NO dans le milieu réactionnel sont également présentées.

Le cinquième chapitre est consacré à la mise en œuvre et à l'analyse du procédé RSNC avec l'ammoniac (RSNC/NH₃) dans nos conditions expérimentales. Les principaux paramètres de fonctionnement pouvant influencer l'efficacité du procédé de réduction des NO_x ont été évalués et optimisés afin de déterminer une configuration optimale de fonctionnement.

Enfin, dans *le dernier chapitre*, les effets de différents additifs sur les performances du procédé RSNC/NH₃ sont présentés. L'efficacité de plusieurs additifs tels que CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, CO et H₂ ont été évalués dans le cas de la RSNC avec l'ammoniac. Ce travail a également permis d'évaluer un mécanisme cinétique détaillé développé récemment par *Coda Zabetta et Hupa (2008)*. La phase de modélisation cinétique a permis d'interpréter les effets des additifs sur la réduction du NO par l'ammoniac.

Deux annexes sont également jointes au manuscrit :

- *L'Annexe A* présente le principe des méthodes de calibrage des régulateurs de débit de gaz utilisés dans la partie expérimentale de ce travail ;
- *L'Annexe B* présente le mécanisme cinétique détaillé « AA2006-modifié » développé dans ce travail ainsi que la base de données thermodynamiques.

Chapitre 1

Les oxydes d'azote,
généralités, mécanismes de
formation et techniques de
réduction

Chapitre 1

LES OXYDES D'AZOTE, GENERALITES, MECANISMES DE FORMATION ET TECHNIQUES DE REDUCTION

Ce chapitre a pour objectif de présenter de façon générale la famille de polluants appelée oxydes d'azote (NO_x). Il permet d'avoir une vue d'ensemble des principales sources d'émission de ces polluants, de leurs impacts sur notre santé et notre environnement, ainsi que des législations et technologies mises en œuvre pour limiter leur rejet à l'atmosphère.

1 SOURCES DE PRODUCTION DES NO_x, IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX, ET REGLEMENTATION

1.1 Introduction

Toute combustion à l'air (chaudière, moteur de véhicule automobile, cigarette...) émet des oxydes d'azote. Les oxydes d'azote proviennent de réactions entre l'azote (de l'air ou du combustible) et l'oxygène de l'air. La famille des oxydes d'azote, regroupés sous l'appellation NO_x, comprend principalement le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂) et le protoxyde d'azote (N₂O).

Le monoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore. Il est très toxique et insoluble dans l'eau. Le dioxyde d'azote présente une coloration brunâtre et une odeur douceâtre : c'est une des odeurs que l'on perçoit notamment dans les rues polluées par la circulation automobile. Il s'associe parfois à une autre molécule de dioxyde d'azote pour former du peroxyde d'azote (N₂O₄). Le protoxyde d'azote (N₂O) est classé comme polluant par le

protocole de Kyoto. C'est le quatrième plus important gaz à effet de serre à contribuer au réchauffement de la planète après la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Son pouvoir réchauffant correspond à 310 fois celui du CO₂.

Les oxydes d'azote jouent un rôle très important dans la majorité des problèmes liés à l'environnement comme le phénomène des pluies acides, la formation d'ozone troposphérique, l'eutrophisation, ou encore le réchauffement climatique.

1.2 Les principales sources d'émissions des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote proviennent essentiellement de la combustion de combustibles fossiles et de quelques procédés industriels (production d'acide nitrique, fabrication d'engrais, traitement de surfaces, etc.). Les principaux émetteurs sont les grandes installations de combustion et surtout les véhicules automobiles (d'où une politique de réduction de ces émissions au moyen de pots catalytiques par exemple). Des phénomènes naturels peuvent être également à l'origine des émissions de NO_x. C'est le cas des éruptions volcaniques, des orages, ainsi que des feux de forêts.

Le **Tableau 1.1** présente les caractéristiques des émissions des oxydes d'azote en France métropolitaine de 1960 à 2007 (CITEPA, 2009a).

Période d'observation	1960 - 2007
Emissions en 2007	1345 kt
Maximum observé	2053 kt en 1980
Minimum observé	831 kt en 1960
Principales sources d'émission en 2007	1- Transport routier : 57,2%. 2- Secteur de l'industrie et de la production d'énergie: 11,2% 3- Agriculture : 5,9% 4- Résidentiel : 4,7% 5- Culture : 4,8%

Tableau 1.1 : Caractéristiques des émissions d'oxydes d'azote en France métropolitaine (CITEPA, 2009a).

Les données présentées dans le **Tableau 1.1** correspondent à la répartition sectorielle des émissions de NO_x pour l'année 2007. Ainsi, les émissions de NO_x en 2007 représentent 1345 kt, soit une réduction de 3,7% par rapport à l'année 2006. Les principales sources

d'émission sont le transport routier ainsi que le secteur de l'industrie et de la production d'énergie (centrales thermiques, usines d'incinération, et installations de chauffage). Le niveau d'émission le plus élevé au cours des cinquante dernières années se situe en 1980 avec 2053 kt. Ce niveau est principalement lié au secteur de la transformation d'énergie, secteur très sollicité au cours de cette période. La baisse observée depuis fait suite à la pérennisation du programme électronucléaire français, aux économies d'énergie et à des dispositions réglementaires visant l'industrie et le transport routier. Depuis 1993, la baisse des émissions observée dans le secteur du transport routier est imputable à l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques. Par ailleurs, l'entrée en vigueur de la norme EURO III pour les poids lourds en 2002, et de la norme Euro 4 en 2005 pour les véhicules particuliers accompagnés d'une stabilité du parc roulant sur la période 2002-2007 contribue aussi à diminuer les émissions de NO_x (CITEPA, 2009a).

Des réductions supplémentaires devraient également être observées dans les années à venir grâce à la mise en œuvre des textes transposant la directive sur les grandes installations de combustion (nouvelles valeurs limite d'émission à respecter à partir de 2008). L'objectif prévu pour 2010 correspond globalement à une réduction d'environ 40% des émissions par rapport au niveau actuel.

1.3 Phénomènes environnementaux liés aux émissions de NO_x

Comme tout polluant primaire, les NO_x contribuent à divers problèmes environnementaux. Parmi les plus importants, on peut citer le phénomène des pluies acides, la formation d'ozone troposphérique (pollution photochimique), l'eutrophisation, ou encore le réchauffement climatique (CITEPA, 2009b).

Le phénomène des pluies acides est lié non seulement aux oxydes d'azote, mais aussi à d'autres polluants tels que SO₂, NH₃, HCl ou encore HF. Ces polluants principalement émis par les activités humaines se retrouvent dans l'atmosphère et sont susceptibles de réagir en fonction des conditions climatiques. Ainsi les NO_x peuvent conduire à la formation d'acide nitrique (HNO₃) dans le cas où l'atmosphère est humide. Lors de précipitations, l'eau va « piéger » ces polluants secondaires et ainsi permettre une épuration de l'atmosphère. Selon la nature de ces polluants secondaires, le pH des eaux de pluie peut être particulièrement acide. Ces pluies acides ont bien évidemment un effet sur les matériaux, les écosystèmes forestiers et les écosystèmes aquatiques.

La pollution photochimique (ou la pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone troposphérique et à d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, ...). La formation de ces polluants secondaires est liée à la présence d'oxydes d'azote et de Composés Organiques Volatils (COV) dans des conditions de fort rayonnement UV (solaire). L'ozone formé est qualifié de « mauvais ozone » en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux.

L'eutrophisation correspond à une perturbation de l'équilibre biologique des sols et des eaux due à un excès d'azote notamment d'origine atmosphérique (NO_x et NH_3) par rapport à la capacité d'absorption des écosystèmes.

L'effet de serre est un phénomène naturel lié à l'absorption des rayonnements Infra Rouge (IR) de grande longueur d'onde renvoyés par la surface terrestre, par des composés présents dans l'atmosphère tels que N_2O , CO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 , Cette énergie est transformée en chaleur et contribue au réchauffement climatique global. Dans la famille des oxydes d'azote, le protoxyde d'azote (N_2O) contribue de façon significative à ce phénomène.

1.4 La réglementation des émissions d'oxydes d'azote (NO_x)

Les secteurs des transports routiers et des sources fixes jouent un rôle important dans les émissions des oxydes d'azote. La réglementation doit s'appliquer à ces secteurs pour qu'il soit possible d'observer une diminution significative de ces émissions. Depuis 2000, les mesures prises pour réduire les émissions du secteur des transports routiers ont permis une diminution importante de ces émissions. Cependant, la seule baisse des émissions de NO_x du secteur des transports est insuffisante. C'est pourquoi les émissions des sources fixes doivent également être réduites. Parmi ces sources fixes, les installations de combustion soumises à la réglementation ICPE (*Installations Classées pour la Protection de l'Environnement*) constituent l'une des sources les plus importantes de NO_x . Pour respecter la réglementation en vigueur en terme d'émission de NO_x , on utilise généralement le critère appelé « VLE » (*Valeur Limite d'Emission*) dont la valeur diffère selon le type d'installation. La VLE à appliquer dépend de la puissance thermique de l'installation considérée et correspond à un « plafond d'émission ». A titre d'exemple, le **Tableau 1.2** présente quelques valeurs de VLE appliquées au niveau des chaudières (CITEPA, 2009a).

Combustible	Statut	Comb. solides	FOD (Fuel-Oil Domestique)	Gaz naturel	Biomasse
Pt < 4 MW	Existante	825/1200	300	225	750
	Nouvelle	550/800	200	150	500
Pt 4 à < 10 MW	Existante	825/1200	300	225	750
	Nouvelle	550/800	200	150	500
Pt 10 à < 20 MW	Existante	825	225/300	150/225	750
	Nouvelle	550	150/200	100/150	500

Tableau 1.2: Valeurs Limites d'Emissions de NO_x pour les chaudières existantes et les nouvelles installations d'une puissance thermique (Pt) maximale inférieure à 20 MW. (exprimées en mg/Nm³ sur gaz sec à 3% d'O₂ (comb. liquides et gazeux), 6% d'O₂ (comb. Solides), ou 11% O₂ (biomasse)) (CITEPA, 2009a).

2 LES MECANISMES DE FORMATION DES NO_x

Le monoxyde d'azote (NO) est l'un des principaux composés azotés toxiques et polluants susceptible d'être formé au cours des processus de combustion. Selon l'origine de l'azote, on distingue trois mécanismes de formation du NO: le *NO-thermique*, le *NO-précoce*, et le *NO-combustible*.

2.1 Le mécanisme 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 est celui de **Zeldovich** en 1946 (Zeldovich, 1946). Le mécanisme de formation du *NO-thermique* (ou *thermal-NO*) ou mécanisme de Zeldovich est le suivant :



La contribution de ce mécanisme à la formation globale de NO est directement liée à la réaction d'initiation (r1.1) $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ qui se caractérise par une énergie d'activation particulièrement élevée ($E_a \approx 76$ kcal/mole). L'influence du mécanisme du NO-thermique est

donc étroitement liée à la température du milieu réactionnel ainsi qu'à la concentration en atomes O et en radicaux OH.

Il est possible de limiter la formation de NO-thermique notamment en optimisant les paramètres de fonctionnement de l'installation, l'objectif étant de limiter la présence de points chauds responsables de la formation de NO. Ces approches techniques reviennent à optimiser la géométrie des brûleurs (*Brûleurs Bas-NOx*), à contrôler et optimiser les paramètres de combustion (*Tuning*), à imposer une recirculation des fumées (*Exhaust Gas Recirculation*) ou encore à faire intervenir des étagements d'air (*Over Fire Air*) ou de combustible (*Poujade, 1998*).

2.2 Le mécanisme du NO-Combustible

La combustion de combustibles fossiles, essentiellement des charbons ou des combustibles dérivés du charbon, génère des oxydes d'azote à cause de la présence de composés azotés dans le combustible. Ces combustibles peuvent contenir de 0,5% à 2% d'azote en masse, principalement sous forme de pyridine (C₅H₅N) et de pyrrole (C₄H₅N). Le mécanisme de formation du *NO-Combustible* (ou *fuel-NO*) a été proposé par **Fenimore et Jones** en 1961 (*Fenimore et Jones, 1961*). Ce mécanisme est initié par une étape de pyrolyse des composés azotés du combustible menant à la formation de l'acide cyanhydrique, HCN. Il considère ensuite la formation d'espèces intermédiaires cyanurées (CN, NCO, ...) et azotées (NH) par des réactions entre HCN et l'oxygène atomique :



Le radical CN peut produire NCO via les réactions :



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



La quantité de NO formé ne dépend pas de la matrice contenant la fonction azotée puisque celle-ci est rapidement transformée en HCN et / ou NH₃. L'oxydation de ces composés conduit ensuite à la formation de NO. La conversion de l'azote du combustible en NO dépend principalement de la température ainsi que de la présence des espèces O, OH et O₂ dans le milieu réactionnel. La disponibilité en oxygène dans la zone de combustion est un facteur important pour la formation du NO-Combustible. La combustion étagée qui permet d'établir un faible excès d'air dans la zone de combustion peut réduire la contribution du mécanisme NO-Combustible mais en contre partie, elle est susceptible de favoriser le mécanisme du NO-Thermique (Poujade, 1998).

2.3 Le mécanisme du NO-Précoce

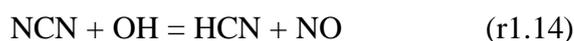
Le mécanisme du *NO-Précoce* (ou *prompt-NO*) a été initialement proposé par **Fénimore** en 1971 (Fénimore, 1971). Ce mécanisme est initié par la réaction entre les radicaux hydrocarbonés de type CH_i ($i = 0, 1, 2$) et l'azote moléculaire de l'air. Ces réactions sont prépondérantes dans le front de flamme, et sont sensibles à la richesse en combustible. Pendant longtemps, on a considéré que le mécanisme du NO-précoce était dominé par la réaction d'initiation suivante:



Mais récemment, *Moskaleva et Lin (2000)*, *Smith (2003)*, *El Bakali et col. (2006)*, *Bradley et col. (2008)*, *Lamoureux et col. (2008)* ont montré que la formation du NO-Précoce est essentiellement initiée par la réaction :

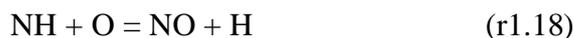


L'espèce NCN ainsi formée est ensuite rapidement convertie en HCN, NCO et NO via les réactions suivantes :



Les espèces HCN et N formées par le sous-mécanisme de NCN conduisent finalement à la formation du NO par les réactions :

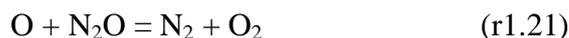




Généralement dans les installations industrielles, la quantité de NO formé par le mécanisme du *NO-Précoce* reste faible par rapport à celle issue du mécanisme du *NO-Thermique*. Cependant, dans le cas de zones très riches en combustible, la quantité de NO formé par ce mécanisme peut devenir significative.

2.4 Mécanisme de formation du NO à partir de N₂O

Le mécanisme de formation de NO à partir de N₂O plus couramment appelé mécanisme du « *N₂O-Intermédiaire* » considère les deux étapes réactionnelles suivantes :



La formation du protoxyde d'azote est favorisée dans des conditions de faible température et de haute pression. Le protoxyde d'azote est formé principalement par des réactions hétérogènes comme dans le cas de la combustion du charbon par exemple. Les émissions de N₂O des centrales à lits fluidisés circulants sont beaucoup plus importantes que celles d'autres systèmes de combustion. Dans ce type d'installation, des concentrations de N₂O proches de 100 ppm ont pu être mesurées (*Kilpinen et col., 2001*). Généralement, la température d'un lit fluidisé circulant est relativement basse et est souvent inférieure à 1200 K (*Hou et col., 2008*). Pour cette raison, la décomposition thermique de N₂O dans les fumées est relativement moins efficace. Les émissions de N₂O sont donc favorisées par une température de fumées relativement basse.

2.5 Mécanisme de formation de NO à partir de NNH

Ce dernier mécanisme prend en compte la voie réactionnelle qui correspond à l'addition d'un atome d'hydrogène sur l'azote moléculaire de l'air suivie d'une étape d'oxydation menant à la formation de NO :



Le travail récent expérimental de *Konnov et col. (2000)* a montré que la formation du NO via NNH peut être très importante dans le cas de temps de séjours relativement courts (c'est-à-dire quelques millisecondes) associés à des températures particulièrement élevées (~2200 K). A plus basse température (1500 K - 1900 K), ce chemin réactionnel reste peu significatif quel que soit le temps de séjour.

3 LES TECHNIQUES DE REDUCTION DES NO_x

Le choix de la stratégie de réduction des NO_x à mettre en place dépend d'abord de la législation appliquée à l'installation et ensuite de considérations techniques liées à la configuration de cette installation. Afin de limiter les émissions de NO_x, différentes techniques de réduction peuvent être mises en œuvre à l'échelle industrielle. En général, on distingue deux catégories de méthodes de réduction des NO_x : les méthodes primaires (optimisation des conditions de fonctionnement) et les méthodes secondaires (post-traitement des fumées).

3.1 Cas des méthodes primaires

Ces méthodes consistent à limiter la formation des NO_x à la source. Les approches retenues permettent de contrôler certains paramètres de la zone de combustion tels que la stœchiométrie, l'homogénéité du milieu réactionnel, la température de flamme, ou encore le temps de séjour. Plusieurs techniques peuvent être appliquées pour atteindre ces objectifs : l'optimisation de la géométrie du brûleur (*Low NO_x burners*), le contrôle des paramètres de combustion (*Tuning*), la recirculation des fumées (*Exhaust Gas Recirculation*), et l'étagement d'air (*Over Fire Air*) ou de combustible. Ces méthodes permettent globalement d'obtenir un taux de réduction des NO_x proche de 60%.

Les brûleurs Bas-NO_x disposent de géométries optimisées permettant de contrôler le mélange air-combustible afin de générer des conditions non propices à la formation de NO-Thermique. L'utilisation des brûleurs Bas-NO_x offre une performance de dénitrification pouvant atteindre 50% (*Ballester et col., 1997*).

L'optimisation des paramètres de fonctionnement – La modification de certains paramètres de fonctionnement d'un brûleur peut créer des conditions opérationnelles qui conduisent à diminuer la formation des NO_x. A titre d'exemple, on peut mentionner différents

modes de fonctionnement tels que le BOOS (*Burner-Out-Of-Service*), le LEA (*Low Excess Air*), ou encore le BF (*Biased Firing*). En mode BOOS, certains injecteurs de combustible sont volontairement mis à l'arrêt tout en maintenant le débit d'air afin de créer un mode de combustion étagée dans le four. Le LEA consiste à limiter l'excès d'air pour éviter de générer des zones trop oxydantes. Enfin, le BF consiste à injecter un peu plus de combustible au niveau de certains injecteurs tout en le limitant pour les autres. Cette gestion de l'injection du combustible permet également de générer des conditions de combustion étagée (*Javed et col., 2007*).

La recirculation des fumées – Le principe de l'EGR (*Exhaust Gas Recirculation*) est de faire re-circuler une partie des fumées dans le four. Cette technique peut être utilisée notamment pour modifier les conditions de température dans la zone de combustion primaire. Une diminution de la température de fumées chaudes permet de réduire la formation des NO_x. L'EGR est aussi utilisé pour améliorer la condition de mélange des fumées (*Javed et col., 2007*).

L'étagement d'air – L'OFA (*Over Fire Air*) consiste à injecter d'une proportion (10 – 25%) d'air de combustion en aval de la zone de combustion primaire. Normalement, en utilisant la technique OFA, les brûleurs fonctionnent avec un rapport air / combustible limité pouvant conduire à la réduction de la formation de NO_x. L'OFA est souvent utilisé en association avec les brûleurs Bas-NO_x pour obtenir une combustion complète à basse température (*Sloss et col., 1992*).

3.2 Cas des méthodes secondaires

La seconde stratégie est généralement associée à des méthodes de réduction mettant en œuvre un traitement des fumées permettant la conversion chimique des polluants déjà formés. C'est le cas par exemple de la **Réduction Sélective Catalytique (RSC)**, de la **Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC)**, de la **Recombustion (Reburning)** et de la **Recombustion Avancée (RA)**. Avec ces méthodes, une performance de dénitrification des NO_x de 95% peut être obtenue.

3.2.1 La Réduction Sélective Catalytique (RSC)

Le principe de la RSC est relativement simple. De l'ammoniac ou de l'urée mélangé à de l'air est injecté dans les fumées selon la quantité de NO_x à réduire. Les fumées chargées en NH_3 traversent ensuite une zone catalytique dans une plage de température comprise entre 523 K et 653 K. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des oxydes métalliques sur support TiO_2 ou Al_2O_3 . L'ammoniac injecté réagit avec les NO_x en présence du catalyseur en formant de l'azote moléculaire et de l'eau. Des rendements de DeNO_x d'environ 90% peuvent être obtenus. Dans ce type de configuration, on peut cependant observer des fuites d'ammoniac (rejets d'ammoniac résiduel en sortie d'installation) de l'ordre de quelques dizaines de ppm. La RSC est largement utilisée pour contrôler les émissions des NO_x des installations industrielles en raison de son efficacité, et de sa sélectivité. Cependant, cette technique présente plusieurs inconvénients tels que des coûts d'investissement et d'opération élevés, une durée de vie limitée du catalyseur (notamment liée au risque d'empoisonnement du catalyseur par des particules ou SO_2) ou encore un domaine de température d'utilisation très étroit (Javed et col., 2007).

3.2.2 La Recombustion (Reburning)

La Recombustion est une technique non catalytique de traitement des fumées qui présente une efficacité reconnue pour contrôler les émissions de NO_x . Le procédé est présenté schématiquement sur la *Figure 1.1*

En principe, la technique de Recombustion comporte trois zones différentes : la zone de combustion primaire, la zone de Recombustion et celle de postcombustion. Dans la *zone de combustion primaire*, le combustible est brûlé dans des conditions de léger excès d'air. Les produits de combustion y compris les NO_x sont générés dans cette zone. Le combustible de Recombustion (généralement un combustible hydrocarboné) est injecté dans une zone située en aval du foyer principal. Dans cette zone (appelée *zone de Recombustion*) riche en combustible, les NO_x issus de la zone de combustion primaire sont réduits en azote moléculaire en réagissant avec les radicaux hydrocarbonés générés par le fuel de Recombustion. La température optimale du procédé est généralement comprise entre 1173 K et 1573 K (Hampartsoumian et col., 2003). Avant la sortie de cheminée, de l'air additionnel est injecté dans la *zone de postcombustion* pour obtenir une oxydation complète des imbrûlés encore présents dans les fumées. Plusieurs combustibles hydrocarbonés peuvent être utilisés

comme combustible de Recombustion : le gaz naturel, le charbon pulvérisé, la biomasse, etc. Des rendements de dénitrification de 50% à 70% peuvent être obtenus avec cette technique.

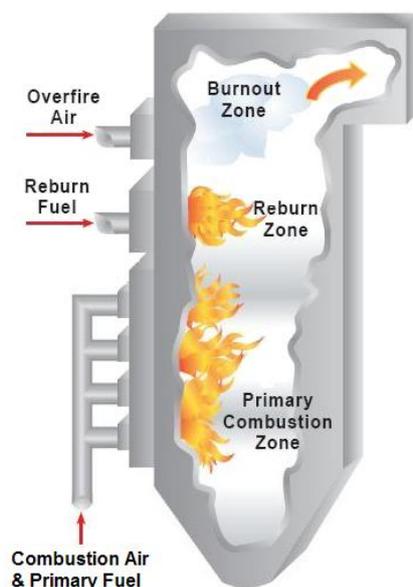
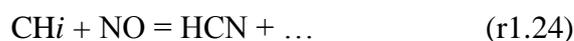


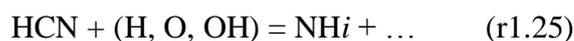
Figure 1.1 : Principe de la technique de Recombustion (EPA).

La chimie de Recombustion du monoxyde d'azote est très complexe car elle peut mettre en jeu un grand nombre de réactions selon la nature du fuel de Recombustion utilisé. Cependant le mécanisme peut être schématisé au moyen des étapes suivantes :

- (i) Formation des radicaux hydrocarbonés (CH_i) à partir du fuel de Recombustion,
- (ii) Réaction de NO avec les radicaux hydrocarbonés permettant la formation de HCN, espèce azotée intermédiaire très importante dans le procédé de réduction de NO :



- (iii) Conversion de HCN :



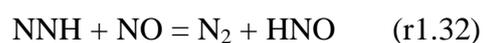
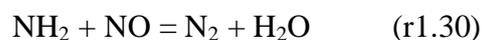
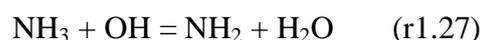
A l'issue de ces trois étapes, les espèces NH_i et $HNCO$ conduisent à la formation d'autres intermédiaires azotés, pour finalement produire l'azote moléculaire. Cependant, selon les conditions opératoires, les espèces NH_i et $HNCO$ peuvent conduire soit à la formation de N_2 , soit à la formation de NO induisant ainsi une compétition entre les processus de formation et de réduction de NO.

Il est donc très important de bien comprendre l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité du procédé de réduction. Les paramètres de fonctionnement qui peuvent influencer le rendement de dénitrification sont principalement la température des fumées, le temps de séjour, la quantité de fuel de Recombustion injecté, l'homogénéité du mélange fumées / agent réducteur, mais également la concentration initiale en NO dans les fumées.

3.2.3 La Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC)

La RSNC (*Figure 1.2*) est une technique efficace pour la réduction des émissions des NO_x par l'injection d'un agent réducteur tel que l'ammoniac NH₃, l'urée (NH₂)₂CO ou l'acide cyanurique (HOCN)₃. L'objectif de l'injection d'un agent réducteur est de générer une zone riche en radicaux NH_i, notamment le radical NH₂. La réduction de NO est obtenue par les réactions entre NO et ces radicaux NH_i qui permettent de former l'azote moléculaire et l'eau dans un intervalle étroit de température compris entre 1123 K et 1373 K. La technique RSNC peut prendre différentes appellations selon l'agent réducteur utilisé : *Thermal-DeNO_x*, *NO_xOUT*, ou *RAPRENO_x*, respectivement avec l'ammoniac, l'urée, ou l'acide cyanurique comme agent réducteur. Une efficacité de réduction de NO de l'ordre de 80% peut être obtenue avec cette technique.

Le mécanisme de réduction de NO par RSNC en utilisant l'ammoniac peut être représenté par les réactions suivantes (*Miller et Bowman, 1989 ; Dean et col., 1992 ; Javed et col., 2007*) :



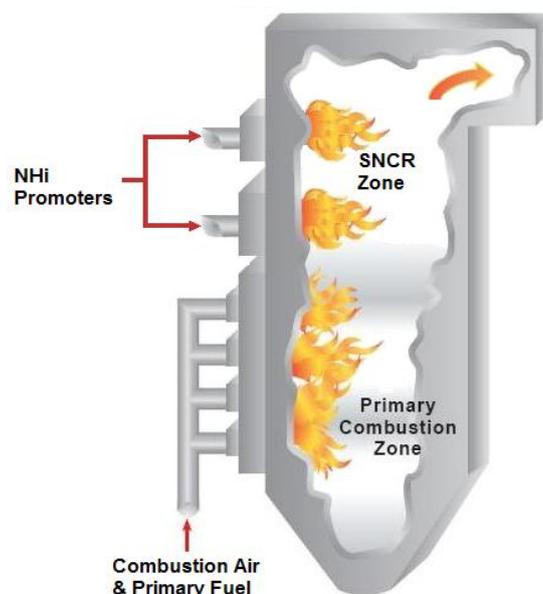


Figure 1.2 : Principe de la technique de Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC).

Comme pour la Recombustion, la performance de la RSNC est influencée par plusieurs paramètres de fonctionnement, tels que: la température des fumées, le temps de séjour, la teneur en oxygène des fumées, la quantité d'agent réducteur injecté, les conditions de mélange, ou encore la concentration initiale en NO.

3.2.4 La Recombustion Avancée (RA)

Afin d'obtenir une performance de réduction des NO_x optimale, des approches hybrides ont été développées en combinant un mode de Recombustion classique à une étape de RSNC. L'agent réducteur azoté peut alors être injecté dans la zone de postcombustion (**Figure 1.3**). Cette approche est souvent représentée sous le terme de *Recombustion Avancée (RA)*. La mise en œuvre de ce procédé présente cependant quelques lacunes dans le sens où très peu d'études ont été réalisées sur les mécanismes cinétiques impliqués. Ainsi, il manque encore beaucoup de données pour notamment mieux comprendre l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de ce couplage.

Cependant, la complémentarité des deux techniques Recombustion - SNCR permet d'atteindre des taux de réduction extrêmement intéressants de l'ordre de 90%.

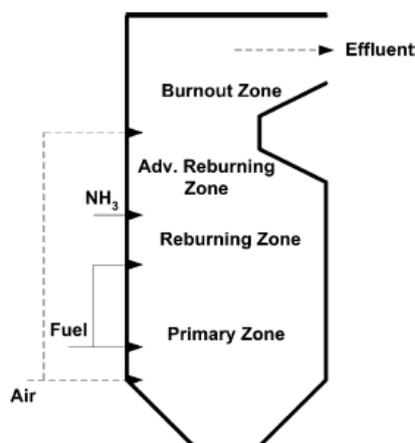


Figure 1.3 : Principe de la technique de Recombustion Avancée (Folsom et col., 1995).

4 CONCLUSIONS

Les oxydes d'azote (NO_x) font partie des polluants les plus toxiques émis par les processus de combustion. Ils contribuent à la majorité des phénomènes de pollution environnementale. Pour diminuer les émissions des NO_x et respecter la législation sur la qualité de l'atmosphère de plus en plus sévère, plusieurs techniques de réduction ont été étudiées et appliquées. Même si les approches consistant à optimiser la combustion sont efficaces, la majeure partie de ces techniques atteignent leur limite en termes de capacité de réduction des NO_x . C'est pour cette raison que l'installation de post-traitements des fumées est souvent nécessaire pour améliorer le processus de réduction. Parmi les différents modes de traitement des fumées qui peuvent être mis en œuvre, la *Recombustion* et la *Réduction Sélective Non Catalytique* (RSNC) sont des techniques associant une grande efficacité à un faible coût d'investissement et de fonctionnement.

Dans la littérature, une grande majorité des études sur ces procédés ont été effectuées à une échelle intermédiaire entre celle du laboratoire et l'échelle industrielle. L'objectif de ces études, est non seulement d'étudier la cinétique chimique des processus impliqués, mais aussi l'influence des principaux paramètres de fonctionnement qui peuvent modifier l'efficacité du procédé de dénitrification.

Dans le **Chapitre 2**, nous allons présenter un bilan des études paramétriques sur les techniques de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique des NO_x , afin notamment de décrire les différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre.

REFERENCES

- Ballester, J.M., Dopazo, C., Fueyo, N., Hernandez, M., Vidal, P.J.** (1997). Investigation of low-NO_x strategies for natural gas combustion. *Fuel*, **76** (5), 435 – 446.
- CITEPA.** (2009a). Émissions dans l'air en France métropolitaine - acidification, eutrophisation, pollution photochimique. Données annuelles nationales, disponibles sur : http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/Emissions_FRmt_AEP.pdf
- CITEPA.** (2009b). La pollution atmosphérique en bref. Disponible sur : <http://www.citepa.org/pollution/phenomenes.htm>
- Dean, A.M., Hardy, J.E., Lyon, R.K.** (1992). 19rd *Symposium International on Combustion*, p. 97.
- 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.
- EPA** (United States Environmental Protection Agency). Site internet: <http://www.epa.gov/>
- Fenimore, C.P.** (1971). Formation of NO in premixed hydrocarbon flames. 13rd *Symposium International on Combustion*, 373-380.
- Fenimore, C.P., Jones, G.W.** (1961). Oxidation of ammonia in flames. *Journal of Physical Chemistry*, **65**, 298-303.
- Folsom, B.A., Payne, R., Moyeda, D., Vladimir Zamansky, Golden, J.** (1995). Advanced reburning with new process enhancements, In: *EPRI/EPA 1995 Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x control*, Kansas City, MO.
- Hampartsoumian, E., Forlayan, O.O., Nimmo, W., Gibbs, B.M.** (2003). Optimisation of NO_x reduction in advanced coal reburning systems and the effect of coal type. *Fuel*, **82**, 373-384.
- Hou, X., Zhang, H., Pilawska, M., Lu, J., Yue, G.** (2008). The formation of N₂O during the reduction of NO by NH₃. *Fuel*, **87**, 3271 – 3277.
- Javed, M.T., Irfran, N., Gibbs, B.M.** (2007). Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of Environmental Management*, **83** (3), 251-290.
- Jeffrey, A. S., Bradley, A.W., James, W.F.** (2008). Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure CH₄ / O₂ / N₂ flames and its role in prompt NO formation. *Combustion and Flame*, **153** (3), 465-478.
- Kilpinen, P., Kallio, S., Konttinen, J., Mueller, C., Jungar, Hupa, M., Amand, L.-E., Leckner, B.** Towards a quantitative understanding of NO_x and N₂O emission formation in full-scale circulating fluidized bed combustors. *Proceeding of the 16th fluidized bed combustion*. ASME, 2001 [FBC01-0079].
- Konnov, A.A., Colson, G., De Ruyck, J.** (2000). The new route formation of NO via NNH. *Combustion and Flamme*, **121**, 548 – 550.
- Lamoureux, N., Mercier, X., Western, C., Pauwels, J.F., Desgroux, P.** (2008). NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, **32** (1), 937-944.

Miller, J.A. and Bowman, C.T. (1989). Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **15**, 287-338.

Moskaleva, L.V., Lin, M.C. (2000). The spin-conserved reaction $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$: A major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant. *Symposium (International) on Combustion*, **28 (2)**, 2393-2401.

Poujade, R. *Mécanismes de formation et moyens de réduction des polluants dus à la combustion*. Editions TECHNIP, 1998.

Sloss et col. (1992). Leslie S. Sloss (Ed), Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book, Noyes Data Corporation, USA.

Smith, G.P. (2003). Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO. *Chemical Physics Letters*, **367**, 541 – 548.

Zeldovich, Y.B. (1946). The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica URSS*, **21**, 557-628.

Chapitre 2

Bibliographie des études sur les technologies de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique des oxydes d'azote

Chapitre 2

BIBLIOGRAPHIE DES ETUDES SUR LES TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION ET DE REDUCTION SELECTIVE NON- CATALYTIQUE DES OXYDES D'AZOTE

Différentes études ont été réalisées au cours des dix dernières années sur les deux technologies **Recombustion** (*Reburning*) et **Réduction Sélective Non-Catalytique** (*RSNC*). Ces travaux ont été effectués à différentes échelles, de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle ainsi que sur différents types de dispositifs expérimentaux. Les objectifs de ces études étaient de mieux comprendre la cinétique chimique impliquée dans les processus de réduction des oxydes d'azote et/ou d'étudier l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de ces procédés. Dans le cas des études paramétriques, la plupart des travaux ont concerné l'influence des cinq paramètres suivants :

- La température des gaz dans la zone de réduction,
- Le temps de passage,
- La concentration initiale en NO_x dans les fumées,
- La quantité d'agent réducteur injecté,
- Les conditions de mélange entre l'agent réducteur et les fumées.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé un bilan de ces différents travaux. Dans la première partie, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux utilisés. La seconde partie sera consacrée aux principaux résultats obtenus dans le cas des études paramétriques sur la technique de Recombustion. Enfin dans une troisième partie, nous effectuerons une synthèse similaire dans le cas des études portant sur la RSNC.

1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX MIS EN OEUVRE POUR LES ETUDES PARAMETRIQUES DE LA RECOMBUSTION ET DE LA RSNC

D'un point de vue expérimental, plusieurs types de réacteur ont été utilisés et ceci à différentes échelles. Dans cette partie, nous présentons en détail les caractéristiques des principaux types de réacteurs utilisés.

1.1 Réacteurs à l'échelle du laboratoire

Les réacteurs à l'échelle du laboratoire se caractérisent par des dimensions relativement faibles et de l'ordre de grandeur du mètre. En raison de leur taille, les paramètres de fonctionnement de ces réacteurs sont plus faciles à contrôler. Ce type de dispositifs est souvent installé dans le laboratoire pour servir différents objectifs de recherche, notamment la cinétique chimique et l'analyse de l'influence de certains paramètres de fonctionnement. En général, les études qui utilisent ces réacteurs concernent principalement les processus homogènes en phase gazeuse.

1.1.1 Réacteurs auto-agités par jets gazeux (*JSR, jet stirred reactor*)

Le réacteur auto-agité est un réacteur couramment utilisé en laboratoire lorsqu'on s'intéresse à la cinétique chimique du processus. Dans ce type de réacteur, la vitesse de mélange des gaz est supposée rapide par rapport au temps de séjour. Il en résulte que les fractions molaires des différentes espèces et la température sont homogènes dans l'ensemble du volume réactionnel. Aucun phénomène de diffusion n'intervenant, la vitesse de conversion des réactifs en produits est contrôlée uniquement par les processus chimiques.

En France, le Laboratoire *ICARE* du CNRS à Orléans a beaucoup travaillé sur l'étude de la cinétique impliquée dans les processus de Recombustion à l'aide de différents combustibles (gaz naturel, propane, propène, n-butane, acétylène, gaz de pyrolyse de biomasse, ...) avec ce type de réacteur (*Dagaut et col., 2000, 2001, 2003*) (**Figure 2.1**).

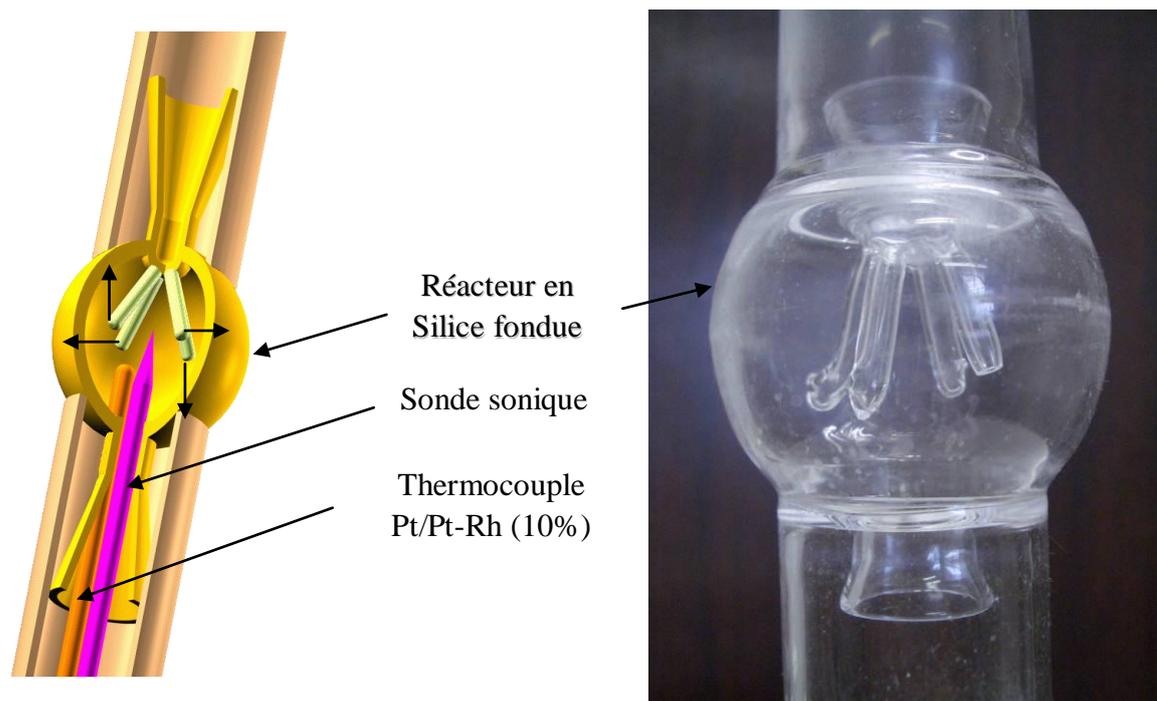


Figure 2.1 : Réacteur auto-agité (Le Cong, 2007).

1.1.2 Réacteurs tubulaires

Cette seconde catégorie de réacteur est également couramment utilisée pour étudier les processus de Recombustion et de RSNC à l'échelle du laboratoire. Ils consistent en un tube généralement placé verticalement dans un four le plus souvent électrique. Les réactifs sont injectés en partie haute du réacteur et le prélèvement d'échantillons gazeux est réalisé à l'aide d'une sonde placée à la sortie du réacteur. La sonde de prélèvement peut être déplacée le long du réacteur afin de mesurer les profils d'évolution des espèces chimiques. Un exemple de ce type de dispositif (**Figure 2.2**) est le réacteur tubulaire utilisé par Yang *et col.* (2008) pour étudier l'influence de composés sodés (NaOH, Na₂CO₃, NaNO₃, HCOONa) sur l'efficacité du procédé RSNC avec l'urée comme agent réducteur (procédé *NO_xOUT*).

Dans cette configuration, le réacteur est un tube en corindon (Al₂O₃) de 50 mm de diamètre interne et de 1 m de longueur. Le réacteur est placé dans un four électrique qui peut atteindre une température maximale de 1473 K. Les gaz permettant de reproduire des fumées représentatives sont générés au moyen d'une flamme stabilisée à pression atmosphérique sur un brûleur. La flamme estensemencée en ammoniac pour générer la quantité initiale de NO. Les fumées sont ensuite introduites dans le réacteur en partie haute. L'urée en phase aqueuse ou le charbon pulvérisé sont injectés dans les gaz à l'entrée du réacteur pour réduire le NO. La

composition des gaz à l'entrée du réacteur est contrôlée au moyen d'un analyseur industriel (Testo 350 XL). Les gaz prélevés au moyen d'une sonde sont analysés (analyseur NGA 2000) afin d'évaluer l'efficacité du procédé de réduction de NO.

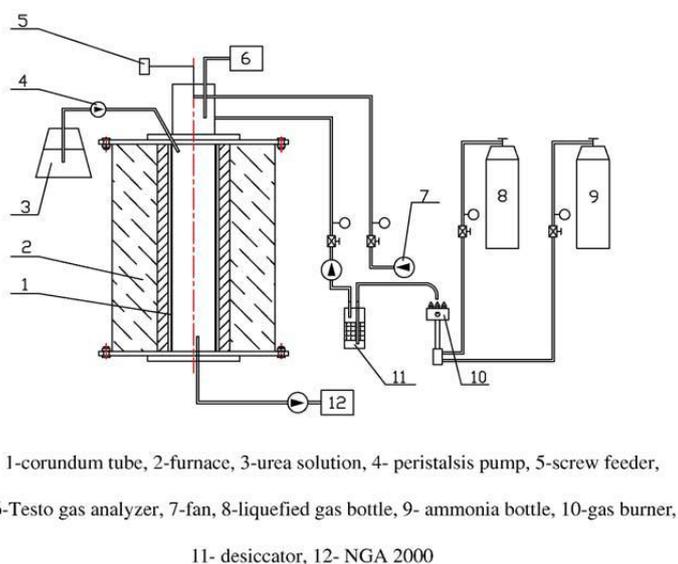


Figure 2.2 : Réacteur développé par Yang et col. (2008) pour l'étude du procédé NO_x OUT.

D'autres équipes (S. Lee et col., 2005 ; Zhi-lin et col., 2006) ont également mis en œuvre ce type de réacteur pour l'étude des procédés de réduction de NO.

1.1.3 Réacteur à chute (*down-fired combustor, entrained flow reactor, down-fired furnace*)

Cette catégorie de réacteur à l'échelle du laboratoire est utilisée par plusieurs équipes. Différentes appellations peuvent être utilisées (*down-fired combustor, entrained flow reactor, down-fired furnace*) mais en général les caractéristiques de ce type de réacteur sont très similaires. Sa structure est proche de celle du *réacteur tubulaire*, mais le diamètre interne est beaucoup plus large et peut atteindre quelques dizaines de centimètres.

La **Figure 2.3** présente un exemple de réacteur à chute développé par Pisupati et col. (2001, 2007). Ce réacteur d'une puissance de 150 kW comprend un foyer tubulaire de 20 cm de diamètre interne et de 3,7 m de longueur. Le réacteur présente une section conique sur la partie haute du foyer afin de stabiliser la flamme. Douze accès de prélèvement sont situés à différentes hauteurs et permettent des mesures de température et d'espèces chimiques.

L'ensemble du dispositif est isolé thermiquement et peut supporter une température de 1873 K. Une cheminée horizontale de 50 cm équipe le bas du foyer pour l'évacuation des gaz.

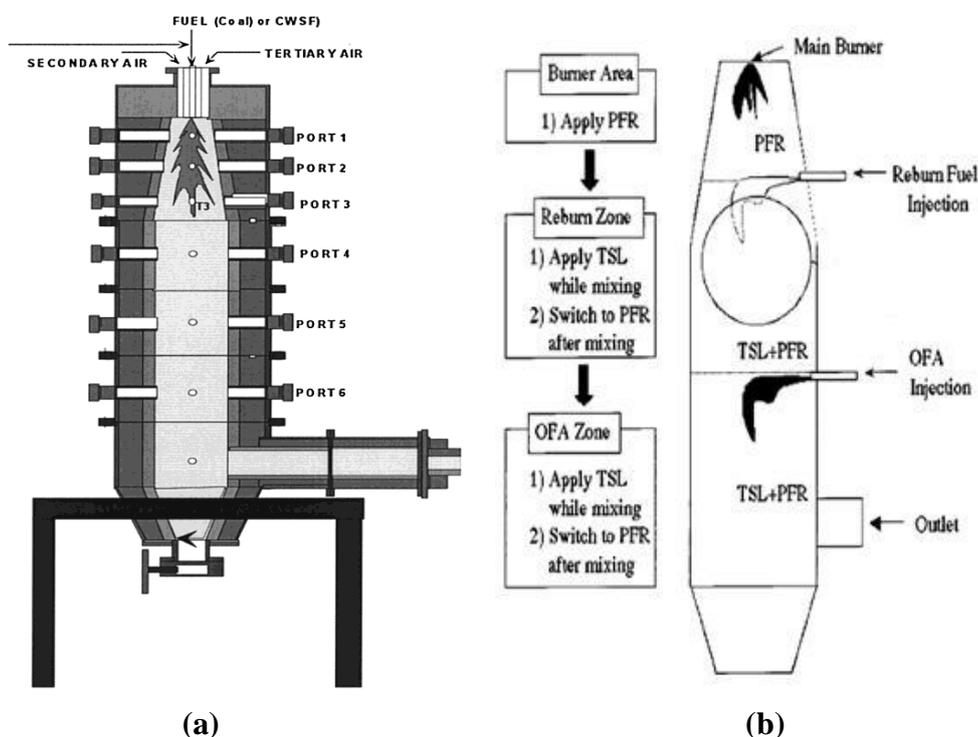


Figure 2.3 : Réacteur de type tube à chute développé par *Pisupati et col. (2001)* pour des études de Recombustion des NO_x par charbon pulvérisé. (a) : Représentation schématique du réacteur ; (b) ; Distribution des trois zones réactionnelles.

Lu et col. (2009) ont mis en œuvre un système expérimental similaire (réacteur à flux entraîné) afin d'étudier le processus de Recombustion par le charbon (**Figure 2.4**). Le réacteur principal est un tube en alumine de 50 mm de diamètre interne et de 2 m de longueur. Ce système comporte une zone primaire, une zone de Recombustion avec un dispositif de chauffage électrique et un lit fluidisé pour distribuer de façon homogène les particules de charbon lors de la Recombustion. Un brûleur permet de stabiliser des flammes acétylène / air utilisées pour simuler la zone primaire. NO est injecté en aval de cette zone primaire afin de disposer d'une concentration de 1000 ppm dans les fumées. Six orifices de prélèvement sont disposés à différentes hauteurs du réacteur et permettent d'échantillonner les gaz et de réaliser des prélèvements de composés solides. Le système de chauffage électrique permet d'atteindre une température maximale de 1473 K.

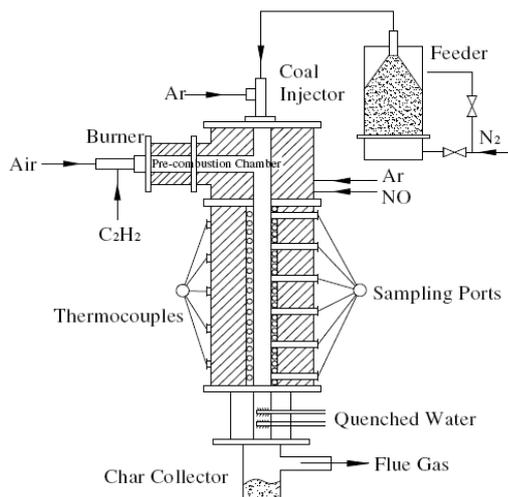
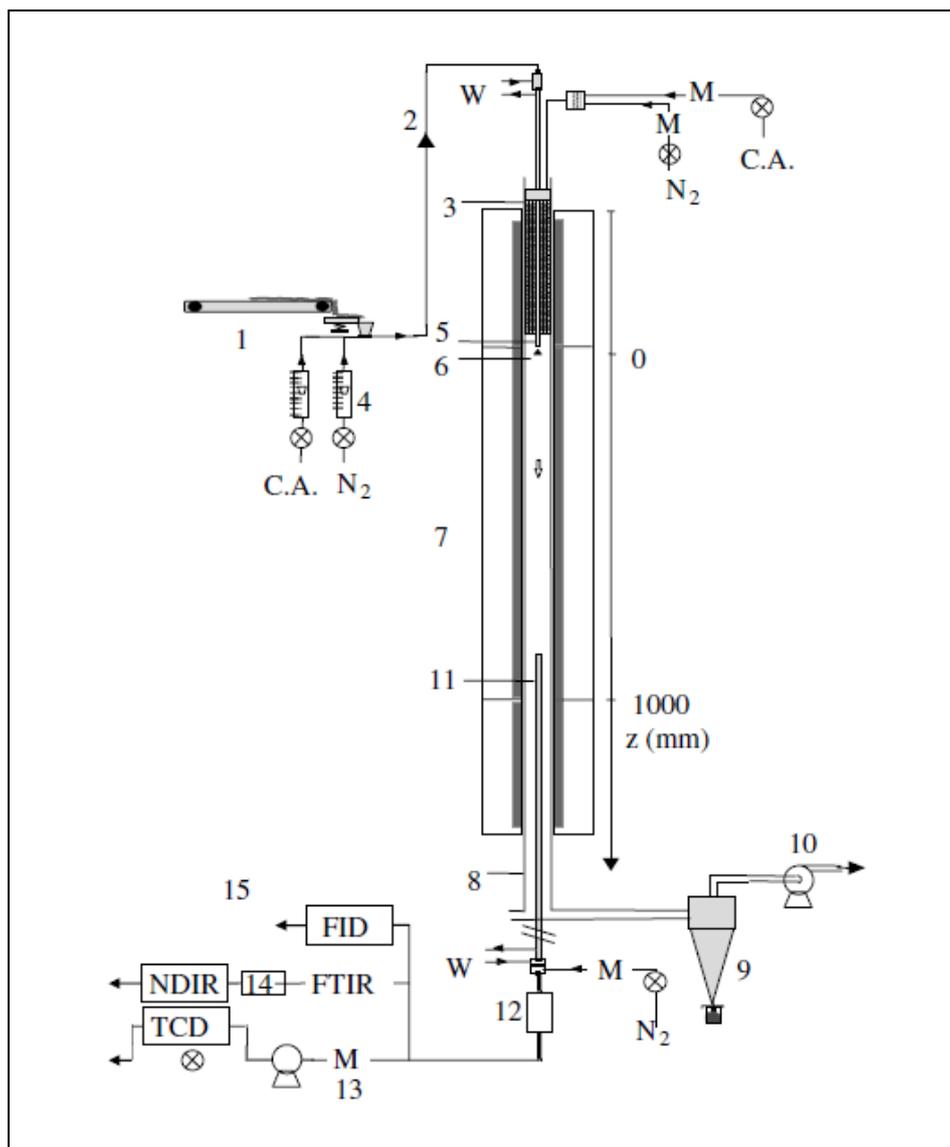


Figure 2.4 : Réacteur à flux entraîné développé par *Lu et col. (2009)* pour l'étude paramétrique de la Recombustion du NO par le charbon.

Cancès et col. (2007) ont également développé un réacteur à flux entraîné (**Figure 2.5**) pour tester quatre combustibles solides : lignite, charbon bitumineux, anthracite et coke de pétrole. Le réacteur est un tube en quartz de 80 mm de diamètre interne, et de 1 m de longueur. Les combustibles sont injectés dans le réacteur sous flux gazeux (air ou azote). Le prélèvement d'échantillons (solide / gaz) pour analyse est réalisé avec une sonde mobile, verticale et refroidie par eau. Les gaz sont analysés par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) (pour la mesure de NO, NO₂, N₂O, NH₃, HCN, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆H₆, et SO₂), par spectroscopie Infrarouge Non-Dispersive (IRND) (pour la mesure de CO, CO₂, SO₂, NO, et NO_x), par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplé à un détecteur FID (*Flame Ionization Detectors*) (mesure du CH₄, et du taux d'hydrocarbure total) et un détecteur TCD (*Thermal Conductivity Detector*) (pour H₂). Le réacteur est régulé en température grâce un système de chauffage qui peut atteindre une température maximale de 1273 K.

Casaca et Costa (2005) ont également utilisé le même type de réacteur (**Figure 2.6-a**) pour l'étude de la Recombustion de NO par la biomasse, le gaz naturel et l'éthylène. L'installation diffère des précédentes au niveau du système d'injection qui est ici constitué de plusieurs tubes installés à différentes hauteurs du réacteur pour injecter le fuel de Recombustion et l'air de postcombustion.



Schematic view of the Entrained Flow Reactor of Ecole des Mines d'Albi.

(1) Conveyor belt, vibrating corridor, ejector; (2) pneumatic transport; (3) electrical preheater; (4) flow meters; (5) water-cooled feeding probe; (6) dispersion dome; (7) three-zone electrical furnace; (8) 80 mm i.d quartz tube reactor; (9) cyclone collector; (10) exhaust fan; (11) water cooled sampling probe; (12) particle collector (filter); (13) sampling pump; (14) gas conditioner; (15) gas analyzers (NDIR, param., FTIR, FID, TCD); (M) mass flow meters and controllers; (N₂) nitrogen; (C.A.) compressed air; (W) water (probes cooling).

Figure 2.5 : Réacteur à flux entraîné développé par Cancès et col. (2007).

Han et col. (2003) ont utilisé le même type de réacteur (**Figure 2.6-b**) pour l'étude de la Recombustion par le gaz naturel en aval d'un brûleur à charbon pulvérisé. Le réacteur est constitué d'un tube en céramique de 2,5 m de long et de 20 cm de diamètre interne. Cinq corps chauffants électriques permettent de réguler la température du réacteur jusqu'à 1673 K. La différence avec les dispositifs précédents concerne le mode d'injection du fuel secondaire

et de l'air de postcombustion. L'injecteur du fuel de Recombustion est également positionné radialement au réacteur, mais l'injection ne se fait plus dans le sens de l'écoulement mais à 90°. D'autre part, l'air de postcombustion est introduit dans les gaz brûlés à l'aide d'un dispositif d'injection vertical et mobile positionné dans l'axe du réacteur.

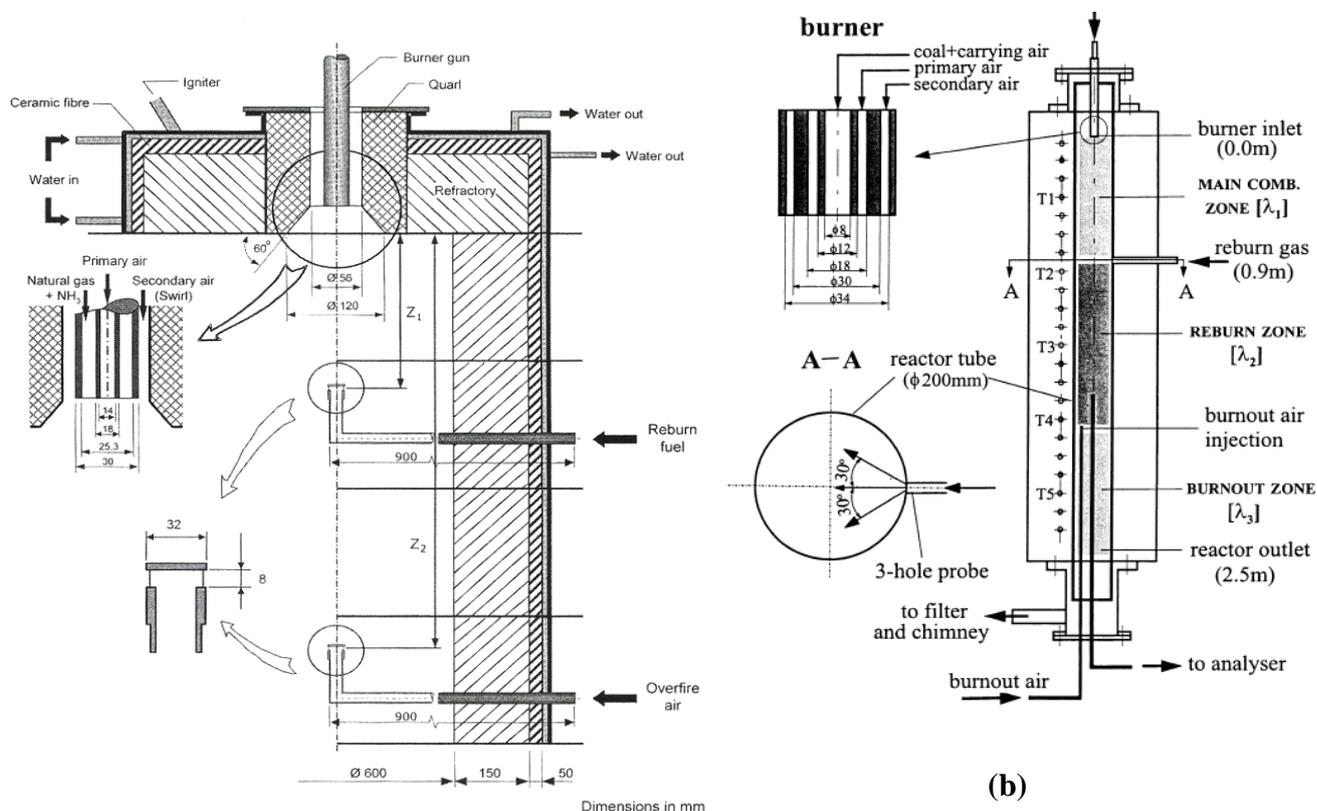


Figure 2.6 : Réacteurs à flux entrainé avec injection étagée pour l'étude de la Recombustion de NO. **(a)** : Réacteur développé par Casaca et Costa (2005) ; **(b)** : Réacteur développé par Han et col. (2003).

Nimmo et col. (2003, 2004, 2005, 2008) ont développé un réacteur d'une puissance de 80 kW (**Figure 2.7**) pour étudier le processus de Recombustion de NO par différents combustibles tels que des déchets pneumatiques, du charbon pulvérisé, et des sels carboxyliques de calcium. Ce réacteur de section carrée (35cm de côté) comporte 8 tronçons combinés sur une hauteur totale de 4,5 m. Plusieurs accès sont disposés à différentes hauteurs du réacteur soit pour les phases d'injection, soit pour pouvoir effectuer des prélèvements d'échantillons. L'analyse quantitative des gaz est réalisée en continu pour les espèces CO, CO₂, SO₂, NO_x et O₂.

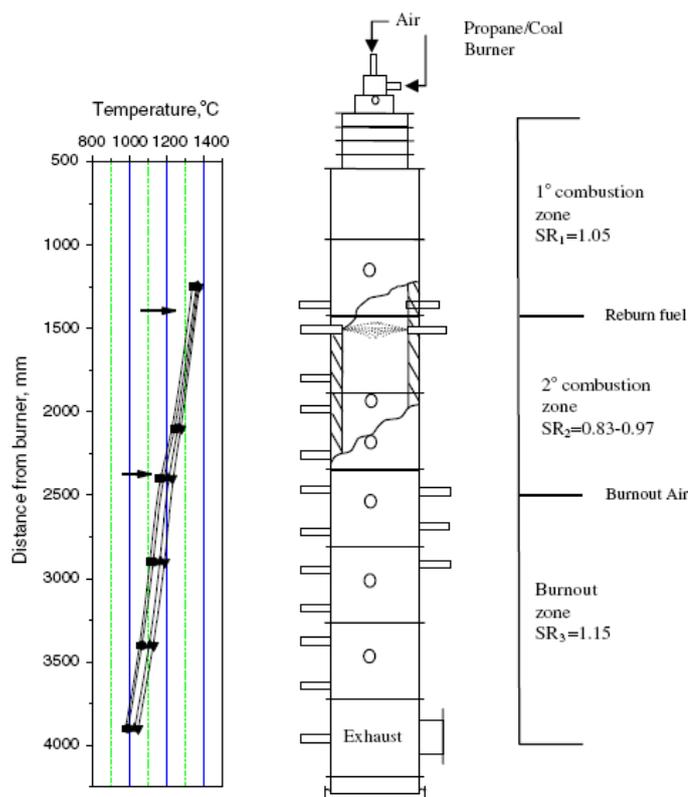


Figure 2.7 : Réacteur de type tube à chute développé par Nimmo et col. (2003, 2004, 2005, 2008).

1.1.4 Réacteur à flux laminaire (laminar flow reactor)

L'équipe de Liesa et col. (2005, 2007a, 2007b) a développé un réacteur spécifique à flux laminaire pour étudier la Recombustion de NO au gaz naturel et notamment l'influence des conditions de mélange sur l'efficacité du procédé. La **Figure 2.8** présente le schéma de ce réacteur avec les dimensions indiquées en millimètres. Le réacteur est en quartz et comporte deux flux gazeux co-courants positionnés en partie haute du dispositif (parties 1 et 2 sur la **Figure 2.8**). Ces deux flux gazeux sont ensuite préchauffés (zone 4) avant d'entrer dans la zone de Recombustion (zone 5). Dans cette configuration, le temps de mélange ne peut pas être négligé par rapport au temps de réaction et les processus de mélange et de réaction se produisent simultanément. La température du réacteur est régulée au moyen d'un four électrique qui permet d'atteindre une température maximale de 1500 K. Un système de refroidissement des gaz brûlés positionné en sortie du réacteur permet de figer le milieu réactionnel. Un analyseur de gaz en continu est utilisé pour mesurer quantitativement les espèces CO, CO₂, NO et NO₂. En complément, un système d'analyse par spectroscopie

d'absorption IRTF est également couplé au dispositif pour analyser les espèces CH_4 , C_2H_6 , HCN , NH_3 .

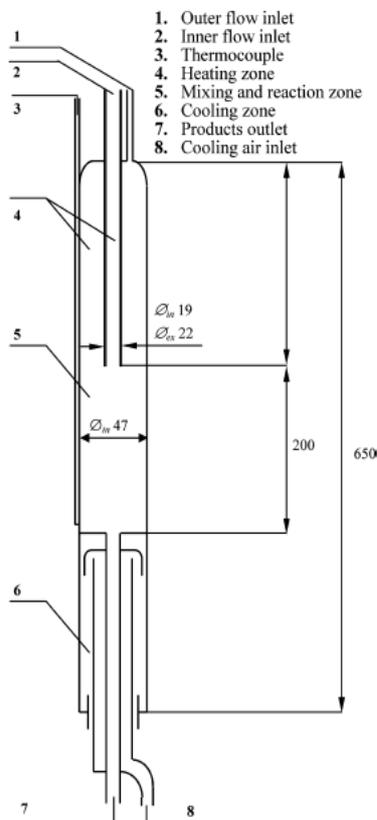


Figure 2.8 : Réacteur à flux laminaire développé par Liesa et col. (2005, 2007a, 2007b).

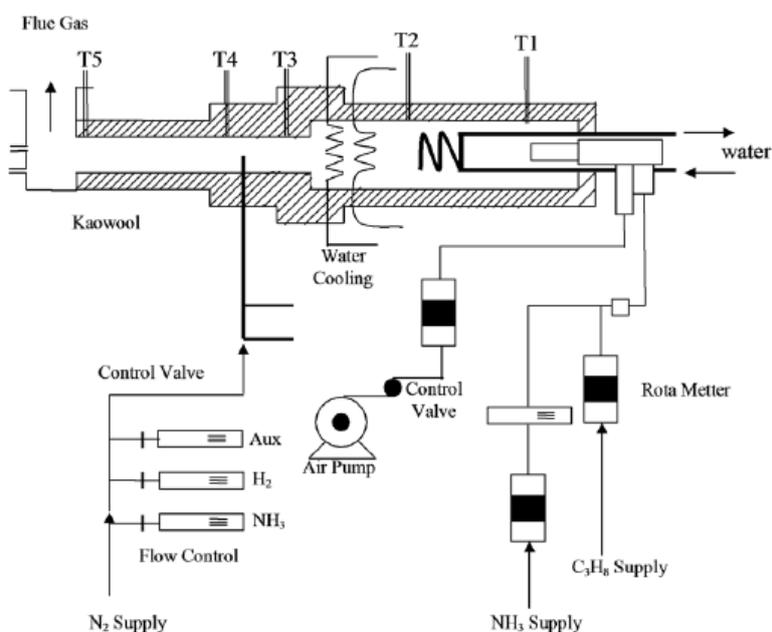


Figure 2.9 : Réacteur à flux d'une puissance de 150 kW développé par Javed et col. (2008) pour l'étude du processus NO_xOUT .

Dans la catégorie des réacteurs à écoulement (*flow reactor*), le dispositif développé par *Javed et col. (2008)* est dédié à l'étude du processus NO_x OUT (**Figure 2.9**). Dans cette configuration, le réacteur en acier inoxydable est positionné horizontalement et comporte quatre tronçons permettant de disposer de quatre zones spécifiques : une zone de combustion primaire, une zone de refroidissement, une zone de mélange et une zone de réaction. Dans la zone de combustion primaire, les fumées sont générées par la combustion de propane avec un ensemencement en ammoniac pour produire les NO_x . Les gaz brûlés sont ensuite refroidis dans la seconde zone à l'aide d'une circulation d'eau. La zone de mélange dans laquelle est injecté l'agent réducteur est équipée de chicanes pour homogénéiser le milieu. Le diamètre interne de cette zone est de 11,5 cm pour une longueur de 175 cm. Dans cette étude, l'urée en solution aqueuse avec ou sans additif est utilisée comme agent réducteur. Les NO_x sont mesurés en sortie de cheminée à l'aide d'un analyseur *Thermo Electron 10A NOx*. Le réacteur développé par *Javed et col. (2008)* est proche de celui utilisé dans les travaux de *Hossain et col. (2004)* et de *Nguyen et col. (2008)* dédiés à l'étude paramétrique du processus NO_x OUT. La différence entre ces dispositifs concerne principalement la structure du système d'injection de l'agent réducteur.

C.Y. Lee et S.W. Baek (2007) ont développé un four (**Figure 2.10**) à l'échelle du laboratoire équipé d'un brûleur pour l'étude paramétrique de la Recombustion des NO_x par le Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL). Le four, de forme cylindrique, se caractérise par un diamètre de 50 cm et une hauteur de 1,2 m. Il est installé verticalement et le brûleur est situé en partie basse. Onze accès sont positionnés à différentes hauteurs pour permettre la mesure des flux thermiques ainsi que la température des fumées. Le fuel de Recombustion et l'air de postcombustion sont injectés dans les fumées au moyen d'injecteurs tubulaires placés le long du réacteur. Les fumées sont prélevées à l'aide d'une sonde refroidie par une circulation d'eau. L'échantillon gazeux prélevé est séché avant d'être introduit dans l'analyseur de CO, NO, NO_2 et de O_2 (*Greenline MK2*).

Bae et col. (2006) ont étudié le processus de réduction de NO par l'ammoniac (*Thermal DeNOx*) et l'influence d'additifs sur l'efficacité du procédé. Le système expérimental (**Figure 2.11**) consiste en un réacteur de 5 cm de diamètre interne sur 72 cm de hauteur. Ce réacteur dispose de trois étages séparés par trois plateaux percés permettant de bien homogénéiser le mélange. La température des fumées est régulée et contrôlée entre 973 K et 1323 K. Le monoxyde d'azote et l'ammoniac sont mesurés au moyen d'un analyseur Infra Rouge Non Dispersif (IRND).

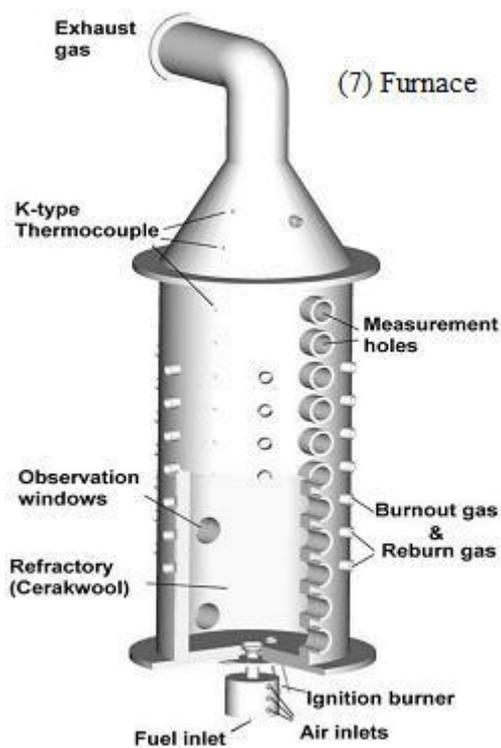
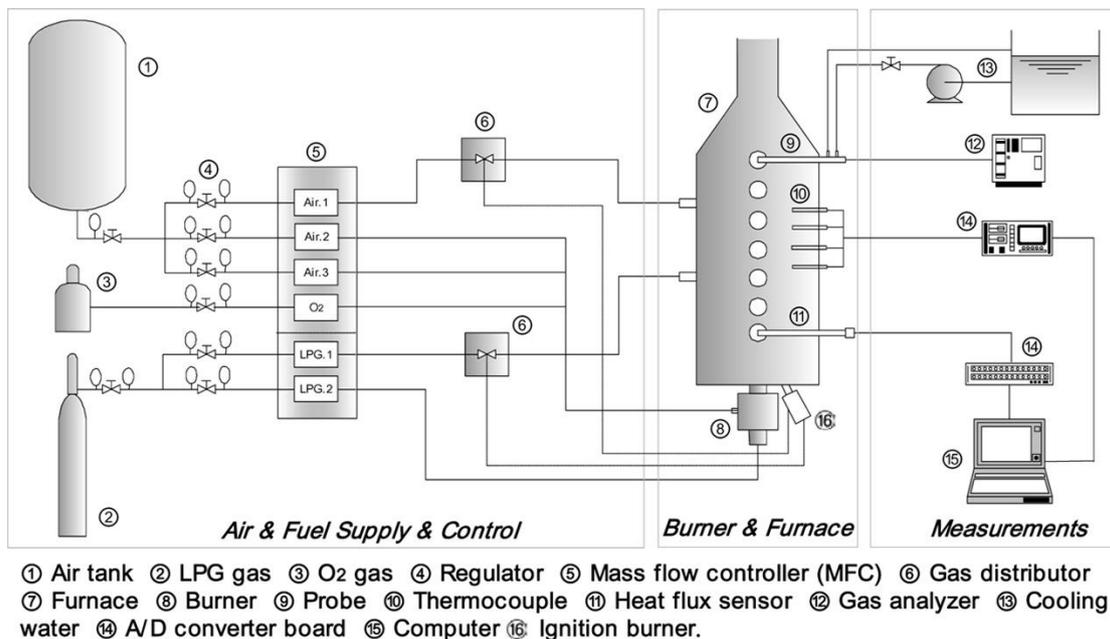


Figure 2.10 : Four développé par C.Y. Lee et S.W. Baek (2007) pour l'étude de la Recombustion des NO_x par le GPL.

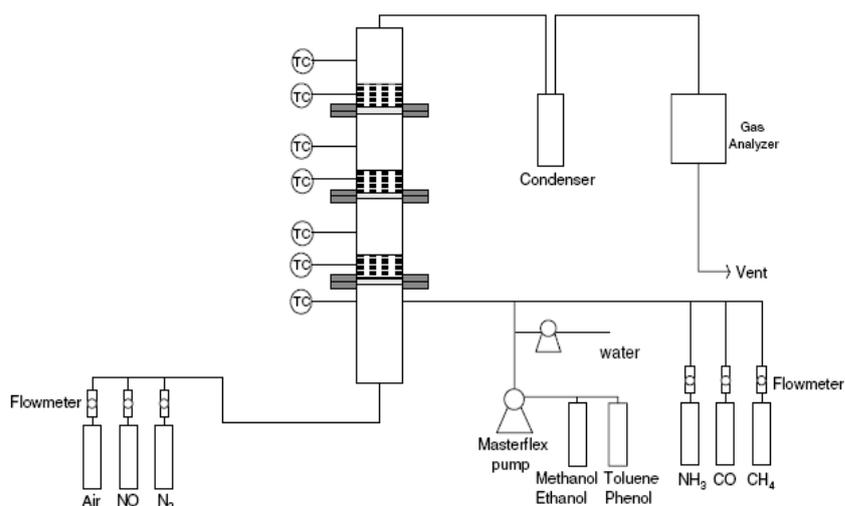


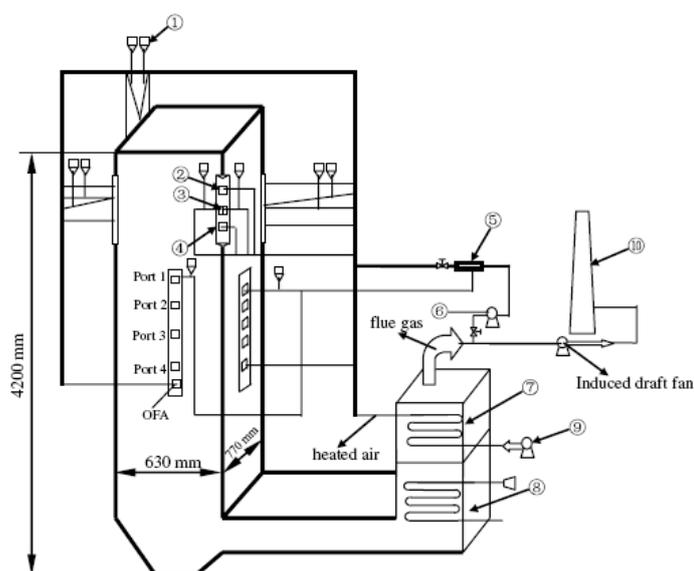
Figure 2.11 : Réacteur tri-étagés développé par *Bae et col. (2006)* pour l'étude du procédé *Thermal DeNOx*.

1.2 Réacteurs à l'échelle industrielle

Les réacteurs à l'échelle industrielle se caractérisent par un dimensionnement plus important, pouvant aller de quelques mètres à quelques dizaines de mètres. A cette échelle, même si on se rapproche des conditions industrielles, le contrôle des paramètres de fonctionnement est généralement plus difficile. C'est notamment le cas du critère d'homogénéité des fumées lors de l'injection de l'agent réducteur. Par exemple, dans le cas du processus de Recombustion par le charbon, ce paramètre est un facteur très important, qui influence beaucoup plus l'efficacité du procédé que dans le cas de l'utilisation d'autres fuels de Recombustion. Les études que l'on peut trouver dans la littérature sur ces réacteurs à l'échelle industrielle concernent essentiellement des procédés hétérogènes, c'est-à-dire de la Recombustion au moyen de charbon pulvérisé ou de biomasse. La diversité des configurations expérimentales mises en œuvre ne permet pas d'établir une classification aussi précise que celle qui a été faite pour les réacteurs à l'échelle du laboratoire.

S. Li et col. (2007) ont développé une **chaudière à combustion tangentielle** (*tangentially fired furnace*) d'une puissance 1 MW pour l'étude de la Recombustion des NO_x avec du charbon pulvérisé. Le dispositif consiste en une chaudière de 4,2 m de hauteur, 0,77 m de largeur et 0,63 m de profondeur (**Figure 2.12**). Le dispositif comprend quatre brûleurs à charbon pulvérisé Bas- NO_x positionnés dans chaque coin du haut de la chaudière. L'injection de charbon pour la Recombustion peut être effectuée à mi-hauteur de chaudière au

moyen de différents accès (*port 1, 2 et 3*, sur la **Figure 2.12**) positionnés sur deux des quatre parois de la chaudière. L'air de postcombustion est injecté à proximité (*port 4*). Les échantillons de gaz et de cendres sont prélevés en sortie de chaudière au moyen de deux sondes de prélèvement refroidies par une circulation d'eau. La température le long du réacteur est mesurée par des thermocouples de type Pt/Pt-Rh. Les concentrations de NO, NO₂, O₂, CO et CO₂ sont mesurées en continu par un analyseur industriel en ligne. La particularité de cette étude réside dans le couplage de deux approches visant à limiter les émissions de NO_x : l'utilisation de brûleurs Bas-NO_x associés à un procédé de Recombustion.

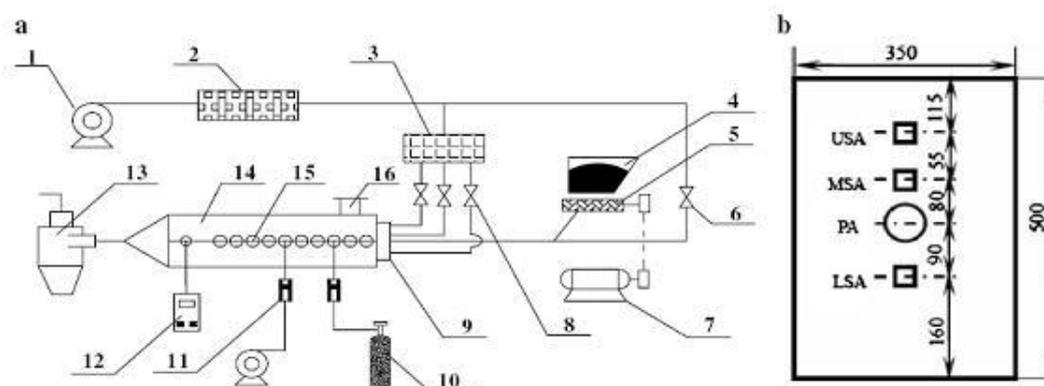


1, PC feeder ; 2, Upper secondary air ; 3, Primary air ; 4, Lower secondary air ;
5, Flue gas-air mixture ; 6, Flue gas recirculation fan ; 7, Air preheater ; 8,
Economiser ; 9, Forced draft fan ; 10, Stack

Figure 2.12: Représentation schématique de la chaudière à combustion tangentielle de 1 MW développée par S. Li et col. (2007).

Su et col. (2007) ont étudié le processus de Recombustion de NO par le méthane dans une chaudière de 93 kW équipée d'un brûleur fonctionnant au charbon pulvérisé (**Figure 2.13**). La chaudière est positionnée horizontalement et a les dimensions suivantes : 0,5 m de hauteur, 0,35 m de largeur et 4 m de longueur. Onze accès sont situés horizontalement sur un côté de la paroi et permettent de mesurer la température ainsi que la composition des fumées. Une sonde refroidie par eau est utilisée pour prélever les échantillons gazeux. La température dans la chaudière est mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-13%Rh. Le fuel de Recombustion et l'air de postcombustion sont introduits horizontalement dans la chaudière.

Les distances séparant le brûleur du point d'injection du méthane (fuel de Recombustion) et du point d'injection de l'air de postcombustion sont respectivement de 0,95 m et 2,35 m.



(a) Single burner furnace and (b) burner (dimensions in millimeters). 1. Centrifugal blower; 2. Air preheater; 3. Air distributor; 4. Feed hopper; 5. Packing auger; 6. Primary valve; 7. Direct current motor; 8. Auxiliary air valve (three); 9. Burner; 10. Reburning fuel tank; 11. Float type flow meter; 12. Gas analysis meter; 13. Cyclone separator; 14. Combustion chamber; 15. Test hole (eleven); 16. Spy hole. USA – Upper Secondary Air; MSA – Middle Secondary Air; PA – Primary Air; LSA – Lower Secondary Air.

Figure 2.13: Brûleur développé par *Su et col.* (2007) pour l'étude de la Recombustion de NO par charbon pulvérisé.

Sorriau et col. (2001) ont également développé un four horizontal équipé d'un brûleur Bas-NO_x pour étudier la Recombustion de NO par le gaz naturel. Les schémas du four et du brûleur Bas-NO_x sont présentés sur la **Figure 2.14**.

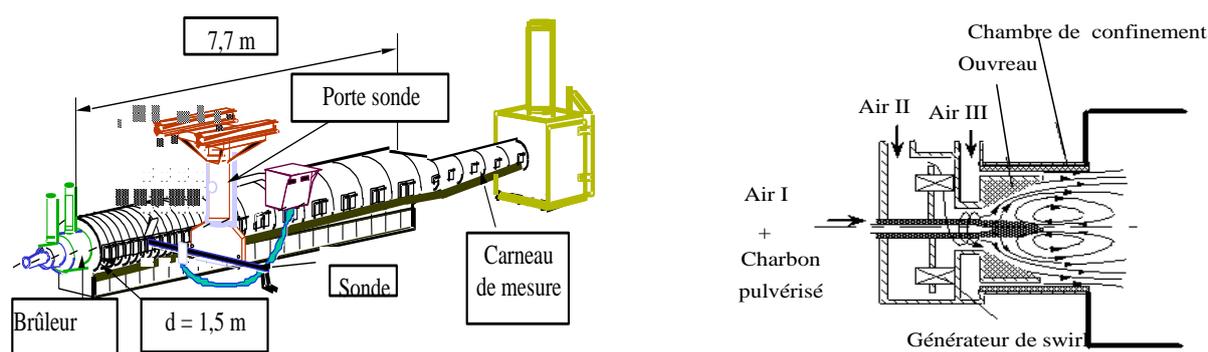


Figure 2.14 : Le four et le brûleur développés par *Sorriau et col.* (2001).

Le four d'une puissance nominale de 4 MW est horizontal, cylindrique et se caractérise par un diamètre intérieur de 1,5 m et une longueur totale de 7,7 m. Il est équipé dans sa partie inférieure d'un cendrier de forme parallélépipédique (largeur 1,2 m). Le dispositif expérimental comprend un système d'injection radiale pour le gaz naturel (fuel de

Recombustion) et l'air de postcombustion. Le four est thermostaté au moyen de boucles à circulation d'eau et dispose sur toute sa longueur de fenêtres permettant d'une part de visualiser l'intérieur du dispositif, et d'autre part d'introduire des analyseurs en ligne. Le dosage des principaux constituants des fumées à savoir O_2 (par *paramagnétique*), CO_2 et CO (par spectroscopie d'absorption *infrarouge*) et les NO_x (par *chimiluminescence*), s'effectue en continu dans la fenêtre de mesure située à 9 m du point d'injection du combustible. Des sondes de prélèvement d'échantillons solides sont également utilisées notamment pour analyser la teneur en imbrûlés des cendres volantes. La température des fumées est mesurée à l'aide d'un pyromètre équipé d'un thermocouple Pt/Pt-Rh. Pour établir les cartographies de concentration des espèces chimiques, une sonde de prélèvement coudée et refroidie par de l'eau est introduite dans le four grâce à des fenêtres d'accès. Les mesures sont alors effectuées tous les 40 cm dans l'axe du four, et radialement tous les 10 cm.

Harding et Adams, (2000) ont travaillé sur le processus de Recombustion de NO par la biomasse sur un four en forme de U (*U-furnace*) (**Figure 2.15**). L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la possibilité de l'utilisation de différents types de bois comme fuels de Recombustion pour la réduction des oxydes d'azote.

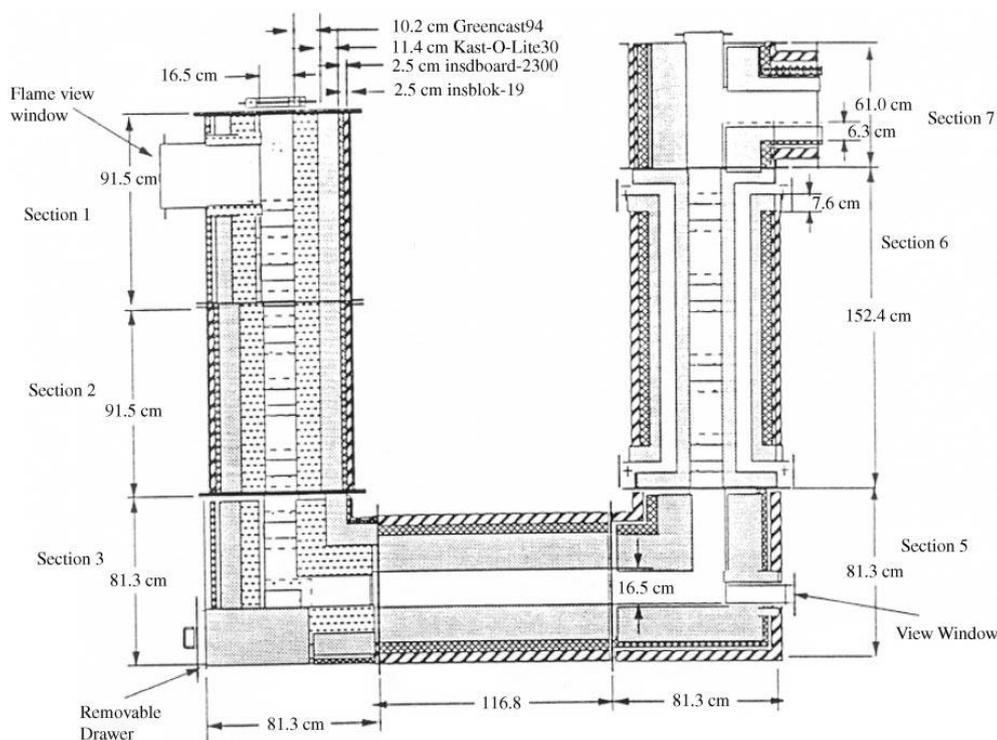


Figure 2.15 : Représentation schématique du four développé par *Harding et Adams (2000)*.

Le four de 38 kW comporte un brûleur principal installé en partie haute. L'installation dispose de plusieurs portes de prélèvement situées le long du four. La chambre de combustion cylindrique présente un diamètre de 16 cm et une longueur de 7,3 m. Elle est constituée de parois réfractaires afin de minimiser les pertes thermiques. Le four est divisé en trois sections. La section 1 correspond à la zone de combustion primaire où le fuel principal (charbon pulvérisé) est oxydé avec un léger excès d'air. La section 2 est la zone de Recombustion et la section 3 correspond à une zone de postcombustion. Des échantillons gazeux et solides peuvent être prélevés à différents endroits au moyen d'une sonde en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau. Les gaz prélevés sont ensuite filtrés, séchés et introduits dans un système d'analyse pour mesurer les NO_x (*chimiluminescence*), O₂ (*paramagnétique*), CO (Spectroscopie *Infrarouge Non-Destructive* IRND) ainsi que N₂O et NH₃ (Spectroscopie *Infrarouge à Transformée de Fourier* IRTF).

1.3 Conclusions

Différents types de réacteur ont été développés à l'échelle du laboratoire ainsi qu'à l'échelle industrielle pour étudier les procédés de réduction des NO_x. Ces dispositifs expérimentaux, se caractérisent par un dimensionnement pouvant aller de quelques dizaines de centimètres à quelques dizaines de mètres. Ils sont utilisés pour différents objectifs de recherche tels que l'étude de la cinétique chimique impliquée dans ces processus ou l'analyse de l'influence des paramètres de fonctionnement de l'installation sur l'efficacité du procédé de réduction. On constate globalement que plus le dimensionnement du réacteur est important, plus la gestion et le contrôle des paramètres de fonctionnement sont difficiles. En ce qui concerne les approches analytiques mises en œuvre et utilisées pour caractériser les fumées, plusieurs techniques sont généralement utilisées dans la littérature comme par exemple la *chimiluminescence* pour les oxydes d'azote, la spectroscopie d'absorption *Infrarouge à Transformé de Fourier* (IRTF) (NO, NO₂, N₂O, NH₃, HCN, CO, CO₂, ...) ou encore la spectroscopie *Infrarouge Non-Dispersive* (IRND) (CO, CO₂, SO₂, ...).

2 BILAN DES ETUDES PARAMETRIQUES DU PROCEDE DE RECOMBUSTION DES OXYDES D'AZOTE

2.1 Introduction

Diverses études ont été réalisées pour mieux comprendre la cinétique chimique impliquée dans le processus de Recombustion, ainsi que pour évaluer l'influence des paramètres de fonctionnement sur son rendement. Le mécanisme de réduction du NO par les hydrocarbures a été mis en évidence par *Patry et Engel (1950)* et *Drummond (1969)*. Le concept et le terme « **reburning** » (Recombustion) a été initialement proposé par *Wendt et col. (1972)*. La première installation de Recombustion des NO_x sur une chaudière industrielle date de 1983. Elle a été développée par Mitsubishi au Japon et a permis d'obtenir une réduction de NO supérieure à 50% (*Takahashi et col., 1983*). Différents travaux comme ceux de *Thorne et col. (1986)*, *Burch et col. (1991)*, *Glarborg et col. (1991, 1998)*, *Baulch et col. (1992)*, *Hura et Breent (1993)*, *B.M. Li et col. (1996)*, *Dagaut et col. (1998)*, *Smith et col. (1999)* et *Konnov et col. (2005)* ont ensuite étudié les mécanismes chimiques impliqués dans les procédés de Recombustion en utilisant différents combustibles secondaires. Il ressort de ces études que deux voies réactionnelles principales contrôlent la Recombustion. La première voie est la réaction des espèces hydrocarbonées avec NO conduisant à la formation de HCN. Ensuite, selon les conditions opératoires et en présence des radicaux O et OH, HCN est converti en azote moléculaire.

Différents travaux complémentaires ont été effectués pour tester l'efficacité de la Recombustion en fonction de la nature et du type de combustible utilisé. C'est notamment le cas du gaz naturel (*Wendt, 1995*), de la lignite (*Chen et Ma, 1995*), du bois (*Brouwer et col., 1994*), de la biomasse (*Adams et Harding, 1998*) ou encore des pneus automobiles (*Syverud et col., 1994*). Les performances du procédé de réduction sont étroitement liées à différents paramètres et notamment la nature chimique du fuel de Recombustion. Ces paramètres de fonctionnement peuvent également être la température de fumées dans la zone de Recombustion, le temps de passage, la stœchiométrie de la zone de Recombustion (généralement nommée λ^1 et qui sera définie en détail par la suite), la concentration initiale en NO_x dans les fumées, ainsi que les conditions de mélange entre les fumées et l'agent réducteur. Le **Tableau 2.1** présente une synthèse des principales études paramétriques de la

¹ $\lambda = (V_{AIR}/V_{Fuel}) / (V_{AIR}/V_{Fuel})_{Stœchiométrique}$

Recombustion réalisées au cours de ces dix dernières années. Globalement, même si le fuel de Recombustion diffère d'une étude à l'autre, l'intervalle de température des fumées est compris entre 1173 K et 1573 K. Les conditions de stœchiométrie utilisées dans ces travaux sont également très variables puisque λ varie de 0,3 à 2,0. La concentration initiale en NO_x , comprise entre 50ppm et 1500 ppm, est généralement proche des conditions rencontrées sur site industriel. Le temps de passage est généralement fixé à une valeur inférieure ou égale à 2 s.

Pour ce qui est des réacteurs utilisés, comme on a pu le voir précédemment, le panel est relativement large et couvre aussi bien l'échelle du laboratoire que l'échelle industrielle. Les résultats obtenus en termes de rendement de réduction sont très satisfaisants et peuvent atteindre 90% en fonction de l'installation et des paramètres de fonctionnement choisis.

2.2 Influence des paramètres de fonctionnement sur le procédé de Recombustion

Dans cette partie, nous présentons un bilan des études réalisées sur l'impact des paramètres de fonctionnement de l'installation sur l'efficacité du procédé de Recombustion. Les paramètres les plus couramment étudiés, et donc ceux qui présentent à priori une influence la plus marquée, sont la fenêtre de température de la zone de Recombustion, le temps de passage, la stœchiométrie de la zone de Recombustion, ainsi que la concentration initiale en NO_x dans les fumées.

2.2.1 Influence de la température de Recombustion

En cinétique, la température constitue un paramètre prépondérant. Elle joue un rôle important dans la performance du procédé de Recombustion des oxydes d'azote. Plusieurs études expérimentales ont été réalisées afin d'évaluer l'influence de ce paramètre. La fenêtre de température considérée est le plus souvent comprise dans l'intervalle 1173 K -1573 K.

Auteurs	Année	Sys. (*)	Max. (%) DeNOx	Fuel de recombustion	Intervalle T(K)	λ	[NO] ₀ (ppm)	Temps de séjour (s)	O ₂ (%)
Lu et col.	2009	A	80	Charbon	1273 - 1473	0,9 – 1,1	1000	0,8	-
Casaca et Costa	2009	K	60	Balle de riz	-	0,78 – 1,09	350	0,32 – 0,93	-
Luan et col.	2009	B	70	Charbon	1373	0,7 – 1,1	403 - 669	-	-
Nimmo et col.	2008	C	80	Déchets pneumatiques	1473 - 1673	0,8 – 1,0	1500	0,8	6
Ballester et col.	2008	C	80	Sciure de bois de chêne, anthracite	1173 - 1473	0,85 – 1,05	190	0,41 – 1,44	1,4%
Cancès et col.	2008	D	90	Lignite, charbon, anthracite, coke de pétrole	1073 - 1273	0,8 – 1,0	880	2	1,5
Yang et col.	2008	E	80	Charbon brut et pulvérisé	1473	0,6 – 1,0	400 - 550	0,75	-
Liesa et col.	2007	F	40	(90% Méthane + 10% éthane)	1000 - 1500	0,6 – 2,0	490 – 800	0,5 – 2,0	0,01
Zarnitz et Pisupati	2006	G	73	Charbon/méthane	1000 - 1500	0,9	400	0,05 - 0,35	3,07
S. Li et col.	2006	H	>70	charbon	1473 - 1573	0,85 - 0,95	775 - 820	-	6
Zhi-lin et col.	2006	I	65	Biogaz	1073 - 1473	0,3 – 1,5	1000	0,6 - 1	1,08
Casaca et Costa	2005	K	60	Gaz naturel, éthylène, balle de riz	-	0,72 – 1,1	50 – 970	0,32 – 0,92	-
Kordylewski et col.	2005	L	>70	Lignite	1173 - 1373	0,85 - 1,1	500	1,2	2
Patsias et col.	2005	M	>70	Sels de carboxylique de calcium	>1373	0,86 - 1,03	-	-	3
Vilas et col.	2004	N	> 50	Charbon/bois	1073 - 1473	0,7 – 1,1	365	0,58 ; 0,63	
Han et col.	2003	O	50 – 60	Méthane/ammoniac	1273 - 1573	0,7 - 1	200 - 800	-	0,5 - 4
Hampartsoumian et col.	2003	P	85	Charbon pulvérisé		0,75 - 0,95	180 - 600	0,15 - 1,2	3
Sorriau et col.	2001	Q	65	Gaz naturel	1273 - 1573	0,88 - 0,95	400 - 900	0,2 - 0,9	6
Harding and Adams	2000	R	70	Charbon/bois	1400 - 1721	0,85 – 1,05	200 - 1300	0,4 – 1,2	3

Tableau 2.1 : Synthèse des études paramétriques récentes du procédé de Recombustion des oxydes d'azote.

(*) **Remarque** : **A, B, D, K, N, O** : Réacteur à flux entrainé (figure 2.6) ; **C** : Réacteur à chute (figure 2.7) ; **E, I** : Réacteur tubulaire (figure 2.2) ; **F** : Réacteur à flux laminaire (figure 2.8) ; **G** : Réacteur à flux (flow reactor, figure 2.3) ; **H** : Chaudière à combustion tangentielle 1 MW de puissance (figure 2.12) ; **L** : Réacteur en tube à chute à petite échelle ; **M** : Four de 80 kWth de puissance ; **P** : Réacteur à chute de 20 kW de puissance ; **Q** : Four horizontal de 4 MWth ; **R** : « U-furnace » (figure 2.15).

Sorriau et col. (2001) ont étudié le procédé de Recombustion avec le gaz naturel dans un four de 4 MW fonctionnant au charbon et dans une gamme de température comprise entre 1373 K et 1573 K. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : une concentration initiale en NO de 900 mg.Nm⁻³ à 6% de O₂, un temps de passage de 900 ms et une stœchiométrie de la zone de Recombustion égale à 0,88. Dans ces conditions, la réduction des émissions de NO_x varie de 55% à 75% en augmentant la température de 1373 K à 1473 K. Les mesures réalisées avec une température de fumées égale à 1573 K montrent cependant une diminution du taux de réduction des NO_x à 65%. Ces résultats montrent qu'il existe une valeur optimale de la température de la zone de Recombustion autour de 1373 K.

Cancès et col. (2007) ont étudié la Recombustion de NO par le lignite, le charbon pulvérisé, l'anthracite et le coke de pétrole entre 1073 K et 1273 K. Dans cette fenêtre, le taux de réduction des émissions de NO_x augmente avec la température. Parmi les différents fuels de Recombustion testés, le lignite présente le maximum d'efficacité. Ainsi, le taux de réduction obtenu en utilisant ce fuel secondaire augmente de 32% à 77% lorsque la température varie de 1073 K à 1273 K.

Les travaux réalisés par *Lu et col. (2009)* sur la Recombustion de NO par le lignite et le charbon ont également montré que l'efficacité du procédé croît en augmentant la température des fumées de 1273 K à 1473 K. Les auteurs ont justifié cette tendance en expliquant que la volatilisation du fuel secondaire (et donc la formation des fragments de type CH_i) était étroitement liée à la température et que les vitesses de réaction des procédés hétérogènes de réduction du NO à la surface des particules de fuel augmentent également avec la température.

En analysant le procédé de Recombustion par le bois, *Harding et Adams (2000)* ont constaté que les émissions de NO diminuaient en augmentant la température jusqu'à atteindre un taux de réduction de NO de 70%. Pour une température comprise entre de 1400 K et 1721 K, l'évolution du taux de réduction en fonction de la température est cependant étroitement liée à la stœchiométrie de la zone de Recombustion. En effet, pour une stœchiométrie supérieure à 0,975 l'injection du fuel de Recombustion favorisait la formation de NO plutôt que sa réduction. Le phénomène était d'ailleurs d'autant plus marqué que la température des fumées était élevée.

Zhi-lin et col. (2006), ont étudié la Recombustion de NO par le biogaz et ont aussi observé que l'efficacité de réduction du NO augmente avec la température de fumées. D'autre

part, dans les conditions d'étude, le taux de réduction de NO est compris entre 32% et 53% pour des températures comprises entre 1073 K et 1473 K (**Figure 2.16**).

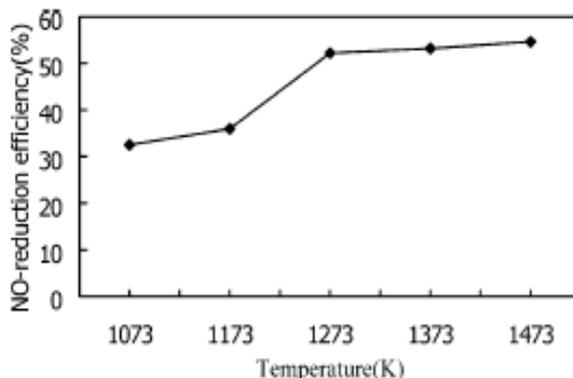


Figure 2.16 : Influence de la température de la zone de Recombustion en utilisant le biogaz comme fuel de Recombustion (*Zhi-lin et col., 2006*).

$[\text{NO}]_0 = 1000$ ppm ; $[\text{H}_2\text{O}] = 0\%$; temps de passage = 1s, facteur de richesse $\Phi = 1,05$.

2.2.2 Influence du temps de passage dans la zone de Recombustion

Le temps de passage (ou temps de séjour selon les configurations) est également un paramètre de fonctionnement important qui a été étudié par plusieurs équipes. L'augmentation du temps de passage a, d'une manière générale, tendance à favoriser la réduction de NO.

Harding et Adams (2000) ont évalué l'influence du temps de passage sur l'efficacité de la Recombustion de NO par le bois à 1721 K. En augmentant le temps de passage de 0,4 s à 1,4 s, le taux de réduction de NO a légèrement augmenté de 70% à 80%. Cette augmentation du taux de réduction s'explique d'abord par une meilleure volatilisation du bois lorsque les temps de passage sont plus élevés, mais également par un temps de contact plus long entre les fragments hydrocarbonés et NO qui favorise ainsi le procédé de réduction.

L'étude de *Sorriau et col. (2001)* a aussi conclu que la réduction des émissions de NO_x par le gaz naturel augmentait significativement (de 20% à 60%) avec le temps de passage (de 200 à 900 ms). La stœchiométrie de la zone de Recombustion était de l'ordre de 0,94 et la température des fumées de 1473 K. Cependant, en contrepartie, la teneur des fumées en CO et en imbrûlés ont eu tendance également à augmenter.

Hampartsoumian et col. (2003) ont utilisé le gaz naturel et le charbon pulvérisé comme fuels de Recombustion dans un réacteur tube de 20 KW. En augmentant le temps de passage de 0,2 s à 1,2 s avec une concentration initiale en NO de 770 ppm, le taux de

réduction de NO a augmenté de 65% à 70%, et de 60% à 75% en utilisant respectivement le gaz naturel et le charbon pulvérisé comme fuels de Recombustion.

Casaca et Costa (2005) ont étudié la Recombustion de NO par la biomasse (cosses de riz), le gaz naturel et l'éthylène dans un réacteur à flux entraîné. Les taux de réduction présentés sur la **Figure 2.17** ont été obtenus avec une concentration initiale en NO de 350 ppm et un temps de passage compris entre 0,3 s et 0,93 s. Le taux de réduction de NO augmente clairement avec le temps de passage dans la zone de Recombustion, et ceci pour les trois fuels testés. Les auteurs ont expliqué qu'un temps de passage minimum de 0,3 s était nécessaire pour obtenir une réduction significative de NO par Recombustion.

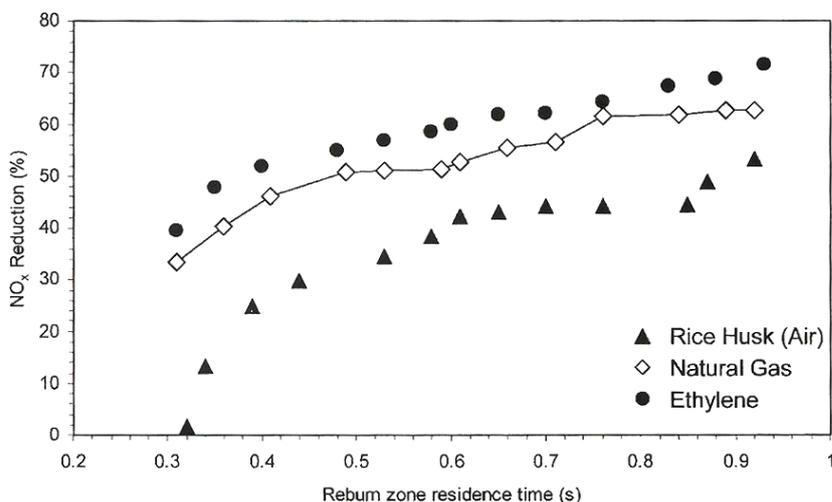


Figure 2.17 : Influence du temps de passage dans la zone de Recombustion sur la réduction de NO (Casaca et Costa, 2005). La concentration initiale en NO est $[NO]_0 = 350$ ppm.

Ballester et col. (2008) ont étudié la Recombustion de NO par le gaz naturel et la biomasse (sciure de bois) dans un four semi industriel cylindrique de 5,8 m de hauteur. Le propane et le charbon pulvérisé ont été utilisés comme fuel primaire. Avec le gaz naturel comme fuel de Recombustion, la réduction des émissions de NO est quasiment doublée lorsque le temps de passage passe de 0,41 s à 1,44 s pour une température des fumées de 1494 K, et une stœchiométrie de la zone de Recombustion proche de 1. Ainsi, à titre d'exemple, à la stœchiométrie de 0,92, la réduction de NO est passée de 50% à 80% en augmentant le temps de passage de 0,41 s à 1,44 s.

L'influence du temps de passage sur l'efficacité de la Recombustion des NOx par différents charbons pulvérisés a été étudiée par Su et col. (2009) dans un réacteur tube de 36

kW. Les résultats obtenus, pour une température de fumées de 1500K ont montré que l'augmentation du temps de passage jusqu'à 1,7 s favorisait efficacement la réduction de NO. Ainsi la performance du procédé de réduction est passée de 47% à 65% en augmentant le temps de passage de 0,3 s à 1,7 s.

2.2.3 Influence de la stœchiométrie de la zone de Recombustion

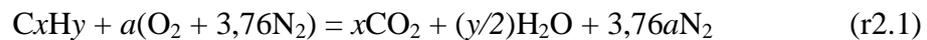
Pour caractériser la quantité de fuel de Recombustion mis en œuvre pour réduire les émissions d'oxyde d'azote, deux définitions sont couramment utilisées dans la littérature. Ces deux termes sont la stœchiométrie de la zone de Recombustion (λ) (*reburn zone stoichiometry*) et le facteur de richesse de la zone de Recombustion (Φ) (*equivalence ratio*).

La **stœchiométrie de la zone de Recombustion (λ)** est définie comme étant le rapport de la quantité d'air présent dans la zone de Recombustion sur celle de combustible injecté, divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques (*Casaca et Costa, 2005 ; Ballaster et col., 2008*) :

$$\lambda = \frac{V_{AIR} / V_{Fuel}}{(V_{AIR} / V_{Fuel})_{St}} \quad (Eq. 2.1)$$

V_{AIR} et V_{Fuel} représentent respectivement les volumes d'air et de combustible dans la zone de Recombustion ; le suffixe *St* correspond aux conditions stœchiométriques. Le terme λ permet donc de caractériser la richesse en air de la zone de Recombustion.

Pour un combustible hydrocarboné de formule brute C_xH_y , la réaction d'oxydation est la suivante (*Stephen R. Turns, 2006*):



Où:
$$a = x + y/4 \quad (Eq. 2.2)$$

Pour consommer V_{fuel} litres de combustible dans les conditions stœchiométriques, il faut donc fournir $(4,76aV)$ litres d'air. On a alors un rapport stœchiométrique air-fuel égal à :

$$\left(\frac{V_{AIR}}{V_{Fuel}} \right)_{St} = \frac{4,76a V}{1 V} = 4,76a \quad (Eq. 2.3)$$

L'expression de la stœchiométrie de la zone de Recombustion λ devient :

$$\lambda = \frac{1}{4,76a} \frac{V_a}{V_F} \quad (Eq. 2.4)$$

V_a et V_F correspondent respectivement aux volumes d'air et de fuel de Recombustion disponibles dans la zone de Recombustion. Un milieu réactionnel riche en air se caractérise par une valeur $\lambda > 1$ et lorsque $\lambda = 1$, la zone de Recombustion est dans les conditions stœchiométriques. Ce paramètre est utilisé par plusieurs auteurs, et le symbole λ est régulièrement remplacé par SR_2 (Ballester et col., 2008 ; Lu et col., 2009 ; Luan et col., 2009) où l'indice "2" permet de faire la distinction avec la stœchiométrie de la zone de combustion primaire (indice "1" ; SR_1).

Dans d'autres études (Casaca et Costa, 2005 ; Nimmo et col., 2008 ; Su et col., 2009), on utilise plutôt le terme « fraction de fuel de Recombustion » (*reburning fuel fraction*) représenté par R_{ff} . Ce terme peut d'ailleurs être exprimé en fonction de la stœchiométrie λ :

$$\lambda_2 = \lambda_1 \left(1 - \frac{R_{ff}}{100} \right) \quad (Eq. 2.5)$$

λ_2 et λ_1 représentent respectivement la stœchiométrie de la zone de Recombustion et de la zone de combustion primaire.

A l'inverse du terme de stœchiométrie λ , le **facteur de richesse** Φ (*equivalence ratio*) de la zone de Recombustion représente le rapport de la quantité de combustible sur celle du comburant, divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques :

$$\Phi = \frac{V_{Fuel} / V_{Comburant}}{(V_{Fuel} / V_{Comburant})_{St}} \quad (Eq. 2.6)$$

V_{Fuel} et $V_{Comburant}$ représente respectivement les volumes de combustible et de comburant présents dans la zone de Recombustion. Grâce à réaction (r2.1), on voit que pour consommer V litres d'un combustible, il faut disposer de aV litres de comburant (O_2) dans les conditions stœchiométriques, ce qui signifie que :

$$\left(\frac{V_{Fuel}}{V_{Comburant}} \right)_{St} = \frac{V}{aV} = \frac{1}{a} \quad (Eq. 2.7)$$

Pour une injection de V_F litres de combustible dans la zone de Recombustion qui contient V_{O_2} (l) litres de comburant, le facteur de richesse Φ est déterminé comme suit :

$$\Phi = \frac{V_F / V_{O_2}}{1/a} = a \frac{V_F}{V_{O_2}} \quad (Eq. 2.8)$$

Un milieu réactionnel riche en combustible se caractérise donc par une valeur $\Phi > 1$. Lorsque $\Phi = 1$ la zone de Recombustion est dans les conditions stœchiométriques.

D'autre part, grâce aux relations (Eq. 2.4) et (Eq. 2.8) on peut relier simplement Φ et λ :

$$\lambda = \frac{1}{4,76a} \frac{V_A}{V_F} = \frac{1}{4,76a} \frac{4,76V_{O_2}}{V_F} = \frac{1}{\Phi} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

La stœchiométrie de la zone de Recombustion λ (ou le facteur de richesse Φ) est un paramètre important pour le procédé de Recombustion. Plusieurs études ont été réalisées pour évaluer l'influence de ce paramètre. Globalement, on observe que le taux de réduction de NO par Recombustion augmente avec la quantité de fuel secondaire injecté, la réduction étant plus ou moins marquée selon la nature du fuel de Recombustion utilisé.

Luan et col. (2009) ont étudié la Recombustion de NO par le charbon pulvérisé. L'efficacité du procédé de réduction a été évaluée dans l'intervalle de stœchiométrie ($\lambda_2 - SR_2$) compris entre 0,7 et 1,1. Les résultats obtenus (Figure 2.18) ont montré une augmentation significative de la réduction de NO en diminuant le SR_2 de 1,1 à 0,7. Les résultats obtenus sont similaires quelle que soit la taille des particules de charbon utilisé. Un taux de réduction maximal de NO d'environ 70% a été obtenu dans cette étude.

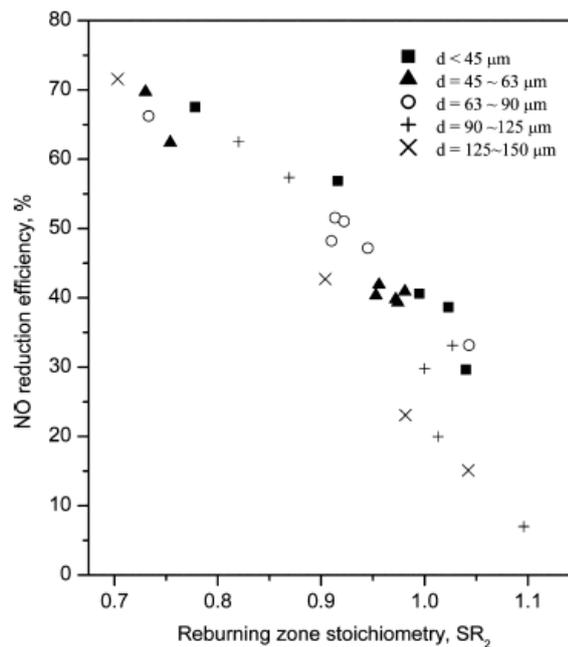


Figure 2.18 : Influence de la stœchiométrie (SR_2) de la zone de Recombustion sur la réduction de NO par le charbon pulvérisé (Luan et col., 2009).

Température de Recombustion = 1373 K ; $SR_1 = 1,12$.

Cette observation expérimentale a été confirmée par autres études comme celles de *Sorriau et col. (2001)*, de *Kordylewski et col. (2005)* et de *Lu et col. (2009)* dans lesquelles le charbon pulvérisé a été utilisé comme fuel de Recombustion. Les travaux de *Harding et Adams (2000)*, de *Casaca et Costa (2005)* et de *Ballester et col. (2008)* ont également mis en évidence cette influence de la stœchiométrie sur l'efficacité du procédé en utilisant la biomasse comme fuel de Recombustion (**Tableau 2.1**).

Nimmo et col. (2008, 2009) ont utilisé des résidus de pneus pulvérisés comme fuel de Recombustion et ont observé une évolution similaire du taux de réduction avec la stœchiométrie de la zone de Recombustion. Ainsi le taux de réduction de NO est passé de 20% à 80% en diminuant le SR_2 de 1,05 à 0,75. Une valeur optimale du SR_2 proche de 0,92 a été déterminée par les auteurs. L'étude a également permis de comparer la performance du procédé de réduction de NO par les déchets pneumatiques avec d'autres fuels de Recombustion plus classiques comme le charbon pulvérisé et le gaz naturel. En terme d'efficacité, les déchets pneumatiques sont aussi performants que les autres fuels avec un taux de réduction de 75% pour une valeur de la fraction de fuel de Recombustion R_{ff} égale à 15%.

L'influence du facteur SR_2 sur l'efficacité du procédé de Recombustion a également été évaluée par *Su et col. (2009)* en utilisant le gaz naturel comme fuel secondaire. Dans cette étude, les auteurs ont proposé le terme « *pourcentage de fuel de Recombustion* » β (%), pour caractériser la composition de la zone de Recombustion ainsi que l'étagement du fuel entre les deux zones réactives primaire et secondaire : β (%) = (énergie thermique fournie par le fuel de Recombustion) $\times 100$ / (énergie thermique totale fournie au four). La concentration résiduelle de NO dans les fumées est également très sensible à la valeur de β . Ainsi la performance du procédé de réduction est passée de 25% à 50% en augmentant β de 5% à 15%. Cependant, lorsque β augmente de 15% à 20%, le taux de réduction des NO_x augmente de façon nettement moins marquée (de 15% à 19%).

En évaluant la Recombustion de NO par le biogaz à une température de 1273 K, pour un temps de passage de 1s et une concentration initiale en NO de 1000 ppm, *Zhi-lin et col. (2006)* ont observé que l'efficacité de réduction de NO augmentait de 20% à 65% en augmentant le facteur de richesse Φ de 0,345 à 1,15. Pour des facteurs de richesse supérieurs à cette valeur optimale de 1,15, le taux de réduction de NO diminue lorsque Φ augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par *Dagaut et col. (1998, 1999, 2001, 2003)* en utilisant C₃H₈, C₂H₄, un mélange (CH₄ - C₂H₆), et un mélange de (CH₄ - C₂H₄ - C₂H₂) comme fuels de Recombustion dans un réacteur parfaitement agité. Dans ces études, la réduction

maximale de NO est observée en condition légèrement riche en combustible. Un exemple des résultats obtenus par *Dagaut et col. (2003)* est présenté sur la **Figure 2.19**.

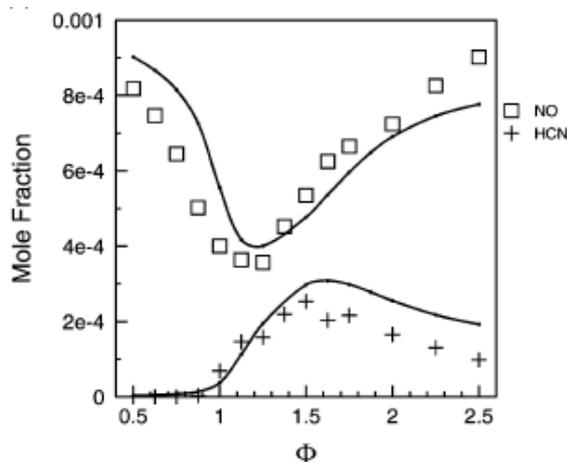


Figure 2.19 : Influence du facteur de richesse (Φ) sur la réduction de NO par un mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_2$ (*Dagaut et col., 2003*).
 $[\text{NO}]_0 = 1000 \text{ ppm}$; $P=1 \text{ atm}$; temps de passage = 0,12 s ; $T=1300 \text{ K}$.

Au sein du laboratoire PC2A, une étude de la Recombustion de NO par le méthane a été initiée sur le même réacteur que le notre lors des travaux de Thèse de *Katarzyna Marschallek (2006)*. L'efficacité du procédé de réduction de NO a ainsi été évaluée dans l'intervalle de température compris entre 973 K et 1173 K et un temps de passage proche de 7s. Les mesures ont été réalisées avec des valeurs du facteur de richesse (Φ) relativement élevées et proche de 10. Les résultats obtenus à basse température (973 K) montrent que la performance de Recombustion augmente avec le facteur de richesse (Φ) et le temps de passage. Un taux de réduction maximal proche de 80% a été obtenu dans les conditions optimales. Pour des températures de fumées plus élevées (1000 K - 1123 K), un pic de réduction de NO situé à $\Phi = 1,0$ a été observé comme dans l'étude de *Dagaut et col. (2003)* (**Figure 2.19**). Pour expliquer le phénomène, les auteurs ont mentionné le fait que dans de telles conditions expérimentales, deux processus chimiques pouvaient être en compétition : la réduction de NO par Recombustion et la formation de NO à partir du mécanisme du NO-précoce.

2.2.4 Influence de la concentration initiale en NO

La concentration initiale en NO ($[\text{NO}]_0$) dans les fumées représente aussi un paramètre important pouvant influencer le procédé de Recombustion. Dans la littérature, on constate que l'augmentation de $[\text{NO}]_0$ a tendance à favoriser le procédé de réduction. Cependant, généralement on peut définir une valeur limite de $[\text{NO}]_0$ à partir de laquelle la performance du procédé tend à saturer.

Casaca et Costa (2005) ont étudié l'influence de la concentration initiale en NO sur la performance de Recombustion de NO par l'éthylène, le gaz naturel et la cosse de riz. Pour une valeur du R_{ff} de 20% et un temps de passage de 0,7 s. les auteurs ont constaté que l'efficacité du procédé de réduction augmentait régulièrement avec $[\text{NO}]_0$ pour des concentrations en NO inférieures à 500 ppm (**Figure 2.20**). Pour des valeurs de $[\text{NO}]_0$ supérieures, le taux de réduction sature. Un taux de réduction maximal d'environ 60% a été obtenu dans cette étude.

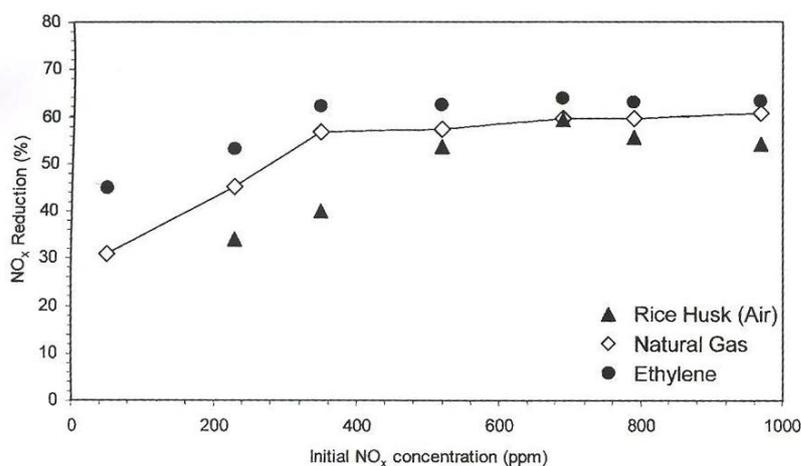


Figure 2.20 : Influence de $[\text{NO}]_0$ sur le procédé de Recombustion de NO.
 $R_{ff} = 20\%$; temps de passage = 0,7 s (*Casaca et Costa, 2005*).

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par *Maly et col. (1999)* qui ont utilisé plusieurs fuels de Recombustion alternatifs tels que le charbon, le charbon bitumeux, la biomasse et le gaz naturel. Le procédé de Recombustion a été étudié pour une température de fumées égale à 1700 K et un temps de séjour de 0,5 s. Les auteurs ont constaté que plus la concentration initiale en NO augmentait, plus le taux de réduction de NO était important. La valeur critique de $[\text{NO}]_0$ à partir de laquelle l'efficacité du procédé tendait à saturer était de l'ordre de 400 ppm.

2.2.5 Influence de la nature du combustible de Recombustion

Une grande partie des études menées sur la Recombustion a porté sur l'influence du type de combustible de Recombustion utilisé. Plusieurs combustibles ont donc été testés dont le gaz naturel, le propane, le méthane, différents types de charbon pulvérisé, la biomasse ... avec des résultats plus ou moins probants. Selon certains auteurs tels que *Chen et col. (1983 ; 1986)* et *Mulholland et col. (1985)*, l'influence du combustible sur la réduction des émissions de NO_x dépend des caractéristiques du combustible et notamment de **sa teneur en azote** et de **son indice de matières volatiles**.

Selon *Chen et col. (1982)*, l'utilisation de charbons de bas rang (c'est-à-dire à indices de matières volatiles élevés) qui contiennent moins d'azote fixé, présentent moins de risque de générer des NO_x lors de leur utilisation que les charbons à indices de matières volatiles plus faibles. Toutefois, les auteurs ont remarqué que d'autres caractéristiques propres au combustible influencent les émissions de NO_x. Cette formation possible de NO_x lors de l'utilisation de fuels de Recombustion est par ailleurs plus faible lorsque l'azote fait partie du squelette carboné du charbon.

Toujours d'après *Chen et col. (1983, 1986)* qui ont réalisé des études de Recombustion sur un four pilote de 3 MW, le gaz naturel et le propane sont des combustibles qui permettent d'obtenir des taux de réduction plus importants que le charbon. Les auteurs attribuent cette différence à l'azote présent dans le charbon et absent du gaz naturel et du propane. Avec le charbon comme combustible de Recombustion, la réduction des émissions de NO_x reste toutefois importante et intéressante.

Mulholland et col. (1985) ont également mené des expériences (sur un four de 0,75 MW) afin de tester plusieurs types de combustible de Recombustion (fuel, gaz naturel) auxquels de l'ammoniac NH₃ a été ajouté. Les auteurs ont ainsi remarqué qu'une partie de l'azote contenu dans le combustible secondaire était bien susceptible de s'oxyder dans la zone de Recombustion. Bien que ces NO_x soient ensuite réduits dans cette même zone grâce aux radicaux CH_i générés par le fuel secondaire, cet azote nuit forcément à l'efficacité globale du procédé de Recombustion.

Leikert et col. (1986) ont étudié l'influence de l'indice de matières volatiles du combustible secondaire sur l'efficacité du procédé de Recombustion. Ils ont constaté, à partir de plusieurs essais sur un pilote de 15 MW, que l'indice de matières volatiles du combustible

de Recombustion avait une influence plus importante sur l'efficacité du procédé que sa teneur en azote. Les meilleurs résultats de réduction de NO ont ainsi été obtenus avec le lignite, puis avec du charbon à indice de matières volatiles élevé. Selon les auteurs, dans le cas de charbons à faible indice de matières volatiles, il est nécessaire d'augmenter la fraction de combustible secondaire pour obtenir un taux de réduction probant.

2.3 Conclusions

La Recombustion est une technologie efficace pour la réduction des NO_x. Elle présente de nombreux avantages et elle peut être mise en œuvre en utilisant un large panel de fuels secondaires tels que le gaz naturel, les combustibles liquides, le charbon pulvérisé ou encore la biomasse (bois, balle de riz ...). Les rendements de réduction accessibles peuvent atteindre 90% selon les conditions opératoires. Au niveau technologique, cette technique fait appel à des dispositifs classiques, peu onéreux et relativement simples à mettre en œuvre. Afin d'optimiser les rendements, la Recombustion peut également être associée à d'autres techniques de réduction des NO_x comme par exemple les brûleurs Bas-NO_x ou la Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC).

Au cours des dix dernières années, plusieurs études concernant le processus de Recombustion à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle ont été réalisées en mettant en œuvre différents types de réacteurs. Une description détaillée de ces réacteurs a été présentée dans cette partie afin de les caractériser tant au niveau de leur géométrie qu'en termes de paramètres de fonctionnement.

Concernant les études paramétriques de la Recombustion, cette partie a permis de faire un bilan des effets des principaux paramètres de fonctionnement sur la performance du procédé. Les principales conclusions obtenues sont les suivantes :

- La fenêtre de température optimale pour la mise en œuvre du procédé de Recombustion est relativement large et globalement comprise entre 1173 K et 1573 K (*Tableau 2.1*).
- L'augmentation du temps de passage favorise la réduction des NO_x.
- Le taux de réduction des NO_x augmente avec la richesse en combustible dans la zone de Recombustion. La réduction optimale est généralement obtenue pour une richesse en combustible légèrement supérieure à la stœchiométrie. De plus, plusieurs auteurs

ont montré qu'un excès de combustible secondaire pouvait avoir un effet négatif sur la réduction des NO_x.

- La concentration initiale en NO_x est aussi un paramètre important qui influence la performance du procédé de Recombustion. Généralement la réduction des NO_x tend à augmenter avec [NO_x]₀ jusqu'à une valeur critique à partir de laquelle l'efficacité du procédé devient moins significative.
- Le teneur en azote et l'indice de matières volatiles sont deux facteurs importants qui doivent être pris en compte lors du choix du combustible secondaire (notamment lorsqu'il est solide) pour obtenir une meilleure réduction des émissions de NO_x.

3 BILAN DES ETUDES PARAMETRIQUES DU PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE NON-CATALYTIQUE (RSNC) DES OXYDES D'AZOTE

3.1 Introduction

La Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC) des NO_x est une technique relativement simple, très efficace et qui présente un coût d'investissement relativement faible pour le traitement des oxydes d'azote. Elle consiste à injecter un ou plusieurs agents réducteurs azotés en aval de la zone de combustion primaire. Trois espèces chimiques azotées qui contiennent les fonctions -NH- ou -CN- sont généralement utilisées comme agents réducteurs : l'ammoniac (NH₃), l'urée ((NH₂)₂CO) et l'acide cyanurique ((HOCN)₃). Selon l'agent réducteur utilisé, la technique RSNC est nommée différemment : le *Thermal DeNO_x* (avec NH₃), le *NO_xOUT* (avec (NH₂)₂CO) ou le *RAPRENO_x* (avec (HOCN)₃). Les agents réducteurs qui ont fait l'objet de la plupart des études sont principalement l'ammoniac et l'urée.

Comme pour la Recombustion, la performance du procédé de réduction des NO_x par RSNC est fortement dépendante des principaux paramètres de fonctionnement de l'installation. C'est notamment le cas de la température des fumées, de la quantité de l'agent réducteur injecté, de la concentration initiale en NO_x dans les fumées, du temps de passage, de l'homogénéité du mélange fumées - agent réducteur ou encore de la concentration en oxygène O₂ dans les fumées. L'efficacité du procédé est donc très variable et peut être comprise entre 40% à 90% selon l'installation et les conditions opératoires.

Depuis les premiers travaux de Lyon (1975), plusieurs études ont été réalisées pour étudier le processus RSNC. Kasuya et Glarborg (1995), Rota et Zanoelo (2000), Rota et Antos (2002), G.W. Lee et col. (2008), Zhi-min et Ji-dong (2009) ont étudié le processus de réduction de NO par l'ammoniac dans des réacteurs auto-agités par jets gazeux ou des réacteurs type piston. En optimisant les conditions opératoires, des taux de réduction de NO proches de 90% ont pu être atteints. A une échelle plus proche de la réalité industrielle, l'urée a souvent été choisie comme agent réducteur pour le processus RSNC. Ainsi, un taux de réduction maximale de 50% a été obtenu sur une chaudière à charbon pulvérisé (Stalling, 2000), 56% sur une chaudière à lit fluidisé circulant (Ljungdahl et Larfeldt, 2001), 70% sur des fours d'incinération (Furrer et Deuber, 1998 ; Zandaryaa et Gavasci, 2000) ou encore 80% sur une chaudière de 150 kW (Nguyen et col., 2008). La cinétique chimique qui intervient dans le procédé et qui gère les interactions entre NO et les espèces de type NH_i (i=1, 2, 3) en phase gazeuse a également suscité beaucoup d'intérêt pour des auteurs tels que Miller et Bowman (1989), Glarborg et Miller (1994), Rota et col. (2001) et Skreiberg et col. (2004).

3.2 Réduction des NO_x en utilisant l'ammoniac NH₃ comme agent réducteur – le procédé *Thermal DeNO_x*

L'injection de l'ammoniac comme agent réducteur pour la réduction de NO a été proposée pour la première fois par la société *Exxon Research and Engineering* en 1975 (Lyon, 1975). Cette technique a été étudiée et appliquée aux systèmes à l'échelle du laboratoire, aux réacteurs semi-industriels et aux installations industrielles de grande taille. Le **Tableau 2.2** (Javed et col., 2006) présente une synthèse des principaux travaux réalisés sur le procédé de RSNC par NH₃ (NH₃-RSNC). Le **Tableau 2.3** est quant à lui une mise à jour de cette synthèse par rapport aux travaux effectués au cours des dix dernières années.

3.2.1 Influence de la température des fumées

Le procédé RSNC n'est effectif que dans une fenêtre étroite de température généralement située entre 1123 K et 1323 K. Au dessus de 1323 K, l'ammoniac injecté est oxydé et contribue à la formation de NO_x dans les fumées. Pour des températures inférieures à 1123 K, la cinétique est trop lente pour permettre une réduction significative des NO_x (**Figure 2.21**).

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Sys.</i>	<i>Intervalle T (K)</i>	<i>Optimum T (K)</i>	<i>Max. (%) DeNOx</i>	$[NH_3]/[NO]_0$	$[NO]_0$ (ppm)	<i>Temps de passage (s)</i>	<i>Oxygène (%)</i>
Lyon	1975	A	1198 – 1318	1253	> 90	1,5	1020	0,075	0,5 – 2,2
Muzio et col.	1976	B	973 – 1373	1243	~78	1,0	300	0,5	4,0
Muzio et col.	1978	C	1143 – 1338	1213 – 1273	55 – 65	1,0	500	> 1,0	5,0
Lyon	1979	A	1073 – 1343	1223	> 90	1,7	220	0,20	2,0
Banna et col.	1981	D	+++	1220	90	2,0	1450	~0,01	$\Phi=0,88\%$
Lucas et Brown	1982	E	1103 – 1298	1224	> 95	4,4	510	0,04	$\Phi=0,83\%$
Hurst	1983	A	1123 – 1323	1223	> 95	2,0	1000	0,80	4,0
Lodder et Leffers	1985	F	1100 – 1350	1273 – 1298	75	1,5	345	> 1,0	1,0
Mittlebach et Voge	1986	G	1273 – 1373	1273 – 1323	50	1,0	700	0,6	15
Chen et col.	1988	H	1163 – 1343	1243	60	1,5	240	~1,0	~4,0
Wenli et col.	1989	A	973 – 1273	1233	65	1,0	500	0,076	4,0
Jodal et col.	1990	I	1123 - 1323	1223	70	1,3	~450	0,25	4,0
Robin et col.	1991	J	1213 - 1313	1258	40	1,0	~225	> 1,0	3,0
Robin et col.	1991	K	1153 - 1423	1273	67	1,0	400	> 1,0	2,4
Teixeria et col.	1991	L	1023 – 1323	1198	50	2,0	125	0,5	+++
Sowa et col.	1992	A	1063 – 1313	1228	> 90	2,0	400	0,50	3,0

Tableau 2.2 : Synthèse des études paramétriques portant sur le procédé *Thermal DeNOx* (Javed et col., 2007).

Remarque: Sys. : Système ; +++ : non mentionné ; Φ : facteur de richesse de la zone de combustion primaire ; **A** : Laboratory Scale Isothermal Quartz Plug Flow Reactor ; **B** : 58.6KW Plug Flow Combustion Tunnel ; **C** : 879KW Fire-tube boiler (Pulverised Fuel Combustion Facility) ; **D** : Confined Jet Secondary Diffusion Burner Set-up ; **E** : Lean-burning oil-fired Laboratory Combustion Tunnel ; **F** : 1.0MW oil Fired Test Boiler ; **G** : Three Pass Benson, Wet Bottom Boiler with Cyclone Firing (157 met T/hr Steam Capacity) ; **H** : Tunnel Furnace (15KW Firing Rate) ; **I** : Pilot Scale Reactor built as an integrated part of a 135MWe pulverized coal combustor ; **J** : 5MW Furnace Modelling Facility (operated on Residual Fuel Oil) ; **K** : Coal Ash Deposition Rig ; **L** : 58.6KW Laboratory Pilot Scale Combustion Facility.

<i>Auteurs</i>	<i>Année</i>	<i>Sys.</i>	<i>Intervalle T (K)</i>	<i>Optimum T (K)</i>	<i>Max. (%) DeNOx</i>	$[NH_3]/[NO]_0$	$[NO]_0$ (ppm)	<i>Temps de passage (s)</i>	<i>Oxygène (%)</i>
Muris et col.	1994	A	700 – 1300	1483	> 95	1,5	500	0,60	2,0
Caton et col.	1995	B	1173 – 1373	1298	98	1,5	330	2,1	15
Kjaergaard et col.	1996	C	925 - 1375	-	>80	2,0	500	0,122 – 0,268	0,1– 10
Gentemann et col.	2001	A	798 – 1298	1123	85	1,8	420	1, 3 – 2,1	13
Noda et col.	2000	A	923 - 1093	1000	69	1,0	400	1,0 – 1,2	4
Schmidt et Bowman	2001	C	1200 - 1240	-	>92	2,0	250	0 – 0,12	~3
Zandaryaa et col.	2001	D	998 - 1022	1013	80	0,9 – 1,5	242	+++	10
Nam et Gibbs	2002	E	1100 - 1350	1240	60	1,5	530	<0,04	3,7–12,8
Caton et Xia	2004	C	800 - 1200	1150	95	1,5	330	2,1	0 - 15
Wang et col.	2005	F	873 - 1573	973 - 1373	>70	0,5 – 5,0	485 - 794	1	2,9 – 8,7
Dagaut et Nicolle	2005	G	1100 - 1450	-	~90	0,1 & 2,0	500 - 1000	0,1 – 0,2	1,25
S.W. Bae et col.	2006	H	973 - 1423	1223	>75	2,0	300	1,4	3
G.W. Lee et col.	2008	A	973 – 1373	1273	~ 90	1,0 – 3,0	100 - 500	0,22 – 0,86	4,0 ; 21,0
Y. Zhang et col.	2008	F	923 – 1473	1223 - 1273	80	1,0	1000	1,0	3,4
Zhi-min et Ji-dong	2009	A	1073 – 1473	1300 - 1450	95	0,7 – 2,0	200	0,323 – 0,426	0,3 – 9,3

Tableau 2.3 : Synthèse des études les plus récentes portant sur le procédé *Thermal DeNOx*

Remarque: Sys. : Systèmes ; +++ : non mentionné ; **A** : Laboratory Scale Isothermal Quartz Plug Flow Reactor; **B**: Electrically Heated, Laminar Flow, Quartz Reactor; **C**: High Pressure Flow Reactor; **D**: Hospital waste incineration; **E**: Diesel combustion engine; **F**: Bench scale drop tube furnace; **G**: Jet stirred reactor; **H**: Three-stage laboratory scale reactor (*Figure 2.9*);

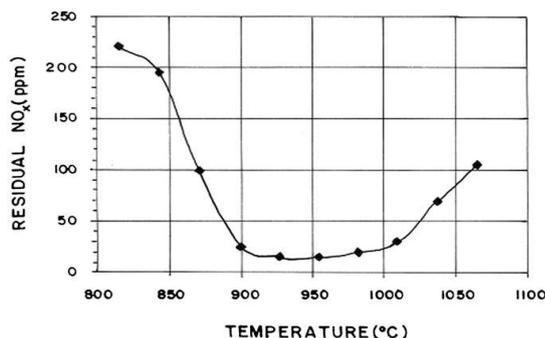


Figure 2.21 : Efficacité du procédé RSNC avec l'ammoniac en fonction de la température des fumées (Lyon et Longwell, 1976). $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 1,5$.

Dans ces conditions, l'agent réducteur qui n'a pas réagi se retrouve dans les fumées en sortie de cheminée : on parle alors de «*fuite d'ammoniac*». Cependant cette fenêtre de température est variable selon les installations et les paramètres de fonctionnement utilisés. Les **Tableaux 2.2 et 2.3** permettent d'avoir une vue d'ensemble des domaines de températures utilisées en RSNC dans la littérature. Au vu des données récapitulées dans ces deux tableaux, les domaines de températures généralement utilisées vont de 873 K à 1473 K avec une valeur optimale aux alentours de 1173 K.

Parmi les études les plus récentes, *Bae et col. (2006)* ont montré que, dans certaines conditions, le procédé pouvait être efficace à basse température. Ainsi pour des fumées présentant des fractions volumiques en eau de 5% et en O₂ de 3%, l'utilisation d'une quantité d'ammoniac telle que $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 3$ permet d'obtenir une très bonne efficacité entre 1073 K et 1223 K. Pour des températures plus élevées, l'injection d'ammoniac ne favorise plus la réduction de NO et les taux de NO dans les fumées ont même tendance à augmenter.

Des résultats similaires ont été obtenus par *G.-W. Lee et col. (2008)* qui ont évalué l'efficacité de la réduction de NO par l'ammoniac dans les conditions suivantes : $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 1$ à 3, $[\text{NO}]_0 = 100$ ppm à 300 ppm et une concentration en O₂ dans les fumées comprise entre 4% et 21%. Dans ces conditions, un taux de réduction maximal de NO d'environ 60% - 80% a été obtenu à la température optimale de 1173 K.

Zhi-min et Ji-dong (2009) ont étudié la réduction de NO par l'ammoniac avec une concentration initiale en NO de 200 ppm, un rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ égal à 1,2 et une concentration en O₂ dans les fumées variant de 0,01% à 9,3%. Une réduction significative de NO n'a été mise en évidence qu'à partir de 1223 K avec un taux de réduction maximal pour

une température des fumées égale à 1373 K. L'étude a aussi montré que la température optimale de réduction du NO était fortement dépendante de la quantité d'oxygène présent dans les fumées. Globalement, la température optimale diminue lorsque la quantité d'oxygène dans les fumées augmente.

3.2.2 Influence de la concentration initiale en NO

Robin et col. (1991) ont constaté que l'efficacité de la réduction de NO par RSNC avec l'ammoniac augmente avec $[NO]_0$ pour atteindre une valeur limite de 38% pour une concentration initiale en NO supérieure de 250 ppm. De la même façon, *Muzio et col. (1976)* ont étudié le processus Thermal DeNOx pour une concentration initiale en NO comprise entre 100 ppm et 680 ppm et une température des fumées de 1236 K. Ils ont également montré que l'injection d'ammoniac est moins efficace pour des concentrations initiales en NO inférieures à 400 ppm. Au delà de cette valeur et jusque 680 ppm de NO, le taux de réduction augmente avec $[NO]_0$.

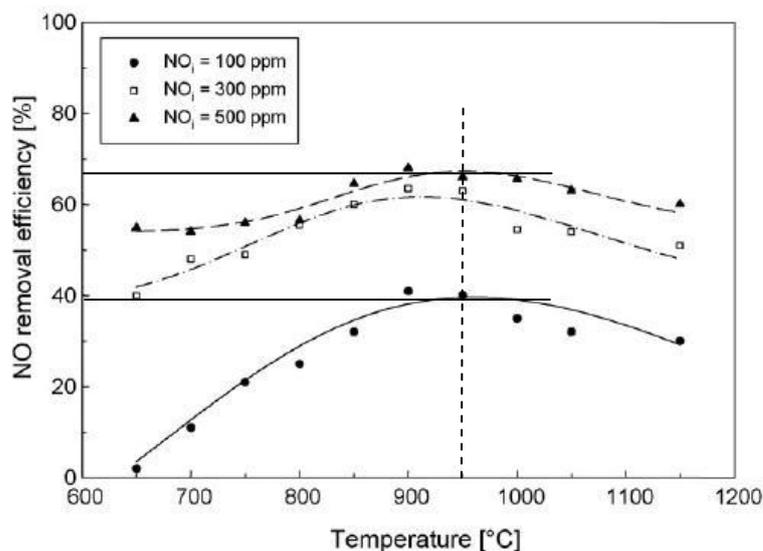


Figure 2.22 : Influence de la concentration initiale en NO sur le procédé de réduction RSNC pour différentes températures (*G.W. Lee et col., 2008*).
 $[NH_3]/[NO]_0 = 3,0$; temps de passage 0,22 s.

G.W. Lee et col. (2008) ont observé un comportement similaire (**Figure 2.22**) à celui mis en évidence par *Muzio et col. (1976)*, et *Robin et col. (1991)*. Ainsi, pour un temps de passage relativement court (0,22 s), l'efficacité de la réduction de NO à la température optimale (1223 K) augmente de 40% à 68% lorsque la concentration initiale en NO passe de

100 ppm à 500 ppm. De plus, l'injection d'ammoniac ne présente qu'une faible efficacité pour des concentrations initiales en NO inférieures à 100 ppm.

3.2.3 Influence du rapport $[NH_3]/[NO]_0$

Le rapport $[NH_3]/[NO]_0$ ou Rapport Stœchiométrique Normalisé (*Normalized Stoichiometric Ratio – NSR*) est un terme couramment utilisé pour définir la quantité d'agent réducteur injecté. L'effet du NSR sur la performance du processus *Thermal DeNOx* a été étudié par plusieurs auteurs. D'une manière générale, l'augmentation de la quantité d'agent réducteur favorise la réduction des oxydes d'azote. La valeur optimale du NSR est cependant très variable et dépend principalement du type d'installation et des paramètres de fonctionnement utilisés, comme notamment la composition et la température de fumées.

Wang et col. (2005) ont étudié la réduction sélective de NO par NH_3 en réacteur tubulaire. Au cours de leurs travaux, ils ont constaté que la réduction de NO était favorisée par l'augmentation du rapport $[NH_3]/[NO]_0$ et ceci pour toutes les conditions opératoires qu'ils ont testées (**Figure 2.23**). Cependant, un excès d'ammoniac injecté peut causer une fuite d'ammoniac qui doit être limitée dans les applications industrielles. Un taux de réduction maximal du NO de 80% a été obtenu dans ce travail.

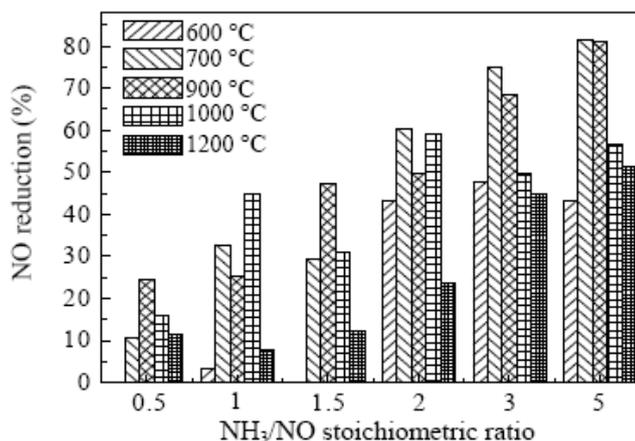


Figure 2.23 : Influence du Rapport Stœchiométrique Normalisé NSR ($[NH_3]/[NO]_0$) sur l'efficacité du procédé *Thermal DeNOx* (temps de passage = 1s) (*Wang et col., 2005*).

Zandaryaa et col. (2001) ont réalisé l'étude de la réduction de NO par l'ammoniac sur un site d'incinération de déchets hospitaliers. L'injection de NH_3 a été réalisée pour une température de fumées de l'ordre de 1013 K et avec une fraction volumique en oxygène

relativement élevée de l'ordre de 10%. Dans ces conditions, les auteurs ont observé que l'efficacité du procédé de réduction augmente de 50% à 90% lorsque le rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ varie de 0,9 à 1,5.

L'effet de la quantité de NH₃ sur la performance du procédé *Thermal DeNO_x* a aussi été évalué dans les travaux de *G.W. Lee et col. (2008)*. En maintenant constante la température des fumées, les auteurs ont également montré que le taux de réduction de NO augmentait avec le NSR (**Figure 2.24**). Ainsi par exemple, pour une température optimale de 1173 K, le taux de réduction augmente de 60% à 80% lorsque le NSR varie de 1 à 3.

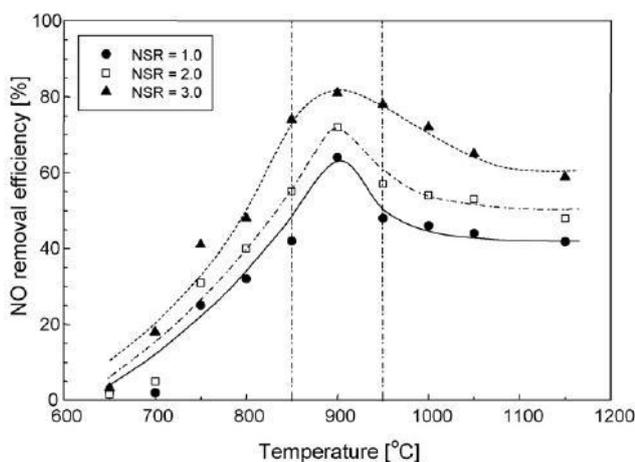


Figure 2.24 : Influence du NSR sur la performance du procédé de *Thermal DeNO_x* à différentes température de fumées (*G.W. Lee et col., 2008*). Temps de passage = 0,86 s ; $[\text{NO}]_0 = 500$ ppm.

Puisqu'en injectant des quantités plus importantes d'ammoniac il est possible d'atteindre des taux de réduction très significatifs, les risques de générer une « fuite d'ammoniac » (*ammonia slip*) sont forcément plus élevés. Tout comme l'efficacité du procédé, ce taux de fuite dépend de plusieurs facteurs tels que le temps de passage, la température des fumées, l'homogénéité du mélange NH₃-fumées et bien évidemment la quantité de NH₃ injecté. Sur une installation donnée, il apparaît donc nécessaire d'évaluer ce taux de fuite lors de la mise en œuvre de la RSNC.

Robin et col. (1991) ont étudié la variation de la concentration en NO_x et de la fuite d'ammoniac en fonction du NSR à une température de 1347 K et avec une concentration en O₂ de 2,4%. Même pour des températures de fumées élevées, les auteurs ont constaté qu'une fuite de NH₃ considérable se produisait pour des valeurs du NSR supérieures à 1,3.

Muzio et col. (1976) ont observé qu'une augmentation de la concentration en O₂ dans les gaz brûlés de 2% à 4% pouvait induire une diminution significative des émissions de NH₃ en sortie de cheminée. Cette observation a été confirmée par les travaux de *Caton (1995)* (**Tableau 2.3**). Dans l'étude de *Muzio et col. (1976)*, les auteurs ont aussi évalué l'effet de la température des fumées sur la fuite de NH₃. Ainsi, pour une valeur du NSR supérieure à 1, ils ont ainsi pu observer la présence d'ammoniac résiduel en sortie de cheminée pour des températures comprises entre 1143 K et 1238 K. Au-delà de cette température limite, la quantité de NH₃ mesurée devenait inférieure à 10 ppm.

L'étude de *Robin et col. (1991)* a mis en évidence le fait que l'addition de CH₄ à l'agent réducteur NH₃ à une température de 1123 K induisait un effet sur la réduction de NO et permettait une diminution significative de la fuite d'ammoniac. Ainsi, en utilisant un rapport molaire [CH₄]/[NH₃] égal à 2,4, la fuite d'ammoniac a pu être réduite à une valeur proche de 10 ppm. L'étude expérimentale et numérique de *Muris et col. (1994)* a également montré que l'utilisation d'additifs tels que des hydrocarbures permettait de diminuer de façon très significative la fuite d'ammoniac. Pour une injection de 200ppm d'hydrocarbures (CH₄ ou C₂H₆) et pour un NSR égal à 1,5, la fuite d'ammoniac était inférieure à la limite de détection de la chaîne analytique, c'est-à-dire 5 ppm.

De la même façon, *Teixeira et Muzio (1991)* ont observé une diminution de la fuite d'ammoniac en injectant CO dans les fumées. Pour une concentration en CO de 2000 ppm, les émissions de NH₃ étaient inférieures à 5 ppm pour des températures de fumées comprises entre 1023 K et 1348 K, avec une valeur de [NO]₀ égale à 125 ppm et un NSR de 2.

3.2.4 Influence du temps de passage

Le temps de passage est un des paramètres de fonctionnement les plus influents sur l'efficacité du procédé *Thermal DeNOx*. Globalement, jusqu'à une valeur limite de ce paramètre, le taux de réduction de NO augmente avec le temps de passage. Au delà de cette valeur limite, l'efficacité du procédé n'est plus améliorée.

Muzio et col. (1976) ont étudié le procédé *Thermal DeNOx* dans une gamme de température comprise entre 1200 K et 1300 K et avec un NSR variable entre 1,04 et 1,08 (**Figure 2.25**). Les auteurs ont constaté que la cinétique de réduction était effective pour des temps de passage inférieurs à 200 ms. Au-delà de 200 ms, le taux de réduction du NO restait quasiment constant avec une fuite d'ammoniac d'une dizaine de ppm.

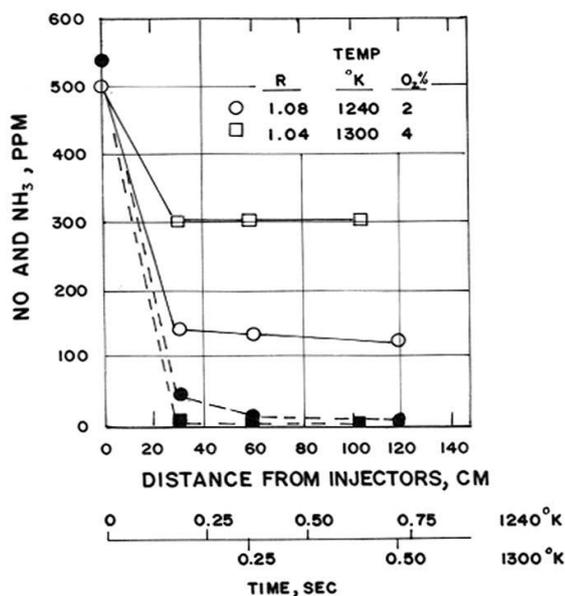


Figure 2.25 : Influence du temps de passage sur l'efficacité du procédé de réduction de NO et sur la fuite d'ammoniac (les symboles ouverts correspondent à NO et les symboles fermés à NH₃) (Muzio et col., 1976).

G.W. Lee et col. (2008) ont évalué l'effet du temps de passage sur l'efficacité du procédé de réduction de NO par l'ammoniac entre 0,22 s à 0,86 s. Au cours de l'étude, le NSR a été ajusté de 1 à 3, et la température des fumées était comprise entre 923 K et 1423 K. A basse température (< 1173 K), les auteurs ont observé que le taux de réduction de NO diminuait avec le temps de séjour. Pour des températures plus élevées, le temps de séjour avait un effet inverse sur l'efficacité du procédé. Les auteurs ont expliqué ce comportement en supposant un manque d'homogénéité du mélange fumées-agent réducteur pour les plus basses températures (entre 923 K et 1123 K). Pour des températures plus élevées et notamment à la température optimale de 1173 K, et pour une valeur du NSR égale à 1, le taux de réduction est passé de 35% à 50% en augmentant le temps de séjour de 0,22 s à 0,86 s.

3.2.5 Influence de la concentration résiduelle en O₂ dans les fumées

La présence de O₂ dans les fumées est une nécessité pour l'initiation du processus RSNC. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont clairement mentionné cet état de fait et ont évalué l'impact de ce paramètre très important sur l'efficacité du procédé de réduction.

Ainsi, *Muzio et col. (1976)* ont constaté que l'augmentation de la concentration en O₂ de 2% à 4% n'influait pas la performance du procédé RSNC. Cependant, pour une concentration en O₂ plus élevée, l'injection de NH₃ s'est avérée moins effective.

Carton et Xia (2004) ont évalué la performance de réduction de NO par RSNC sur une large gamme de concentration en O₂ comprise entre 0% et 15%. Pour une température de fumées de 1150 K, et en utilisant l'ammoniac comme agent réducteur, le taux de réduction est passé de 5% à environ 95% en augmentant la concentration en O₂ de 0% à 1%. Mais en augmentant [O₂] de 1% à 15%, la réduction de NO a diminué linéairement de 95% à 70%. Dans ces travaux, la valeur optimale de la concentration en oxygène pour la réduction de NO par NH₃ a été déterminée à 1%.

Un résultat similaire a été obtenu par *Robin et col. (1991)* en étudiant le procédé *Thermal DeNOx* à différentes températures (1181 K et 11273 K) et avec une concentration en O₂ variant de 1% à 5%. Les auteurs ont constaté que l'effet de la concentration en O₂ était différent selon la température des fumées. Ainsi, à 1181 K, la réduction de NO a augmenté régulièrement avec la concentration de O₂ sur toute la gamme 1%-5%. Au contraire, pour une température de fumée de 1273 K, le taux de réduction de NO a augmenté jusqu'à 3% de O₂ mais a diminué au-delà de cette valeur (**Figure 2.26**). Plusieurs auteurs (**Tableau 2.2** et **Tableau 2.3**) ont confirmé que la présence de O₂ dans les fumées était indispensable pour obtenir une bonne efficacité du procédé RSNC mais pouvait également limiter le procédé de réduction au-delà d'une valeur limite de fraction volumique de O₂.

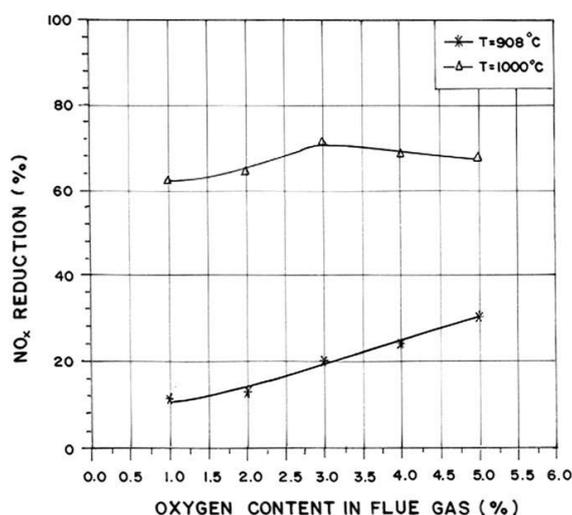


Figure 2.26 : Influence de la quantité de O₂ sur l'efficacité de la RSNC pour des températures de fumées comprises entre 1181 K et 11273 K (*Robin et col., 1991*).

En effet une augmentation trop importante de O₂ dans les fumées peut non seulement conduire à une augmentation des émissions de N₂O, mais aussi modifier la température optimale de réduction des NO_x vers des valeurs plus basses. Cette observation a été récemment confirmée par *Zhi-min et Ji-dong (2009)* qui ont étudié le procédé de RSNC dans un intervalle de température compris entre 1073 K et 1473 K, avec une concentration initiale en NO de 200 ppm, une valeur du NSR de 1,2 et une concentration en O₂ comprise entre 0,01% et 9,3% (**Tableau 2.3**). Les résultats obtenus ont montré que pour 0,01% de O₂, la température optimale était comprise entre 1200 K et 1473 K. En augmentant la concentration de O₂ de 0,01% à 0,3%, une diminution de la température optimale de 150 K a été observée. Pour des valeurs plus élevées de la concentration en O₂ (de 0,3% à 9,3%), les auteurs n'ont pas mis en évidence une meilleure réduction du NO pour les plus basses températures (**Figure 2.27**). D'autre part, les mesures ont montré qu'une augmentation de la concentration en O₂ induisait une diminution du taux de réduction du NO, et ceci sur toute la gamme de concentration en O₂ testée. Un autre effet de la concentration de O₂ a également été mis en évidence lors de ces travaux. En effet, N₂O ayant pu être mesurée (une dizaine de ppm au maximum), les auteurs ont montré que l'augmentation de l'oxygène dans les fumées induisait une diminution de la température optimale de formation de N₂O ainsi qu'une diminution de la quantité de N₂O formé.

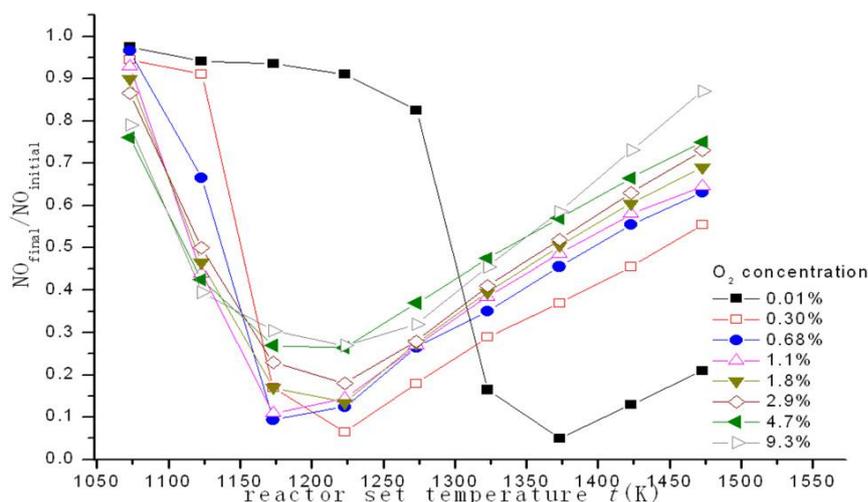


Figure 2.27 : Efficacité de la réduction de NO ($[NO]_{final}/[NO]_{initial}$) en fonction de la température pour différentes valeurs de $[O_2]$ (*Zhi-min et Ji-dong, 2009*).
 $[NO]_0 = 200$ ppm ; $[NH_3]_0 = 240$ ppm ; $[O_2] = 0,01\% - 9,3\%$.

Caton et col., (1995) ont observé un effet inverse de la concentration en oxygène sur le taux de réduction de NO. En étudiant l'effet de O₂ sur le procédé *Thermal DeNOx*, les auteurs

ont montré que pour des concentrations en O₂ comprises entre 1% et 15% et pour des températures de fumées comprises entre 973 K et 1200 K, le taux de réduction de NO augmentait avec la concentration en O₂ pour passer de 77% à 98%. Dans ces conditions, l'augmentation de la concentration en O₂ permettait de limiter le risque de fuite d'ammoniac, mais par contre induisait une augmentation des émissions de N₂O.

3.2.6 Influence des additifs

Pour introduire le bilan des études réalisées sur l'influence des additifs sur le procédé RSNC, rappelons que ce procédé est caractérisé par une fenêtre de température de fonctionnement relativement étroite qui se situe globalement entre 1173 K et 1473 K. Comme mentionné précédemment, la composition des fumées peut jouer un rôle significatif sur les performances du procédé RSNC. De la même façon, la fenêtre de température peut être élargie et décalée vers les températures plus basses grâce à l'utilisation d'additifs. Plusieurs additifs ont été évalués dans la littérature :

- H₂ : Lyon, 1975 ; Muzio et col., 1978 ; Lyon et Hardy, 1986 ; Wenli et col., 1989 ;
- CO : Lodder et Lefers, 1985 ; Wenli et col., 1989 ; Teixeira et Muzio, 1991 ; Bae et col., 2006 ;
- les alcanes (CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀) : Lodder et Leffers, 1985 ; Wenli et col., 1989 ; Robin et col., 1991 ; Muris et col., 1994 ; Bae et col., 2006 ; Yang et col., 2008 ;
- les alcools (CH₃OH, C₂H₅OH, (CH₂OH)₂) : Wenli et col., 1990 ; Bae et col., 2006 ;
- des Composés Organiques Volatils (C₆H₅OH, C₇H₈) : Noda et col., 2000 ; Bae et col., 2006 ;
- des composés sodés (Na₂CO₃, HCOONa, CH₃COONa, NaNO₃) : Zamansky et col., 1999 ;
- divers autres additifs (C₂H₄, C₂H₄O, CH₃CHO, CH₃NH₂, charbon pulvérisé) : Wenli et col., 1990 ; Yang et col., 2008.

Dans cette partie, nous allons présenter les effets observés lors de l'utilisation des additifs les plus courants étudiés dans la littérature (H₂, CO, alcanes et alcools).

3.2.6.1 Influence du dihydrogène H₂

Muzio *et col.* (1978) ont montré que l'addition d'une petite quantité de dihydrogène H₂ pouvait favoriser la réduction des NO_x et diminuer les émissions résiduelles de NH₃ lorsque la température des fumées est inférieure à la température optimale du procédé. Les auteurs ont montré qu'il existait une quantité optimale de H₂ à injecter selon la température des gaz. En effet, d'après Muzio *et col.* (1978), un excès de H₂ dans les fumées est susceptible de favoriser l'oxydation de NH₃ plutôt que le procédé de réduction de NO. D'après les auteurs, il est donc préférable de travailler avec un rapport [H₂]/[NH₃] inférieur à 3.

Wenli *et col.* (1990) ont observé que l'addition de H₂ pouvait induire selon les conditions opératoires une diminution de la température optimale de réduction de NO de 150 K. Les conditions opératoires utilisées par les auteurs étaient les suivantes : rapport [H₂]/[NH₃] égal à 0,5 ; NSR = 1,6 ; [NO]₀ = 500 ppm et une concentration en O₂ égale à 4%. Cette diminution de la température optimale du procédé RSNC lors de l'ajout de H₂ a été confirmée par d'autres travaux de la littérature (**Figure 2.28**) : Lyon *et Benn* (1978); Lyon *et Hardy* (1986); Lyon (1987).

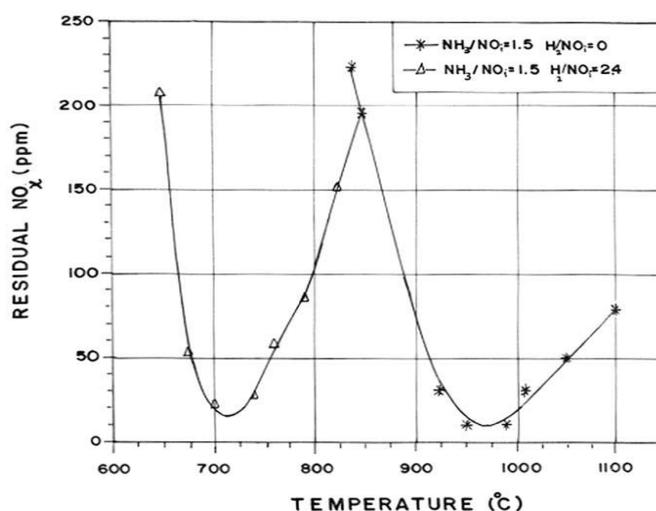


Figure 2.28 : Influence de l'addition de H₂ sur la fenêtre de température du procédé RSNC (Lyon *et Hardy*, 1986). NSR = 1 ; [H₂]/[NO]₀ = 2,4.

3.2.6.2 Influence du monoxyde de carbone CO

Bae *et col.* (2006) ont étudié l'effet d'additifs sur la réduction de NO dans un réacteur pilote. En utilisant CO comme additif ([NH₃]/[NO]₀ = 2, [O₂] = 3%) les auteurs ont constaté que la température optimale de réduction de NO était diminuée et que la fenêtre de

température était élargie (**Figure 2.29**). Cette observation était cohérente avec celle de *Lee et Kim (1996)* qui ont ajouté CO avec un rapport de concentration $[CO]/[NO]_0$ égal à 2.

Cet effet du monoxyde de carbone a été confirmé par d'autres auteurs dans la littérature. C'est notamment le cas de *Wenli et col. (1989)* qui ont montré que l'addition de CO conduisait à un décalage du profil de NO vers les basses températures. Ainsi, pour une addition de CO telle que $[CO]/[NH_3] = 0,5$, la température optimale de réduction a pu être diminuée de 50 K. Ce résultat est similaire avec celui obtenu par *Lodder et Lefers (1985)* qui ont observé une diminution de 40 K à 80 K de la température de réduction avec une quantité de CO injecté telle que $[CO]/[NH_3] = 0,33$.

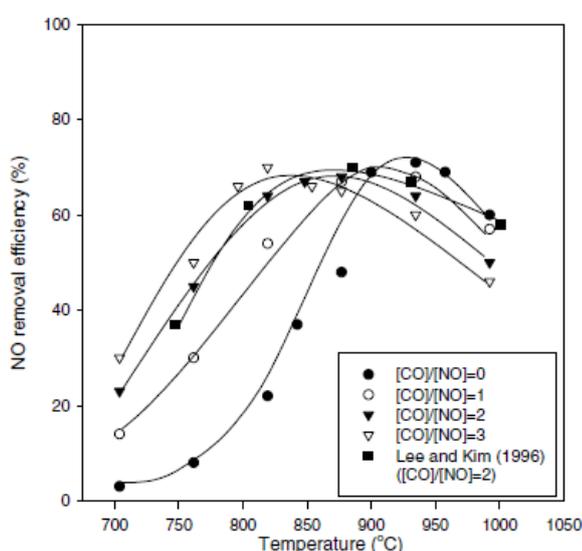


Figure 2.29 : Influence de l'addition de CO sur la performance du procédé RSNC (*Bae et col., 2006*). $[NH_3]/[NO]_0 = 2$; $[O_2] = 3\%$; $[H_2O] = 5\%$.

L'effet de l'addition de CO dans les fumées sur la réduction du NO peut être expliqué par le schéma d'oxydation de CO en présence de vapeur d'eau. En effet, en présence de vapeur d'eau, l'oxydation de CO permet la formation d'une grande quantité de radicaux OH et O par le biais d'une cinétique privilégiée à basse température (*Alzueta et col., 1997*) :



Les radicaux ainsi formés contribuent ensuite à une amélioration du procédé RSNC notamment en augmentant la production de radicaux NH_i.

3.2.6.3 Influence des alcanes

Plusieurs études ont également été réalisées pour évaluer l'effet de certains hydrocarbures utilisés comme additifs au procédé Thermal DeNO_x. C'est notamment le cas des alcanes tels que CH₄, C₂H₆ et C₄H₁₀. En général, l'addition des alcanes permet de diminuer la température optimale de réduction des NO_x.

Robin et col. (1991) ont observé que l'injection d'une même quantité de méthane et d'ammoniac pouvait diminuer le pic de température optimale de 150K (**Figure 2.30**). De plus, les résultats obtenus ont montré qu'en augmentant la quantité de méthane, la fenêtre de température du procédé RSNC pouvait être élargie de façon significative. De la même façon, l'augmentation de la quantité de méthane permettait d'atteindre un taux de réduction de NO important à basse température même pour des températures de fumées inférieures à 1073 K.

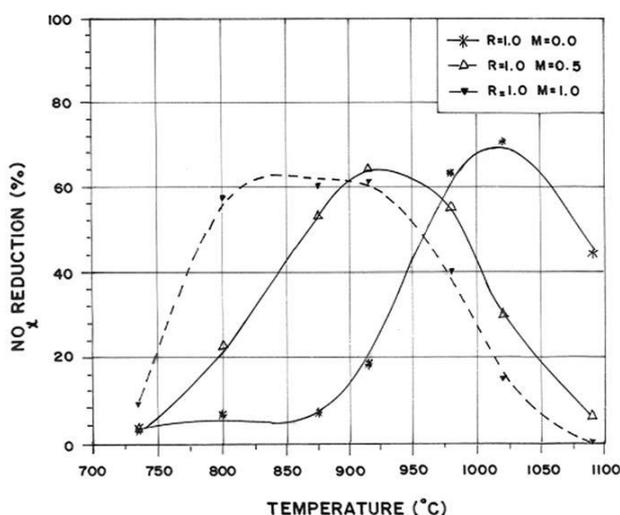


Figure 2.30 : Influence de l'addition de CH₄ sur le procédé RSNC (*Robin et col., 1991*).
[NH₃]/[NO]₀ = 1,0 et [CH₄]/[NO]₀ = 0,5 ; 1,0.

Bae et col. (2006) ont obtenu des résultats similaires en ajoutant CH₄ dans le mélange réducteur avec un rapport [CH₄]/[NO]₀ compris entre 1 et 3. Avec l'injection de méthane, la température optimale de réduction a été abaissée de 150 K et la fenêtre de température s'est trouvée élargie. Le phénomène était également d'autant plus marqué que le rapport [CH₄]/[NO]₀ était élevé.

L'effet du méthane a aussi été évalué dans l'étude récente de *Zhang et col. (2008)* qui ont étudié le processus *Thermal DeNOx* dans un intervalle de température compris entre 973 K et 1473 K. En faisant varier le rapport [CH₄]/[NO]₀ de 0,1 à 1, la température optimale du procédé a diminué de 150 K.

Wenli et col. (1990) ont montré que l'addition d'hydrocarbures comme le méthane (CH₄), l'éthane (C₂H₆), le n-butane (C₄H₁₀) ou l'éthylène (C₂H₄) induisait non seulement un déplacement de la fenêtre de température vers des valeurs plus basses, mais également une légère diminution du taux de réduction maximal de NO, et ceci en fonction de la quantité d'additif injecté. D'autre part, afin de comparer l'efficacité relative de chacun des additifs testés, et pour une teneur constante en carbone ([CH₄] = 210 ppm, [C₂H₆] = 105 ppm, [C₄H₁₀] = 53 ppm), les auteurs ont montré que le méthane présentait un effet moins marqué que C₄H₁₀ sur l'abaissement de la température optimale du procédé (**Figure 2.31**).

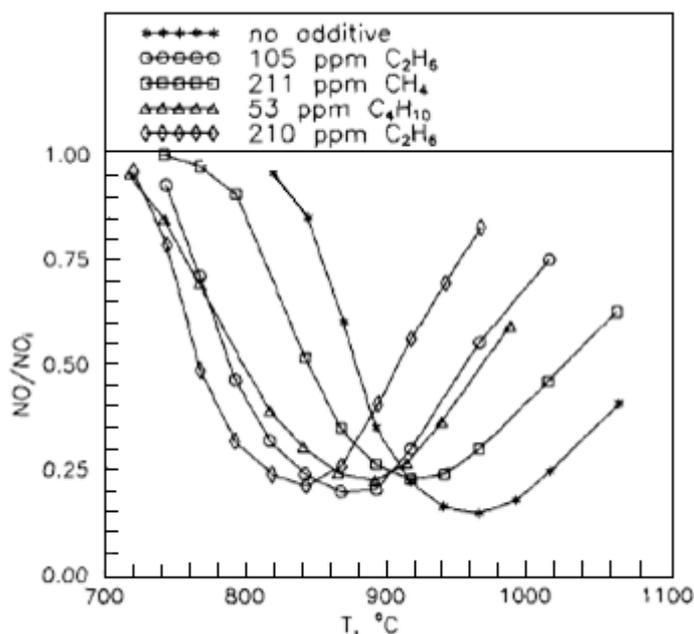
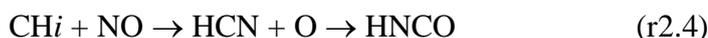


Figure 2.31 : Influence des alcanes sur la réduction de NO (Wenli et col., 1990).
 [NO]₀ = 507 ppm ; [NH₃]₀ = 830 ppm ; [O₂]₀ = 4%.

Au vu de ces différents travaux, l'addition des hydrocarbures permet donc d'élargir la fenêtre de température et de diminuer la température optimale du procédé de réduction de NO. Pour Lodder et Lefers (1985) et Jodal et col. (1992), ces observations sont directement liées à l'importance prise par les réactions (CH_i + NO → HCN + O → HNCO) et (NCO + NO → N₂ + CO₂) lors de l'injection de composés hydrocarbonés dans les fumées. D'après les mêmes auteurs, le fait que le taux de réduction maximal de NO diminue avec l'augmentation de la concentration en hydrocarbure est une conséquence directe de l'importance prise par la réaction (NCO + O → NO + CO) dans le mécanisme suivant :





3.2.6.4 Influence des alcools

L'effet des alcools sur les procédés de réduction des NO_x n'a pas été beaucoup étudié dans la littérature. Seuls quelques auteurs comme *Wenli et col. (1990)* et *Bae et col. (2006)* se sont intéressés à l'utilisation du méthanol, de l'éthanol et de l'éthylène glycol comme additifs pour la réduction de NO par l'ammoniac.

Wenli et col. (1990) ont testé l'effet de ces trois alcools (CH₃OH, C₂H₅OH, et (CH₂OH)₂) sur le procédé RSNC avec l'ammoniac comme agent réducteur (**Figure 2.32**). Pour des températures de fumées comprises entre 973 K et 1373 K, les auteurs ont constaté que l'utilisation d'alcools comme additifs favorisait la réduction de NO et diminuait la température optimale d'environ 100 K. Parmi les trois alcools testés, l'éthylène glycol présentait un effet moins marqué que les deux autres.

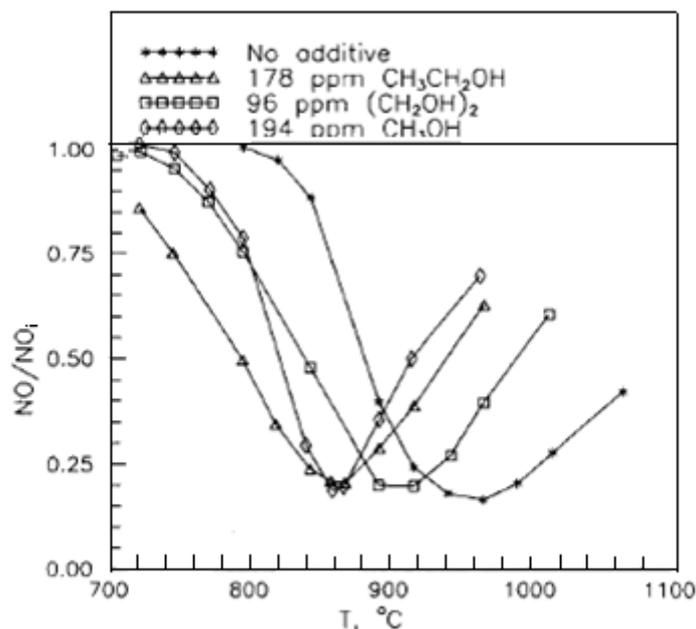


Figure 2.32 : Influence des alcools sur la réduction de NO (*Wenli et col., 1990*).
 [NO]₀ = 507 ppm ; [NH₃]₀ = 830 ppm ; [O₂]₀ = 4%.

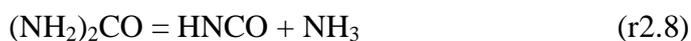
Bae et col. (2006) ont aussi évalué l'effet du méthanol et de l'éthanol sur le procédé RSNC. Dans ces travaux, le rapport [Alcool]/[NO]₀ était ajustable entre 1 et 3. Les auteurs

n'ont pas observé de modification significative de la fenêtre de température de fonctionnement du procédé lors de l'utilisation de ces additifs. De même, la température optimale de réduction ne s'est trouvée que légèrement diminuée avec ces additifs. Cependant, comme pour les alcanes, les auteurs ont observé une petite diminution du taux de réduction de NO lorsque la quantité d'additif injecté augmentait.

L'effet des alcools peut être expliqué par la présence du groupement OH dans la fonction alcool. L'oxydation de ces composés peut en effet fournir une plus grande quantité de radicaux OH au milieu réactionnel. Comme ces radicaux jouent un rôle prépondérant dans les réactions de propagation du procédé RSNC, son efficacité s'en trouve améliorée.

3.3 Réduction des NO_x en utilisant l'Urée comme agent réducteur - le procédé NO_xOUT

Le procédé NO_xOUT est également un mode de RSNC mais qui utilise l'urée comme agent réducteur. Dans ce procédé, l'urée solide ou en phase aqueuse peut être injectée dans les fumées en vue de réduire les NO_x en N₂. Sous certaines conditions, l'urée injectée se décompose pour former les espèces chimiques HNCO et NH₃ :



Du fait de cette réaction de décomposition, le processus NO_xOUT est souvent considéré comme une combinaison des processus *Thermal DeNO_x* (agent réducteur = NH₃) et *RAPRENO_x* (agent réducteur = HNCO). L'utilisation de l'urée présente plusieurs avantages : c'est un composé solide, inerte, non-corrosif et facile à transporter. De plus, il peut être stocké en toute sécurité et il peut être introduit facilement dans les fumées soit en phase solide, soit en phase aqueuse.

Dans la littérature il n'y a que très peu de travaux concernant l'étude paramétrique de ce processus, même si l'injection d'urée est appliquée avec succès dans plusieurs systèmes industriels. Comme pour le mode *Thermal DeNO_x*, les paramètres de fonctionnement qui ont été étudiés sont principalement le temps de passage, la concentration initiale en NO_x, la quantité d'agent réducteur injecté, la température des fumées, la concentration en O₂ ainsi que l'effet de différents additifs.

3.3.1 Généralités sur les performances du procédé de réduction des NO_x avec l'urée

Arand et col. (1980) ont étudié la performance du mode *NO_xOUT* dans un four fonctionnant au gaz naturel. L'air alimentant le brûleur étaitensemencée en NO pour simuler le NO initial dans les fumées. Les résultats ont montré que l'urée était capable de réduire NO et qu'un taux de réduction de 67% pouvait être obtenu en utilisant un rapport [urée]/[NO]₀ égal à 0,5. Pour ces travaux, les conditions opératoires étaient une concentration en oxygène dans les fumées de 2,5% et une température comprise entre 1288 K et 1333 K.

Les travaux de *Chen et col. (1988)* ont été réalisés dans un four pour reproduire les conditions de fonctionnement d'une chaudière à charbon pulvérisé. L'injection d'urée a permis une réduction d'environ 50% de NO pour une température optimale de 1273 K et avec un excès d'air de 25%. La concentration initiale en NO était de 240 ppm et le rapport [urée]/[NO]₀ était égal à 1,5.

Jodal et col. (1989) ont réalisé des études sur la réduction des NO_x par injection d'ammoniac et d'urée dans un réacteur pilote. Les auteurs ont montré qu'il n'y avait pas de changement significatif de la fenêtre de température optimale (1173 K – 1373 K) selon l'agent réducteur (urée ou ammoniac) utilisé. Cependant, l'utilisation d'urée tend à augmenter la température optimale d'une cinquantaine de degrés Celsius par rapport à l'utilisation d'ammoniac. Les auteurs ont obtenu un taux de réduction de 70% en travaillant avec un rapport [NH₂]/[NO]₀ égal à 1,3 (et donc un rapport [urée]/[NO]₀ égal à 0,65).

Jone et col. (1989) ont testé la réduction de NO par l'urée dans une usine d'incinération de déchets. Les auteurs ont obtenu une performance de 65% de réduction de NO dans une gamme de température comprise entre 1218 K et 1273 K. La fuite d'ammoniac mesurée en sortie de cheminée n'excédait pas 5ppm.

Muzio et col. (1989) ont étudié la réduction de NO par l'urée dans un réacteur pilote fonctionnant au gaz naturel. Pour une température des fumées égale à 1273 K et pour une concentration initiale en NO de 125ppm, une réduction maximale de 50 – 55% a été observée avec un rapport [urée]/[NO]₀ égal à 2. Les auteurs ont mentionné des émissions de N₂O liées à l'injection d'urée selon la température des fumées : de 5 ppm pour une température de 1063 K jusqu'à 20 ppm pour une température de 1313 K.

La réduction de NO par l'urée dans un brûleur à charbon a été analysée par *Higgins et Douglas (1990)*. Les auteurs constatent une réduction de 50% de NO pour un rapport

[urée]/[NO]₀ égal à 1. Les auteurs ont également montré que la solution d'urée utilisée pour l'injection était moins sensible au paramètre température que la solution d'ammoniac ou une solution de sulfate d'ammonium.

Lee et Kim (1996) ont étudié l'effet du rapport [urée]/[NO]₀, de la température des fumées et de la quantité d'additif sur l'efficacité de la réduction de NO dans un réacteur de type piston. Un modèle cinétique permettant de prendre en compte l'effet des additifs sur le procédé de réduction a été aussi proposé dans cette étude.

Un bilan des études paramétriques les plus récentes du procédé NO_xOUT est présenté dans le **Tableau 2.4**. L'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement comme la température, le NSR ([urée]/[NO]₀), la concentration initiale en NO, en O₂ et le temps de passage sur l'efficacité du procédé de réduction a été étudiée dans ces études.

Auteurs	Année	Intervalle T (K)	Optimum T(K)	Max. (%) DeNOx	NSR	[NO] ₀ (ppm)	Temps (s)	Oxygène (%)
Javed et col.	2009	973 - 1473	1403	81	3,0	500	3s	6%
Nguyen et col.	2008	1123 - 1283	1213	80	1,0 - 2,0	400	+++	11% air
Javed et col.	2008	1123 - 1473	1323 - 1423	58	1,0	500	+++	3
S. Lee et col.	2005	923 - 1323	1223 - 1273	75	+++	500	+++	1,7 - 3,8
Hossain et col.	2004	950 - 1300	1158	54	1,0 - 4,0	65 - 75	0,2 - 0,6	3,0 - 4,0
Caton et Xia	2004	800 - 1350	1150	90	~2	330	2,1	0,0 - 15
Rota et Zanoelo	2003	900 - 1450	1350	90 - 95	2,4	500	0,13 - 0,2	1,7
Park et Caton	2003	800 - 1350	1100 - 1200	95	1,0 - 2,0	330	~0,13 - 0,5	1,0 - 5,0
Rota et col.	2002	950 - 1450	1250 - 1300	>70	1,2 - 2,4	500	+++	0,4 - 3,8

Tableau 2.4 : Bilan des études paramétriques les plus récentes sur le procédé NO_xOUT.

3.3.2 Influence de la température des fumées

Ifran et col. (1995) ont étudié la réduction de NO par l'urée dans un réacteur piston avec des températures de fumées comprises entre 1173 K et 1473 K, et pour des valeurs de NSR comprises entre 0,25 et 2. Les auteurs ont montré que pour certaines valeurs du NSR, le taux de réduction de NO pouvait être relativement stable sur un large domaine de température (**Figure 2.33**). Ainsi, pour un NSR égal à 1, un taux de réduction maximal de 58% a été obtenu sur l'intervalle de température 1298 K - 1373 K. Pour des températures supérieures à 1373 K, l'efficacité du procédé de réduction diminue rapidement quelle que soit la valeur du NSR. Cette constatation est comparable à celles faites par Arand et col. (1980) et Chen et col. (1988).

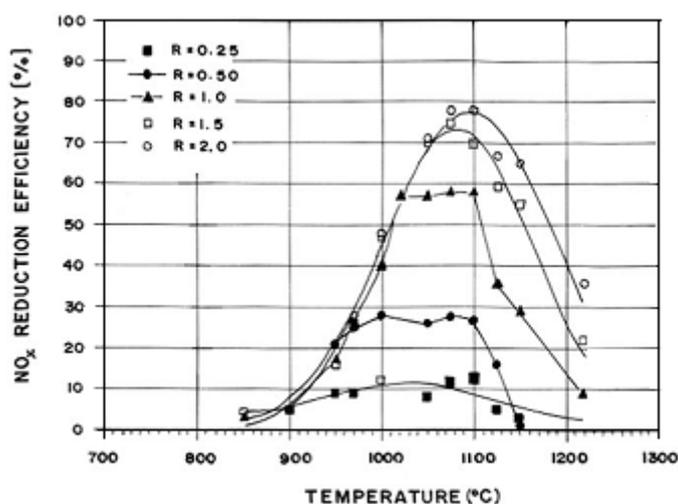


Figure 2.33 : Influence de la température sur le procédé NO_xOUT pour différentes valeurs du NSR ([urée]/[NO]₀) (Ifran, 1995).

A partir de l'étude de la Réduction Sélective Non Catalytique de NO par l'urée dans un réacteur parfaitement agité, *Rota et col. (2002)* ont souligné que la réduction n'était effective que dans une fenêtre étroite de température comprise entre 1073 K et 1273 K. Un taux de réduction maximal de 70% a été obtenu à 1273 K.

Caton et Xia (2002) ont constaté une réduction effective de NO par injection d'urée dans un intervalle de température assez bas (950 K – 1150 K) comparé aux études similaires. Malgré ces basses températures, un taux de réduction maximal d'environ 90% a été obtenu pour les conditions de fonctionnement optimales (température de 1150 K, 12% de O₂, temps de passage égal à 2,1 s).

S. Lee et col. (2005) ont étudié la réduction de NO dans un réacteur tubulaire en utilisant l'urée combinée avec des additifs alcalins. Ils ont observé une réduction significative de NO dans une gamme de température étroite comprise entre 1223 K et 1273 K (**Tableau 2.4**).

Javed et col. (2008) ont étudié le procédé NO_xOUT dans un réacteur à écoulement avec des températures allant de 1123 K à 1473 K. Les auteurs ont également observé que la réduction des NO_x était effective dans une fenêtre étroite de température mais pour des valeurs plus élevées et comprises entre 1323 K et 1423 K.

3.3.3 Influence du rapport stœchiométrique normalisé (NSR)

Pour le procédé *NOxOUT*, le terme « Rapport Stœchiométrique Normalisé » (*Normalized Stoichiometric Ratio – NSR*) est utilisé pour caractériser la quantité d'urée injecté lors du procédé. Le NSR est défini comme étant le rapport du nombre de moles d'urée sur celui de NO, divisé par le même de rapport dans les conditions stœchiométriques définies par la réaction (r2.9) : $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{NO} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (r2.9)

Donc, on a : $\text{NSR} = ([\text{urée}]/[\text{NO}]_0)_{\text{actuel}} / ([\text{urée}]/[\text{NO}]_0)_{\text{stœchiométrique}}$

Et finalement au vu de la réaction (r2.9) : $\text{NSR} = 2 \times ([\text{urée}]/[\text{NO}]_0)_{\text{actuel}}$ (Eq. 2.10)

Nylander et col. (1989) ont étudié la réduction de NO par injection d'urée dans une chaudière de 100MW. L'effet du NSR sur le rendement du procédé a été analysé. Les auteurs ont ainsi pu montrer que le taux de réduction de NO augmentait avec la quantité d'urée injecté. Pour une concentration initiale en NO de 235 ppm, le taux de réduction obtenu était de 12% pour un NSR égal à 1 et de 40% pour un NSR égal à 2. Les auteurs ont également montré qu'une valeur du NSR supérieure à 2 ne favorisait pas la réduction du NO.

Park et Caton (2003) ont réalisé des études expérimentales sur la réduction de NO en réacteur à écoulement laminaire à l'échelle du laboratoire. Ces travaux ont été effectués à des températures relativement basses et comprises entre 527 K et 1077 K. Pour une concentration initiale en NO de 330 ppm, les quantités d'urée utilisées étaient 165 ppm ; 250 ppm et 330 ppm (ce qui correspond à des valeurs du NSR respectivement de 1 ; 1,5 et 2). Les auteurs ont montré que l'efficacité de la réduction du NO augmentait avec la quantité d'urée injectée. Un taux de réduction maximal de 95% a ainsi été obtenu pour un NSR égal à 2 et pour une température comprise dans l'intervalle 1100 K – 1200 K.

Hossain et col. (2004) ont étudié la Réduction Sélective Non Catalytique des NO_x dans un four pilote en utilisant l'urée comme agent réducteur. Le taux d'oxygène dans les fumées était compris entre 3 et 4%, la concentration initiale en NO_x de l'ordre de 65 à 75 ppm, et les températures de fumées comprises entre 973 K et 1373 K. Les valeurs du NSR ont été ajustées entre 1 et 4 en modifiant le débit d'urée à l'injection. Dans ces conditions, une réduction maximale de 33% a été obtenue avec un NSR égal à 1, et une réduction maximale de 54% a été obtenue pour un NSR égal à 4 (**Figure 3.34**).

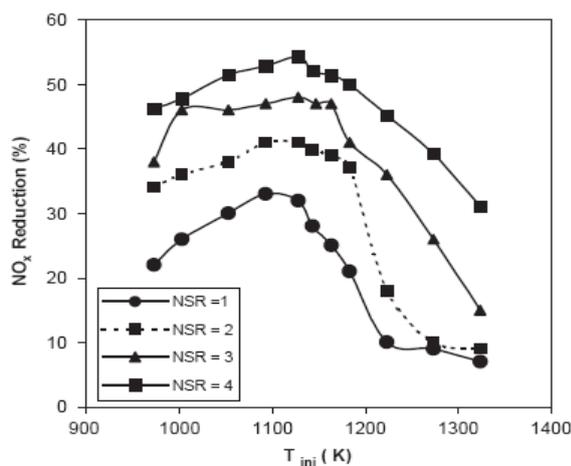


Figure 2.34 : Influence de la quantité d'urée injectée sur la performance du procédé NOxOUT (Hossain et col., 2004).

L'effet de la quantité d'urée a aussi été étudié récemment par *Nguyen et col. (2008)* dans un réacteur pilote. Ces travaux ont montré que la température optimale (1223 K dans cette étude) n'était pas liée à la valeur du NSR. Par contre les auteurs ont montré que le taux de réduction de NO augmentait avec le NSR. Ainsi, le taux de réduction est passé de 55% à 80% en augmentant le NSR de 1 à 2. Les fuites d'ammoniac mises en évidence étaient de l'ordre de quelques centaines de ppm (de 150 ppm à 300 ppm en fonction du NSR).

3.3.4 Le procédé NOxOUT et les fuites d'ammoniac

Comme mentionné précédemment, le terme « *fuite d'ammoniac* » caractérise la quantité résiduelle de NH₃ présente dans les fumées en sortie de cheminée. Elle est plus significative avec l'injection d'ammoniac, mais elle ne peut pas pour autant être négligée lors de l'utilisation d'urée comme agent réducteur. La fuite d'ammoniac peut être minimisée en optimisant la quantité d'agent réducteur à injecter. D'autres facteurs peuvent jouer un rôle important sur l'ammoniac résiduel comme notamment les conditions de mélange fumées-agent réducteur, ainsi que les étapes de vaporisation et de décomposition de la solution d'urée.

Dans leurs travaux, *Epperly et col. (1988)* ont étudié les performances de l'urée comme agent réducteur pour limiter les émissions de NO_x. Ils ont notamment établi une corrélation entre le taux de réduction accessible et la fuite d'ammoniac induite. Ainsi, l'obtention d'un taux de réduction de 50 à 60% induisait une fuite d'ammoniac de 5 ppm. Cette fuite passait à 20 ppm pour un taux de réduction compris entre 65 et 75%.

Jodal et col. (1989) ont réalisé une étude comparative entre l'utilisation d'urée et d'ammoniac. Ils ont pu constater que dans leurs conditions expérimentales, la fuite d'ammoniac est négligeable lorsque la température des fumées est supérieure à 1273 K dans le cas de l'urée, et supérieure à 1173 K avec l'ammoniac.

Hossain et col. (2004) ont quant à eux observé que la fuite d'ammoniac diminuait en augmentant la température d'injection. La fuite d'ammoniac est ainsi passée de 20 ppm à 3 ppm en augmentant la température des fumées de 1003 K à 1273 K.

3.3.5 Influence des additifs

Teixeira et Muzio (1991) ont testé différents additifs lors de la mise en œuvre du procédé NO_xOUT en s'intéressant notamment aux sous-produits susceptibles de se former et de se retrouver en sortie de cheminée. Ces additifs sont notamment le méthane, quelques hydrocarbures, le monoxyde de carbone, l'éthylène glycol, et l'hexa-méthyle-tétra-amine.

Les auteurs ont constaté que le **monoxyde de carbone** (CO) avait un effet significatif sur l'efficacité de réduction de NO même utilisé en petites quantités. Cette observation a été confirmée par Gentemann et Caton (2003). Pour une valeur de [NO]₀ de 125 ppm, un NSR égal à 2, l'injection de CO (0 - 1000 ppm) a induit une diminution de la température optimale du procédé de 110 K. De plus, la fenêtre de température s'est trouvée élargie en fonction de la concentration en CO injecté. Cependant, parallèlement à cet effet sur la température, les auteurs ont montré que l'injection de CO pouvait diminuer de façon significative le taux de réduction de NO. Ainsi en augmentant la quantité de CO de 0 à 1000 ppm, le taux de réduction a diminué de 55% à 45%. D'autre part, la fuite d'ammoniac a été réduite de façon importante avec l'addition de CO. Ce comportement du CO a été récemment confirmé par Javed et col. (2008) qui ont observé une diminution de la température optimale de 210 K pour un rapport [CO]/[urée] égal à 1.

L'utilisation du **méthane** comme additif semble présenter des effets différents. Ainsi, Teixeira et Muzio (1991) ont observé que l'addition de méthane induisait une conversion de NO en NO₂ et la formation de N₂O. La quantité de N₂O produite a ainsi augmenté avec la quantité de CH₄ injecté. Les auteurs ont également étudié les performances d'un mélange hybride hydrocarbures/urée (**éthylène-glycol/propane/urée**). L'injection de ce mélange hybride a eu différents effets sur la réduction de NO selon la concentration initiale en NO. Des tests ont également été réalisés avec l'addition d'**hexa-méthyle-tétra-amine (HMTA)**

($C_6H_{12}N_4$) et de *furfural* ($C_5H_4O_2$) dans la solution d'urée pour évaluer leurs effets sur le procédé *NOxOUT*. Les résultats ont montré que le HTMA et le furfural avaient tendance à favoriser l'oxydation de NO en NO_2 .

Rota et Zanoelo (2003) ont testé l'effet d'additifs oxygénés tels que les *esters*, le *phénol*, les *acides carboxyliques*, les *éthers* et les *alcools* sur l'efficacité du processus *NOxOUT* (Figure 2.35). Les auteurs ont constaté que tous les additifs utilisés permettaient d'élargir la fenêtre de température sans pour autant modifier l'efficacité du procédé. L'effet principal de ces additifs est de générer une grande quantité d'espèces radicalaires intervenant dans les réactions d'initiation du procédé de réduction de NO. A haute température, les réactions d'initiation étant très rapides, l'utilisation d'additifs ne semblait pas nécessaire. C'est pour cette raison que l'utilisation d'additifs est particulièrement recommandée par les auteurs

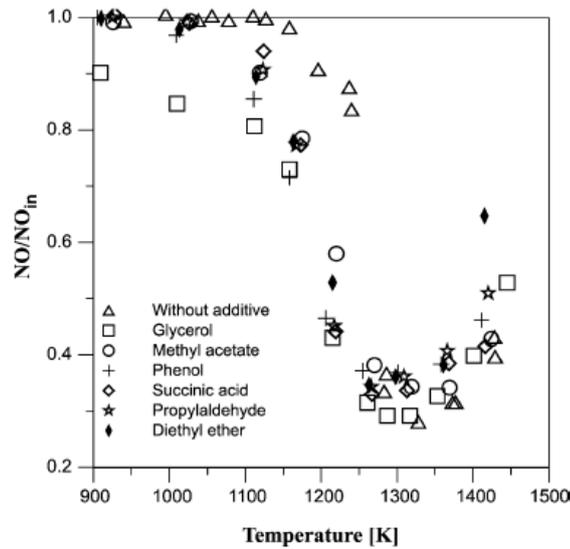


Figure 2.35 : Etude de la réduction de NO par l'urée et certains additifs oxygénés (Rota et Zanoelo, 2003). Conditions opératoires : $[NO]_0 = 500$ ppm ; [urée] = 600 ppm ; $[H_2O] = 19\%$; $[O_2] = 1,7\%$; [additif] = 60 ppm ; temps de passage = 200 s ; P = 1 bar.

S. Lee et col. (2005) (Figure 2.36) ont étudié la réduction de NO en utilisant l'urée associée à des additifs alcalins. Cette étude a notamment permis de tester de nouveaux additifs potentiels tels que $NaNO_3$, Na_2CO_3 , $HCOONa$, $NaOH$ et CH_3COONa . Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la réduction de NO peut être augmentée de 30% avec l'addition d'une solution molaire de soude. Globalement, l'utilisation de ces additifs permet d'augmenter le taux de réduction à haute température, c'est-à-dire pour des températures de fumées supérieures à 1173 K. Pour tous les additifs testés, l'efficacité maximale du procédé est située entre 1223 K et 1273 K.

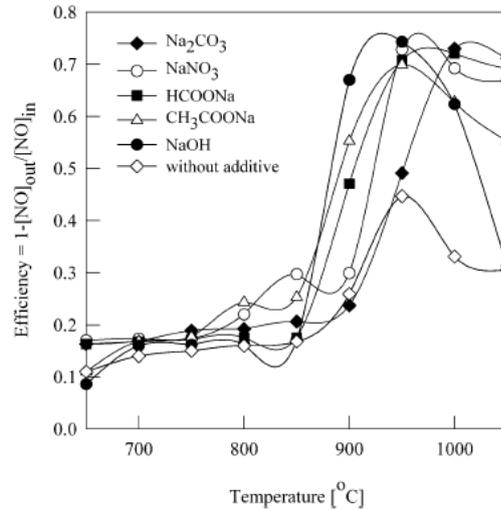


Figure 2.36 : Influence d'additifs alcalins sur la réduction de NO (*S. Lee et col., 2005*).
Débit de NO = 3 l/min ; [O₂] = 3,8% ; [urée] = 1 mol/l ; [additifs] = 1 mol/l.

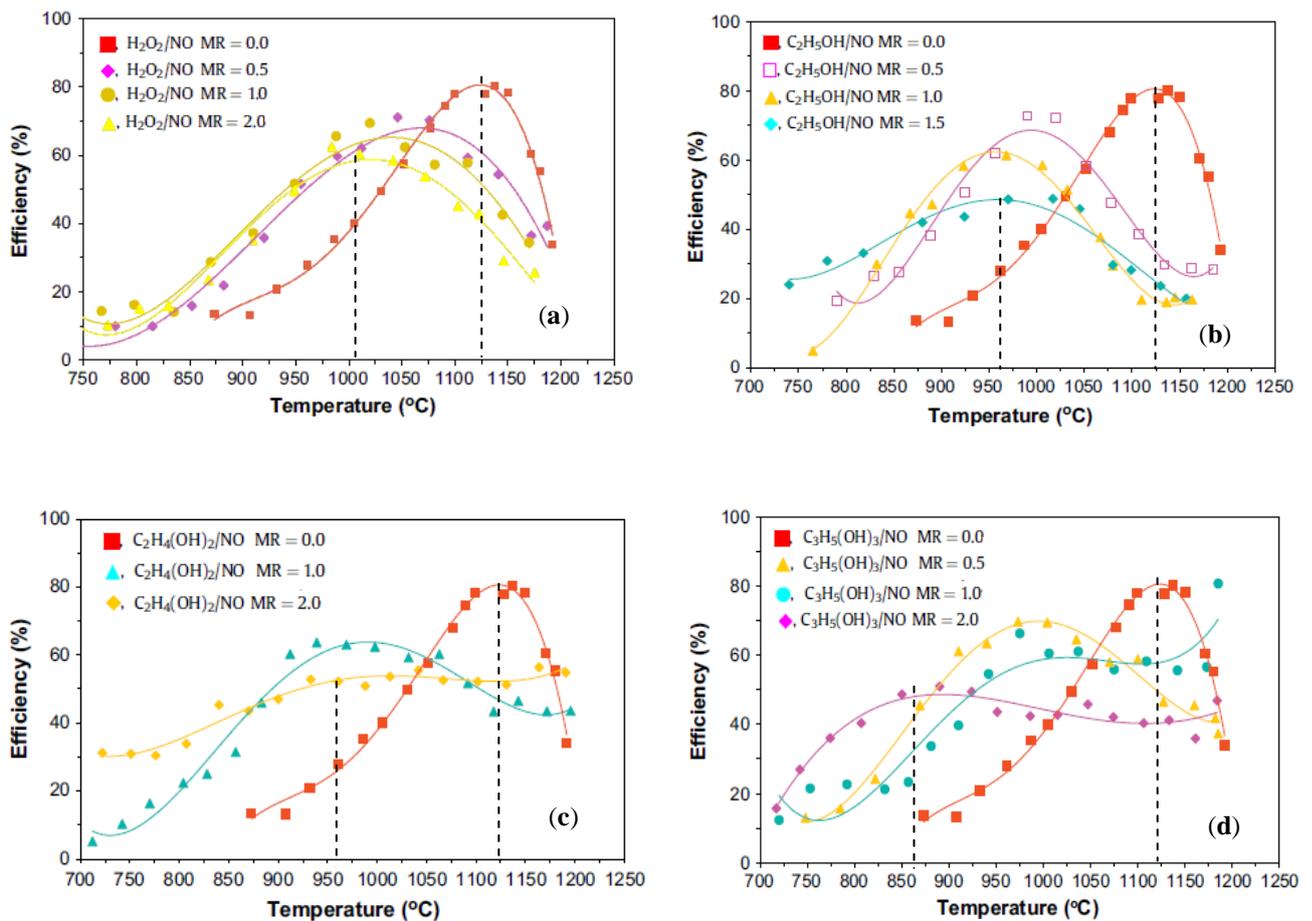


Figure 2.37 : Efficacité du procédé NOxOUT en fonction de la température pour différents additifs avec un rapport [urée]/[NO]₀ égal à 3 (*Javed et col., 2009*).
(a), H₂O₂ ; (b), C₂H₅OH ; (c), C₂H₄(OH)₂ ; (d), C₃H₅(OH)₃

Javed et col. (2009) ont étudié expérimentalement l'influence d'additifs oxygénés aqueux H₂O₂, C₂H₅OH, C₂H₄(OH)₂ et C₃H₅(OH)₃ sur l'efficacité du procédé de réduction des NO_x par l'urée (**Figure 2.37**). Cette étude a été réalisée sur un petit réacteur de 150kW. Les fumées ont été générées par la combustion de méthane avec 6% d'excès de O₂. Les conditions expérimentales sont les suivantes : [NO]₀ = 500 ppm ; température des fumées variable entre 973 K à 1473 K, temps de passage moyen de l'ordre de 3 s. Les auteurs ont également observé un décalage de la fenêtre de température du procédé lors de l'utilisation de ces additifs. Ainsi, le décalage observé est compris entre 150K (pour H₂O₂) et 330 K (pour C₃H₅(OH)₃). L'utilisation de ces additifs conduit également à une diminution du taux de réduction de NO en fonction de l'additif utilisé et de la concentration d'espèce ajoutée.

3.3.6 Influence de la concentration en O₂ dans les fumées

Caton et Xia (2002) ont étudié la Réduction Sélective Non Catalytique de NO par l'urée dans un réacteur tubulaire en quartz. La concentration initiale en CO était de 600 ppm. La teneur en eau était d'environ 320 ppm et le temps de passage était de 2,1s. La concentration en O₂ a été ajustée entre 0% et 15% afin d'évaluer l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du procédé (**Figure 2.38**). Les résultats montrent que dans ces conditions opératoires, la réduction de NO n'est effective qu'à partir de 1000 K et pour des concentrations en O₂ élevées (entre 5 et 15%). La réduction maximale de NO a été obtenue avec 5% d'oxygène et une température de fumées de 1150 K. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par S. Lee et col. (2005) qui ont évalué l'effet de la concentration en oxygène (1,7% et 3,8% de O₂) sur la réduction de NO dans un réacteur à écoulement, avec une solution d'urée à 0,5 mol/l.

Les travaux de Rota et col. (2002) ont quant à eux abouti à une conclusion contraire. Les résultats expérimentaux ont montré qu'en augmentant la concentration en oxygène (0,4% ; 1,7% et 3,8%), le profil de réduction du NO était déplacé vers les basses températures et que la réduction maximale de NO était légèrement réduite. Ces résultats sont assez proches de ceux obtenus par d'autres auteurs dans des conditions similaires. C'est notamment le cas d'Alzueta et col. (1998) qui ont constaté que la réduction maximale du NO diminuait lorsque la concentration en oxygène augmentait de 0,5% à 1%. Bilbao et col. (1997) ont aussi remarqué qu'une augmentation marquée de la concentration en O₂ (jusqu'à 3,1%) ne

diminuait pas de façon significative le taux de réduction maximal de NO. A plus basse température, *Itaya et col. (1997)* ont montré qu'une augmentation de la concentration en O₂ de 1% à 4% avait un effet positif sur le procédé de réduction des NO_x.

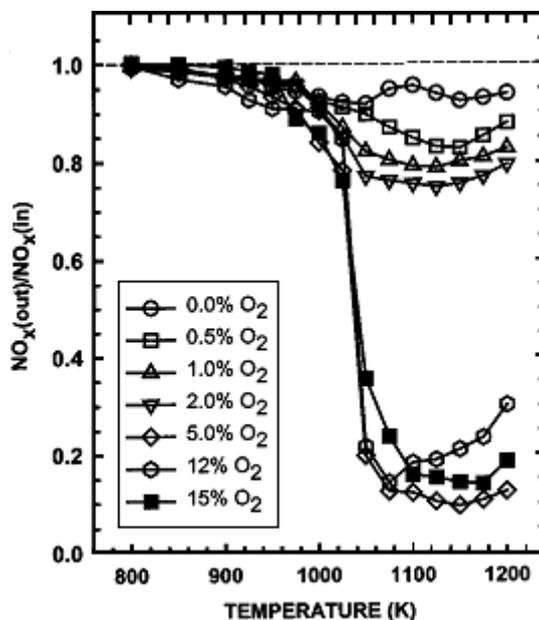


Figure 2.38 : Influence de la concentration en O₂ sur la réduction des NO_x par l'urée à différentes températures (*Caton et Xia, 2002*). [NO]₀ = 600 ppm ; temps de passage = 2,1 s.

3.4 Couplage des procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique

Bien que les procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC) permettent d'obtenir des taux de réduction assez élevés, la performance de ces procédés peut être améliorée en les couplant. L'association Recombustion-RSNC est plus communément appelée « *Technique de Recombustion Avancée* » (*Advanced Gas Reburning*). En général, cette approche peut conduire à un taux de réduction important pouvant aller jusque 95%.

Le couplage Recombustion – RSNC a été appliqué dans un incinérateur d'ordures ménagères en Suisse (*Karll, 1995*). Une deuxième régénération de Recombustion Avancée a aussi été présentée dans l'étude de *Zamansky et col. (1997)* dans laquelle un promoteur inorganique soluble dans l'eau a été ajouté à l'ammoniac et injecté dans la zone de Recombustion. Un taux de réduction des NO_x proche de 95% a ainsi été obtenu.

Une autre application à grande échelle de la Recombustion au gaz naturel dans des conditions pauvres en combustible (*Fuel Lean Gas Reburn*) associée à une étape de RSNC avec l'urée a été mise en place (*Killen, 2001*). Le taux de réduction des NO_x a ainsi augmenté d'environ 52% par rapport à la configuration antérieure de l'installation, sans pour autant générer de fuite d'ammoniac significative (< 15 ppm).

Le couplage a également été étudié par *Hampartsoumian et col. (2003)* dans un four de 20 KW en combinant la Recombustion au charbon et la RSNC à l'ammoniac. Différents paramètres de fonctionnement comme la quantité du fuel de Recombustion, le temps de passage et la valeur du NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) ont été étudiés. Cette étude a montré que la teneur du charbon en composés volatils ainsi que la quantité de fuel de Recombustion présentaient les effets les plus importants sur la performance du procédé de Recombustion Avancée.

Enfin, *Wang et col. (2005)* ont associé une Recombustion au charbon à 1473 K, à une injection d'ammoniac à 1223K. Les résultats ont montré que la phase de Recombustion seule permettait d'obtenir un taux de réduction de 35%. L'injection d'ammoniac a permis d'obtenir un taux de réduction global de 72% avec un NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) égal à 5. Pour un NSR > 5, la fuite d'ammoniac était trop conséquente dans les conditions de fonctionnement de l'installation.

3.5 Conclusions

L'étude bibliographique des procédés *Thermal DeNO_x* et *NO_xOUT* qui utilisent respectivement l'ammoniac et l'urée comme agent réducteur a été présentée dans cette partie. L'influence de différents paramètres de fonctionnement comme la température de fumées, la concentration initiale en NO, la quantité d'agent réducteur injecté, le temps de passage, la concentration initiale en O₂ et l'utilisation d'additifs a été discutée.

Les conclusions des différentes études paramétriques réalisées dans la littérature peuvent être synthétisées par les six points suivants :

- Le procédé RSNC se caractérise par une fenêtre de température optimale très étroite et relativement élevée. A très haute température (> 1373 K), l'agent réducteur est oxydé et favorise la production de NO_x. Par contre, à plus basse température (< 1123 K), les réactions d'initiation des processus sont très lentes, et ne forment pas suffisamment de radicaux de type NH_i pour rendre efficace le procédé de réduction des NO_x.

- L'augmentation de la quantité d'agent réducteur (NH₃ et urée) induit un effet très positif sur la réduction des NO_x. Cependant un excès d'agent réducteur peut générer une fuite d'ammoniac importante en sortie de cheminée. La quantité optimale d'agent réducteur utilisé dépend de la configuration de l'installation considérée ainsi que des paramètres de fonctionnement.
- La concentration initiale en NO_x a une influence positive sur l'efficacité de réduction du procédé. Les résultats obtenus ont confirmé le fait que la performance de dénitrification augmente avec la concentration initiale en NO_x.
- Concernant l'effet du temps de passage, il existe une valeur clé de ce paramètre ($\approx 0,2$ s) en dessous de laquelle la réduction des NO_x est très sensible au temps de séjour. Pour des valeurs supérieures, le taux de réduction a généralement tendance à se stabiliser.
- La présence de O₂ dans les fumées est une nécessité pour l'initiation du procédé RSNC. En général, l'efficacité des procédés de réduction des NO_x augmente avec la concentration en O₂ dans les fumées. Cependant, une teneur trop importante en O₂ (> $\sim 1\%$) ne favorise plus la réduction des NO_x, et peut même conduire à la formation d'oxydes d'azote.
- Plusieurs espèces chimiques (H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, ...) ont été testées dans la littérature comme additifs potentiels au procédé RSNC. En général, l'utilisation de ces additifs permet d'élargir la fenêtre de température du procédé de réduction et de la déplacer vers des températures plus basses.

REFERENCES

- Abul Hossain, K., Nazri Mohd Jaafar, M., Mustafa, A., Babu Appalanidu, K., Nasir Ani, F.** (2004). Application of selective non-catalytic reduction of NOx in small-scale combustion systems. *Atmospheric Environment*, **38**, 6823 – 6828.
- Adams, B.R., Harding, N.S.** (1998). Reburning using biomass for NOx control. *Fuel Processing Technology*, **54**, 249–263.
- Alzueta, M. U., Bilbao, R., Millera, A., Oliva, M., Ibanez, J. C.** (1998). Interactions between nitric oxide and urea under flow reactor conditions. *Energy & Fuels*, **12**, 1001–1007
- Alzueta, M.U., Rojel, H., Kristensen, P.G., Glarborg, P., Dam-Johansen, K.** (1997). Laboratory study of the CO/NH₃/NO/O₂ system: implications for hybrid reburn/SNCR strategies. *Energy Fuels*, **11**, 716–723.
- Arand, J.K., Palos, R., Muzio, L.J., Sotter, J.G.** (1980). Urea reduction of NOx in combustion effluents. US patent 4208386, Assigned to Electric Power Research Institute, Inc., Palo Alto, CA.
- Bae, S.W., Ah Roh, S., Done Kim, S.** (2006). NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. *Chemosphere*, **65**, 170 – 175.
- Ballester, J., Ichaso, R., Pina, A., Gonzalez, M.A., Jiménez, S.** (2008). Experimental evaluation and detailed characterization of biomass reburning. *Biomass and Bioenergy*, **32**, 959 – 970.
- Banna, S.M., Branch, M.C.** (1981). Mixing and reaction of NH₃ with NO in combustion products. *Combustion and Flame*, **42**, 173–181.
- Baulch, D.C., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, Th., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J.** (1992). Evaluated kinetic data for combustion modeling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **21**, 411–737.
- Bilbao, R., Oliva, M., Ibanez, J. C., Zapater, A., Millera, A., Alzueta, M. U.** (1997). The use of urea as selective non-catalytic reduction agent to reduce NOx emissions. *Proceedings of the ICCS'97*, pp. 1863–1866.
- Brouwer, J., Heap, M.P., Bales, F.E., Inkley, D.S., Lighty, J.S., Pershing, D.W.** (1994). The use of wood as a reburning fuel in combustion systems. *Proceedings of BioEnergy Conference*, October, Reno, NV.
- Burch, T.E., Tillman, F.R., Chen, W.Y., Lester, T.W., Conway, R.B., Sterling, A.M.** (1991). Partitioning of nitrogenous species in the fuel rich stage of reburning. *Energy and Fuels*, **5**, 231–237.
- Cancès, J., Commandré, J.-M., Salvador, S., Dagaut, P.** (2008). NO reduction capacity of four major solid fuels in reburning conditions – Experiments and modeling. *Fuel*, **87**, 274 – 289.
- Casaca, C., Costa, M.** (2005). The effectiveness of reburning using rice husk as secondary fuel for NOx reduction in a furnace. *Combustion Science and Technology*, **177**, 539 – 557.
- Casaca, C., Costa, M.** (2009). NOx control through reburning using biomass in a laboratory furnace: Effect of particle size. *Proceedings of the Combustion Institute*, **32**, 2641 – 2648.
- Caton, J.A., Narney II, J.K., Cariappa, C., Laster, W.R.** (1995). The selective non-catalytic reduction of NO using NH₃ up to 15% oxygen. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 345–350.

Caton, J.A., Xia, Z. (2004). The selective non-catalytic removal (SNCR) of nitric oxides from engine exhaust streams: comparison of three processes. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **126**, 234–240.

Chen, S.L., Clark, W.C., Heap, M.P. (1983). NOx reduction by reburning with gas and coal bench scale studies. *Proceedings of the 1982 Joint Symposium on Stationary Combustion NOx control*. N°16, Vol.1, EPRI CS-3182, Contract TC 82-920.

Chen, S.L., Cole, J.A., Heap, M.P., Kramlich, J.C., McCarthy, J.M., Pershing, D.W. (1988). Advanced NOx reduction processes using –NH and -CN compounds in conjunction with staged air addition. *22nd Symposium International on Combustion*, The Combustion Institute Pittsburgh, pp. 1135–1145.

Chen, S.L., Heap, M.P., Pershing, D.W., Martin, G.B. (1982). Influence of coal composition on the fate of volatile and char nitrogen during combustion. *9th Symposium International on Combustion*. The combustion Institute, 1271 – 1280.

Chen, S.L., Mccarthy, J.M., Clark, W.C., Heap, M.P., Seeker, W.R., Pershing, D.W. (1986). Bench and pilot scale process evaluation of reburning for in-furnace NOx reduction. *21th Symposium International on Combustion*. The combustion institute, Pittsburgh, 1159 – 1169.

Chen, W.Y., Ma, L. (1995). Importance of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide. *Third Symposium (International) on Coal Combustion*. Beijing China, 594–601.

Dagaut, P., Lecomte, F. (2003). Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO₂ in a JSR at 1 atm. *Fuel*, **82**, 1033 – 1040.

Dagaut, P., Lecomte, F. (2003). Experiments and Kinetic Modeling Study of NO-Reburning by Gases from Biomass Pyrolysis in a JSR. *Energy & Fuels*, **17**, 608 – 613.

Dagaut, P., Lecomte, F., Chevailler, S., Cathonnet, M. (1998). Experimental and detailed kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions. *Combustion Science and Technology*, **139**, 329-363.

Dagaut, P., Lecomte, F., Chevailler, S., Cathonnet, M. (1999). The Reduction of NO by Ethylene in a Jet-Stirred Reactor at 1 Atm: Experimental and Kinetic Modelling. *Fuel*, **78**, 1245 – 1252.

Dagaut, P., Luche, J., Cathonnet, M. (2000). Reduction of NO by n-butane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modelling. *Energy & Fuels*, **14**, 712 – 719.

Dagaut, P., Luche, J., Cathonnet, M. (2001). Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modeling. *Fuel*, **80**, 979 – 986.

Dagaut, P., Nicolle, A. (2005). Experimental and kinetic modelling study o the effect of SO₂ on the reduction of NO by ammonia. *Proceedings of the Combustion Institute*, **30**, 1211 – 1218.

Drummond, L.J. (1969). Shock induced reactions of methane with nitrous and nitric oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **42**, 285.

Epperly, W.R., Broderick, R.G. (1988). Control of nitrogen oxides emission from stationary sources. *50th Annual Meeting of the American Power Conference*, IL, USA, pp. 911–915.

Furrer, J., Deuber, H. (1998). Balance of NH₃ and behavior of polychlorinated dioxins and furans in the course of the selective non-catalytic reduction of nitric oxide at the TAMARA waste incineration plant. *Waste Management*, **18**, 417 – 422.

Gentemann, A.M.G., Caton, J.A. (2001). Selective non-catalytic removal (SNCR) of nitrogen dioxides (NO₂) using NH₃. *2nd Joint Meeting of the United States Sections of the Combustion Institute 2001 Spring Technical Conference*, March, 25–28, The Oakland Marriott City Center, Oakland, CA.

Gentemann, A.M.G., Caton, J.A. (2003). Flow reactor experiments on the selective non-catalytic removal (SNCR) of nitric oxide using a urea-water solution. In: *the 21st German Flame Day Conference Combustion and Furnaces*, University of Cottbus, Germany.

Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A. (1998). Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, **115**, 1 – 27.

Glarborg, P., Hadvig, S. (1991). Development and test of a kinetic model for natural gas combustion. Nordic Gas Technology Centre, Denmark, ISBN 87–89309–44–8.

Glarborg, P., Miller, J.A. (1994). Modeling the thermal DeNOx process in flow reactions surface effects and nitrogen oxide formation. *International Journal of Chemical Kinetics*, **26**, 421 – 436.

Hampartsoumian, E., Folayan, O.O., Nimmo, W., Gibbs, B.M. (2003). Optimisation of NOx reduction in advanced coal reburning systems and the effect of coal type. *Fuel*, **82**, 373 – 384.

Han, X., Wei, X., Schnell, U., Hein, K.R.G. (2003). Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NOx reduction in coal-fired furnaces. *Combustion and Flame*, **132**, 374–386.

Harding, N.S., Adams, B.R. (2000). Biomass as a reburning fuel: a specialized co-firing application. *Biomass and Bioenergy*, **19**, 429 – 445.

Higgins, S.T., Douglas, R.E. (1990). Injection of NH₃ and NH₃-based compounds for the control of nitrous oxides at Homer City. *Sixth International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, PA, pp. 827–836.

Hura, H.S., Breent, B.P. (1993). Chemical kinetic simulation of nitric oxide reduction during natural gas reburning in pulverized coal fired boilers: combustion modeling, cofiring and NOx control. *ASME Fact* **17**, 51–69.

Hurst, B.E. (1983). The non-catalytic de-nitrification process for glass melting furnace. *Glass Technology*, **24**, 97–101.

Irfan, N. (1995). Control of gaseous emissions by flue gas treatment. *Thèse de Doctorat de l'Université de Leeds, UK*.

Itaya, Y., Deguchi, S., Takei, M., Yoshima, M., Matsuda, H., Hasatami M. (1997). NO reduction behavior by urea solution injection in the tubular reactor. *Fourth international conference for technologies and combustion for a clean environment*. Lisbon, Vol. II.

Javed, M.T., Irfran, N., Gibbs, B.M. (2007). Control of combustion – generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of Environmental Management*, **83** (3), 251-289.

Javed, M.T., Nimmo, W., Gibbs, B.M. (2008). Experimental and modeling study of the effect of CO and H₂ on the urea DeNOx process in a 150 kW laboratory reactor. *Chemosphere*, **70**, 1059–1067.

Javed, M.T., Nimmo, W., Mahmood, A., Irfran, N. (2009). Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process. *Journal of Environmental Management*, doi:10.1016/j.jenvman.2009.05.021

Jodal, M., Lauridson, T.L., Dam-Johansen, K. (1992). NOx removal on a coal-fired utility boiler by selective non catalytic reduction. *Environmental progress*, **11**, 296 – 301.

- Jodal, M., Neilsen, C., Hulgaard, T., Dam-Johansen, K.** (1989). A comparative study of NH₃ and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide. *ACHEMASIA*, Beijing, China.
- Jodal, M., Nielsen, C, Hulgaard, T., Dam-Johansen, K.** (1990). Pilot-scale experiments with NH₃ and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide. *23rd Symposium International on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 237–243.
- Jones, D.G., Muzio, L.J., Stocker, E., Nuesch, P.C., Negrea, S., Ofenbau, K.K., Lautenschlager, G., Wachter, E., Rose, G.** (1989). Two-stage DeNO_x process test data for 300 TPD MSW incineration plant. In: *82nd APCA Meeting and Exhibition*, Anaheim, CA, pp. 21–27.
- Karll, B.** (1995). Gas reburning and gas injection in combustion with SNCR in a waste incineration plant. In: Bartok, W., (Ed.), *Proceedings of International Gas Reburn Technology Workshop*, February 7–9, Malmo, Sweden, pp. D109–119.
- Kasuya, F., Glarborg, P., Johnsson, J. E., and Dam-Johansen, K.** (1995). The Thermal DeNO_x Process: Influence of Partial Pressures and Temperature. *Chemical Engineering Science*, **50(9)**, 1455–1466.
- Killen, D., Boyle, J.M., O’Leary, J.H.** (2001). Fuel lean gas reburn and urea SNCR applied to 198MW coal fired boiler. *MEGA Symposium*, August 20, Chicago, IL.
- Kjærgaard, K., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K.** (1996). *26th Symposium International on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 2067.
- Konnov, A.A., Barnes, F., Bromly, J., Zhu, J., Zhang, D.K.** (2005). The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide by ethane at low temperatures. *Combustion and Flame*, **141**, 191–199.
- Kordylewski, W., Zacharczuka, W., Hardya, T., Kaczmarczyk, J.** (2005). The effect of the calcium in lignite on its effectiveness as a reburn fuel. *Fuel*, **84**, 1110 – 1115.
- Le Cong, T.** (2007). Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux : Méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l’hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l’eau. *Thèse Doctorat de l’Université d’Orléans, France*.
- Lee, C.Y., Baek, S.W.** (2007). Effects of Hybrid Reburning/SNCR Strategy on NO_x/CO reduction and Thermal Characteristics in Oxygen-Enriched LPG Flame. *Combustion Science and Technology*, **179**, 1649 – 1666.
- Lee, G.-W., Shon, B.-H., Yoo, J.-G., Jung, J.-H., Oh, K.-J.** (2008). The influence of mixing between NH₃ and NO for a De-NO_x reaction in the SNCR process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, 457–467.
- Lee, J.B., Kim, S.D.** (1996). Kinetics of NO_x reduction by urea solution in a pilot scale reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **30**, 161–167.
- Lee, S., Park, K., Park, J., Kim, B.-H.** (2005). Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame*, **141**, 200 – 203.
- Leikert, K., Rennert, K.D., Schreier, W.** (1986). Test data of multiple staged-mixing burner using fuel staging. *Proceedings of the 8th FRIF member conference*.
- Li, B.W., Wu, K.T., Moyeda, D.K., Payne, R.** (1996). Use of computer models for reburning/cofiring boiler performance evaluations: combustion modeling. *Cofiring and NO_x control ASME, Fact 17*, 87–94.

- Li, S., Xu, T., Zhou, Q., Tan, H., Hui, S., Hu, H.** (2007). Optimization of coal reburning in a 1 MW tangentially fired furnace. *Fuel*, **86**, 1169 – 1175.
- Liesa, F., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R.** (2005). An experimental and computational Fluid Dynamics (CFD) simulation study of reburning under laboratory turbulent mixing conditions. *Energy & Fuels*, **19**, 833 – 841.
- Liesa, F., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R.** (2007a). Influence of reactant mixing in a laminar flow reactor: The case of gas reburning. 1. Experimental study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 3520 – 3527.
- Liesa, F., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R.** (2007b). Influence of reactant mixing in a laminar flow reactor: The case of gas reburning. 2. Modelling study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 3528 – 3537.
- Ljungdahl, B., Larfeldt, J.** (2001). Optimised NH₃ injection in CFB boilers. *Powder Technology*, **120**, 55 – 62.
- Lodder, P., Lefers, J.B.** (1985). Effect of natural gas, C₂H₆ and CO on the homogenous gas phase reduction of NO_x by NH₃. *The chemical Engineering Journal* **30**, 161–167.
- Lu, P., Xu, S.-R., Zhu, X.-M.** (2009). Study on NO heterogeneous reduction with coal in an entrained flow reactor. *Fuel*, **88**, 110 – 115.
- Luan, T., Wang, X., Hao, Y., Cheng, L.** (2009). Control of NO emission during coal reburning. *Applied Energy*, **86**, 1783 – 1787.
- Lucas, D., Brown, N.J.** (1982). Characterisation of the Selective Reduction of NO by NH₃. *Combustion and Flame*, **47**, 219–234.
- Lyon, R.K.** (1975). Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃, US. Patent 3900554, assigned to Exxon Research and Engineering Company, Linden, NJ.
- Lyon, R.K.** (1979). Thermal DeNO_x: How it works. *Hydrocarbon Processing*, **58**, 109–112.
- Lyon, R.K.** (1987). Thermal DeNO_x: controlling NO_x emission by noncatalytic process. *Environmental Science and Technology*, **21** (3), 231–236.
- Lyon, R.K., Benn, D.** (1978). Kinetics of the NO-NH₃-O₂ Reaction. *17th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 601–610.
- Lyon, R.K., Hardy, J.E.** (1986). Discovery and development of thermal DeNO_x process. *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals*, **25** (1), 19–24.
- Lyon, R.K., Longwell, J.P.** (1976). Selective non-catalytic reduction of NO_x by NH₃. *The Proceedings of NO_x Control Technology Seminar*, San Francisco, CA, 237–256.
- Maly, P.M., Zamansky, V.M., Ho, L., Payne, R.** (1999). Alternative fuel reburning. *Fuel*, **78**, 327–334.
- Marschallek, K.** (2006). Analyse de flammes prémélangées méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air: expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote. *Thèse Doctorat de l'Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, France*.
- Miller, J.A., Bowman, C.T.** (1989). Mechanism and modelling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **15**, 287–338.

- Mittlebach, G., Voge, H.** (1986). Application of SNCR Process to Cyclone Firing. In: Special Meeting on NO_x Emission Reduction of the VGB (German Power Industry Association). Krefeld, Germany, 1–17
- Mulholland, J.A., Hall, R.E.** (1985). The effect of fuel nitrogen in reburning application to firetube package boiler. *Symposium on Stationary combustion NO_x control*, Boston.
- Muris, S., Hemberger, R., Wolfrum, P.J.** (1994). An experimental and modelling study of selective non-catalytic reduction of NO by ammonia in presence of hydrocarbon. *25th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*.
- Muzio, L.J., Arand, J.K., Maloney, K.L.** (1978). Non-catalytic NO_x removal with NH₃. Exxon/EPRI Report FP-735, KVB Inc. Tustin CA, p. 62.
- Muzio, L.J., Arand, J.K., Teixeira, D.P.** (1976). Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products. *16th Symposium International on Combustion*. The Combustion Institute, 199–208.
- Muzio, L.J., Teague, M.E., Montgomery, T.A., Samuelson, G.S., Kramlich, J.C., Lyon, R.K.** (1989). Measurement of N₂O from Combustion Sources. *Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control*, EPRI Proceeding GS-6423, 1, pp. 55–72.
- Nam, C.M., Gibbs, B.M.** (2002). Application of the thermal DeNO_x process to diesel engine DeNO_x: An experimental and kinetic modeling study. *Fuel*, **81** (10), 1359–1367
- Nguyen, T.D.B., Lim, Y.-I., Kim, S.-J., Eom, W.-H., Yoo, K.-S.** (2008). Experiment and Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulation of Urea-Based Selective Noncatalytic Reduction (SNCR) in a Pilot-Scale Flow Reactor. *Energy & Fuels*, **22** (6), 3864 – 3876.
- Nimmo, W., Patsias, A.A., Hampartsumian, E., Gibbs, B.M., Fairweather, M., Williams, P.T.** (2004). Calcium magnesium acetate and urea advanced reburning for NO control with simultaneous CO₂ reduction. *Fuel*, **83**, 1143 – 1150.
- Nimmo, W., Singh, S., Gibbs, B.M., Williams, P.T.** (2008). The evaluation of waste tyre pulverized fuel for NO_x reduction by reburning. *Fuel*, **87**, 2893 – 2900.
- Noda, S., Harano, A., Hashimoto, M., Sadakata, M.** (2000). Development of selective non-catalytic reduction by ammonia in the presence of phenol. *Combustion and Flame*, **122**, 439 – 450.
- Nylander, J.H., Mansour, M.N., Douglas, R.B.** (1989). Demonstration of an automated urea injection system at Encina unit 2. *EPA/EPRI Joint Symposium on Stationary Combustion NO_x Control*, San Francisco, pp. 35–56.
- Park, Y., Caton, J.A.** (2003). The use of urea for selective non-catalytic removal (SNCR) of nitric oxides: laboratory experiments. In: *Proceedings of the 2003 Joint Meeting of the U. S. Sections of the Combustion Institute*, Spring Technical Meeting, Chicago, IL, 16-19 March 2003.
- Patry, M., Engel, G.** (1950). Formation of HCN by the action of nitric oxide on methane at atmospheric pressure, 1. General conditions of formation. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **231**, 1302–1304.
- Patsias, A.A., Nimmo, W., Gibbs, B.M., Williams, P.T.** (2005). Calcium-based sorbents for simultaneous NO_x/SO_x reduction in a down-fired furnace. *Fuel*, **84**, 1864 – 1873.

Robin, M.A.I., Price, H.J., Squires, R.T. (1991). Tailoring NH₃ based SNCR for installation on power plants boilers. *Joint EPA/EPRI Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, Springfield, VA, Section 5A, pp. 99–118.

Rota, R., Antos, D., Zanoelo, E.F., Carrà, S. (2001). Experimental study and kinetic modeling of nitric oxide reduction with ammonia. *Combustion Science and Technology*, **163**, 25 – 47.

Rota, R., Antos, D., Zanoelo, E.F., Morbidelli, M. (2002). Experimental and modelling analysis of the NOxOUT process. *Chemical Engineering Science*, **57**, 27–38.

Rota, R., Zanoelo, E.F. (2003). Influence of oxygenated additives on the NOxOUT process efficiency. *Fuel*, **82**, 765 – 777.

Rota, R., Zanoelo, E.F., Antos, D., Morbidelli, M., Carrà, S. (2000). Analysis of the thermal DeNOx process at high partial pressure of reactants. *Chemical Engineering Science*, **55**, 1041 – 1051.

Schmidt, C.C., Bowman, C.T. (2001). Flow reactor study of the effect of pressure on the thermal DeNOx process. *Combustion and Flame*, **127**, 1958 – 1970.

Singh, S., Nimmo, W., Gibbs, B.M., Williams, P.T. (2009). Waste tyre rubber as a secondary fuel for power plants. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2009.02.026

Skreiberg, O., Kilpinen, P., Glarborg, P. (2004). Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, **136**, 501–518

Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, Jr. W.C., Lissianski, V.V., Qin, Z. (1999). Mechanism Gas Research Institute 3.0. <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>

Sorriau, O., Delvinquier, V., Czernicki, M., Pietrzyk, S. (2001). Réduction des oxydes d'azote (NOx) par le reburning au gaz naturel sur un four de 4 MWth. *NOxCONF 2001. Conférence internationale*, Paris, France.

Sowa, W.A., Dill, J.W., Pohl, J.H., Yang, S.C. (1992). Thermal DeNOx: process definition and enhancement. *Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute*, Corvallis, OR, 1–26.

Stallings, J. (2000). Cardinal 1 Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) Demonstration Test Program. Report No. 00000000001000154, EPRI, Palo, Alto, CA.

Stephen, R.T. (2006). Thermodynamics: Concepts and Application. *Cambridge University Press*.

Su, S., Xiang, J., Sun, L., Hu, S., Zhang, Z., Zhu, J. (2009). Application of gaseous fuel reburning for controlling nitric oxide emissions in boilers. *Fuel Processing Technology*, **90**, 396 – 402.

Su, S., Xiang, J., Sun, L., Zhang, Z., Sun, X., Zheng, C. (2007). Numerical simulation of nitric oxide destruction by gaseous fuel reburning in a single-burner furnace. *Proceedings of the Combustion Institute*, **31** (2), 2795 – 2803.

Syverud, T., Thomassen, A., Gautestad, T. (1994). Utilization of chipped car tyres for reducing NOx emissions in a precalciner kiln. *World Cement*, **25**, 39–43.

Takahashi, Y., Sakai, M., Kunimoto, T., Ohme, S., Haneda, H., Kawamura, T., Kaneko, S. (1983). *Proceedings of the 1982 Joint Symposium on Stationary NOx Control*, EPRI Report No. CS-3182,1.

- Teixeira, D.P., Muzio, L.J.** (1991). Widening the urea temperature window. *Joint EPA/EPRI Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, Springfield, VA, Section 6A, pp. 23–41.
- Thorne, L.R., Branch, M.C., Chandler, D.W., Kee, R.J., Miller, J.A.** (1986). Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low pressure flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, **21**, 965–977.
- Vilas, E., Skifter, U., Anker, D.J., Christian, L., Jörg, M., Peter, G.** (2004). Experimental and Modeling Study of Biomass Reburning. *Energy & Fuels*, **18**, 1442 – 1450.
- Wang et col.** (2005). Experiment and mechanism investigation on advanced reburning for NOx reduction: influence of CO and temperature. *J Zhejiang Univ SCI 2005* **6B(3)**:187-194.
- Wendt, J.O.L.** (1995). Mechanism governing the formation and destruction of NO and other nitrogenous species in low NO coal combustion systems. *Combustion Science and Technology*, **108**, 323–344.
- Wendt, J.O.L., Sternling, C.V., Matovich, M.A.** (1972). Reduction of sulphur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection. *Proceedings of the Combustion Institute*, **14**, 897–904.
- Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K.** (1989). The influence of additives on selective non-catalytic reduction of nitric oxide with NH₃. *ACHEMASIA, Beijing*.
- Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K.** (1990). Widening the temperature range of the thermal DeNOx process. An experimental investigation. *23th symposium International on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 297 – 303.
- Yang, W., Zhou, J., Zhou, Z., Lu, Z., Wang, Z., Liu, J., Cen, K.** (2008). Characteristics of sodium compounds on NO reduction at high temperature in NOx control technologies. *Fuel Processing Technology*, **89, 12**, 1317-1323.
- Zamansky V.M., Lissianski V.V., Maly P.M., Ho L., Rusli D., Gardiner W.C.** (1999). Reactions of Sodium Species in the Promoted SNCR Process. *Combustion and Flame*, **117**, 821-831.
- Zandaryaa, S., Gavasci, R.** (2001). Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction. *Chemosphere*, **42**, 491 – 497.
- Zandaryaa, S., Gavasci, R., Lombardi, F., Fiore, A.** (2001). Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction. *Chemosphere*, **42**, 491 – 497.
- Zarnescu, V., Pisupati, S. V.** (2001). The Effect of Mixing Model and Mixing Characteristics on NOx Reduction during Reburning. *Energy & Fuels*, **15**, 363 – 371.
- Zarnitz, R., Pisupati, S.V.** (2007). Evaluation of the use of coal volatiles as reburning fuel for NOx reduction. *Fuel*, **86**, 554 – 559.
- Zhi-lin, F., Jun, Z., Chang-dong, S., Xiao-feng, L., Yi-quian, X.** (2006). Experimental study of NO reduction through Reburning of Biogas. *Energy & Fuels*, **20**, 579 – 582.
- Zhi-min, L., Ji-dong, L.** (2009). Influence of O₂ concentration on NO reduction and N₂O formation in thermal DeNOx process. *Combustion and Flame*, **156**, 1303 – 1315.

Chapitre 3

Dispositif et Méthodes
expérimentales

Chapitre 3

DISPOSITIF ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude paramétrique des procédés de réduction des NO_x . Ce dispositif est constitué d'un brûleur à pression atmosphérique permettant de générer des fumées de compositions et caractéristiques connues, ainsi que d'un réacteur de type piston pour l'étude des procédés de réduction. Les caractéristiques de cette zone réactionnelle permettent d'étudier la Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC) et la Recombustion des NO_x en injectant l'agent de RSNC ou le combustible de Recombustion directement dans les fumées. En utilisant une sonde de prélèvement, il est possible d'échantillonner les fumées afin de les analyser par couplage d'une cellule gaz à un spectromètre IRTF ou à l'aide d'analyseurs de gaz industriels (IR Non-Dispersif). Un dispositif constitué de deux thermocouples permet également de mesurer la température des gaz circulant dans le réacteur. Ce dispositif expérimental a été développé par *Schelb (2000)*, *Schöbel (2000)* et *Schöbel et col. (2001)* au DLR de Stuttgart. Son utilisation a été validée par le DLR notamment dans le cas d'études sur la dégradation thermique du benzène. Ce dispositif a ensuite été mis en place au laboratoire PC2A et les premiers tests de Recombustion du monoxyde d'azote ont été réalisés dans le cadre de la Thèse de Doctorat de *Katarzyna Marschallek (2006)*.

Dans ce chapitre, nous présentons également des résultats de modélisation des écoulements gazeux dans le réacteur en mode non réactif et obtenus à l'aide du code de calcul FLUENT v6.3 (*Fluent Inc., 2006a, 2006b*). Ce travail a pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des caractéristiques d'écoulement au sein du réacteur ainsi que de l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'homogénéité du mélange gazeux généré par l'injection d'un agent réducteur dans les fumées.

1 DESCRIPTIF DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1.1 Généralités

L'objectif d'un tel dispositif expérimental est de disposer d'un réacteur à l'échelle du laboratoire permettant de travailler dans des conditions de fonctionnement les plus proches possible de celles rencontrées sur sites industriels. Le dispositif doit également être conçu pour permettre l'étude de l'influence des paramètres de fonctionnement sur les procédés de réduction des NOx. Le système utilisé dans le cadre de ce travail comporte trois parties principales : le réacteur proprement dit, une baie d'alimentation en gaz et un système d'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption Infra Rouge à Transformée de Fourier ou par analyseurs IRND.

La partie réacteur est constituée de deux zones distinctes (*Figure 3.1* et *Figure 3.2*) :

- Un brûleur à flamme plate de type Mc Kenna utilisé pour stabiliser à pression atmosphérique des flammes méthane / air afin de générer des fumées de composition connue.
- Un réacteur tube de type piston, situé au-dessus du brûleur qui permet d'étudier les procédés Recombustion et de RSNC. Ce réacteur dispose des équipements suivants :
 - Un système d'injection des agents de réduction,
 - Treize accès pour le prélèvement d'échantillons gazeux ou la mesure de la température des fumées,
 - Cinq corps chauffants électriques indépendants,
 - Quarante sondes pour le contrôle des températures,
 - Une sonde de prélèvement des gaz connectée au système d'analyse par spectroscopie d'absorption IRTF,
 - Un dispositif constitué de deux thermocouples pour la mesure de la température des gaz.

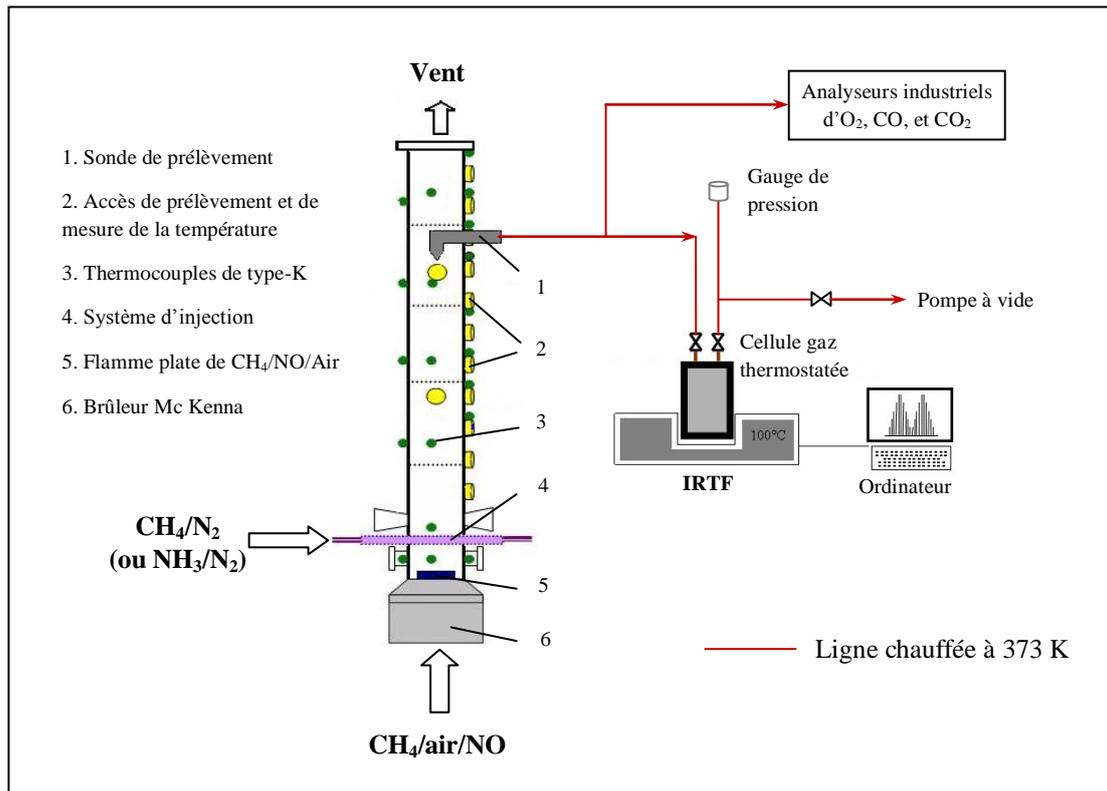


Figure 3.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

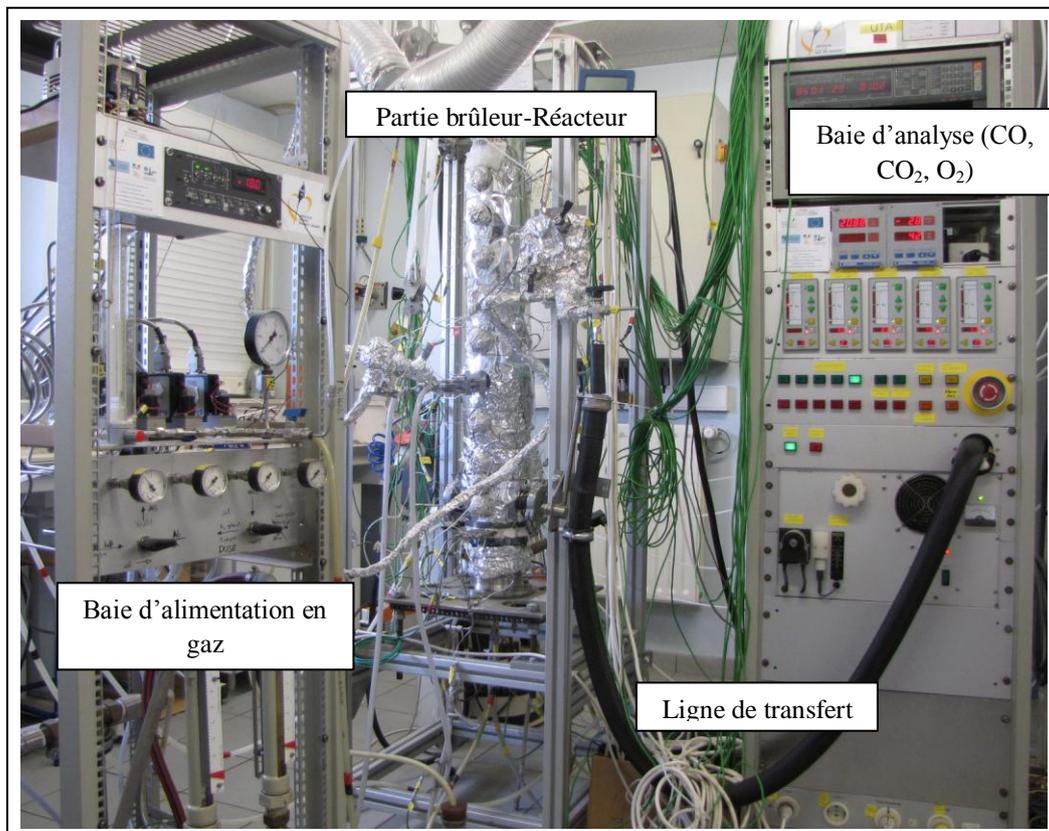


Figure 3.2 : Photographie du dispositif expérimental.

Une baie d'alimentation en gaz constituée de débitmètres massiques permet de gérer l'alimentation du brûleur ($\text{CH}_4/\text{Air}/\text{NO}$) ainsi que de l'injecteur ($\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{additif}$). Le système d'analyse comprend en ligne une baie équipée d'analyseurs infrarouges pour les espèces CO , CO_2 , O_2 et une cellule de prélèvement couplée à un Spectromètre d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour les espèces NO , CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 et les additifs .

1.1.1 L'alimentation en gaz

Le prémélange CH_4/Air permettant d'alimenter le brûleur est obtenu à l'aide de régulateurs de débits massiques (MKS 1259CC) situés sur la baie d'alimentation de gaz. Ces régulateurs de débit sont étalonnés au moyen d'un compteur à gaz de référence calibré (Drycals[®] DC-Lite, Bios International Corporation) ou par une méthode de détente dans un volume étalon. Des régulateurs de débit de monoxyde d'azote NO , d'azote moléculaire N_2 , d'ammoniac NH_3 et de méthane CH_4 sont également utilisés pour l'injection des agents réducteurs lors de l'étude des procédés de dénitrification. Le principe des techniques de calibrage des régulateurs de débit est abordé en détail dans l'*Annexe A*.

1.1.2 Le brûleur à flamme plate

Le mélange gazeux est ensuite dirigé vers un brûleur atmosphérique de type Mc Kenna. Le brûleur est constitué d'un tube cylindrique en inox, surmonté d'un poreux de 6 cm de diamètre. Le brûleur est thermostaté à 348 K par un circuit d'eau permettant notamment de stabiliser la flamme toujours dans les mêmes conditions. L'allumage de flamme se fait au niveau du brûleur en introduisant une spirale chauffée par effet Joule.

Un détecteur (UV - visible) positionné à proximité du brûleur et relié à la baie d'analyse permet de contrôler la présence de la flamme. En cas d'extinction de la flamme, le dispositif coupe automatiquement l'alimentation en combustible (CH_4) grâce à une électrovanne.

Le brûleur à flamme plate utilisé dans notre étude pour reproduire le foyer primaire permet de stabiliser des flammes dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- La flamme laminaire mono – dimensionnelle, à pression atmosphérique.

- La richesse en combustible de la flamme peut varier à des valeurs proches de 1.
- La température des gaz brûlés peut être comprise entre 1200 K et 1700 K.

La quantité de NO générée naturellement par ce type de flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ est insuffisante pour notre étude. Une quantité précise de NO de l'ordre de 1400 ppm est donc volontairement ajoutée au mélange initial afin de fixer et de contrôler la concentration en NO dans les fumées avant la phase de traitement.

1.1.3 Le système d'injection

L'étude des procédés de Recombustion et de RSNC nécessite un système permettant l'injection de l'agent réducteur dans les fumées. L'injecteur utilisé est positionné 10 cm au-dessus de la surface du brûleur. Cet injecteur, développé par le DLR de Stuttgart, assure une bonne homogénéité du mélange fumées / agent réducteur, ainsi qu'une perturbation minimisée de l'écoulement des gaz (*Schöbel et col., 2001*). Le système d'injection est constitué de quatre tubes parallèles de 3,2 mm de diamètre externe qui sont refroidis par une circulation d'eau régulée en température (**Figures 3.3** et **3.4**). Les quatre tubes présentent une vingtaine d'orifices d'injection de 170 μm de diamètre et espacés de 2 mm sur chacun de leurs deux côtés. Le système d'injection mis en place répond aux exigences suivantes :

- la géométrie du système d'injection est telle que l'écoulement est faiblement perturbé ;
- le mélange généré est homogène ;
- le processus de mélange est plus rapide que les réactions impliquées dans les procédés de réduction étudiés ;
- aucun effet catalytique significatif à l'interface injecteur / gaz n'a été mis en évidence ;
- la tenue de l'injecteur vis-à-vis des contraintes thermiques, mécaniques et chimiques est bonne.

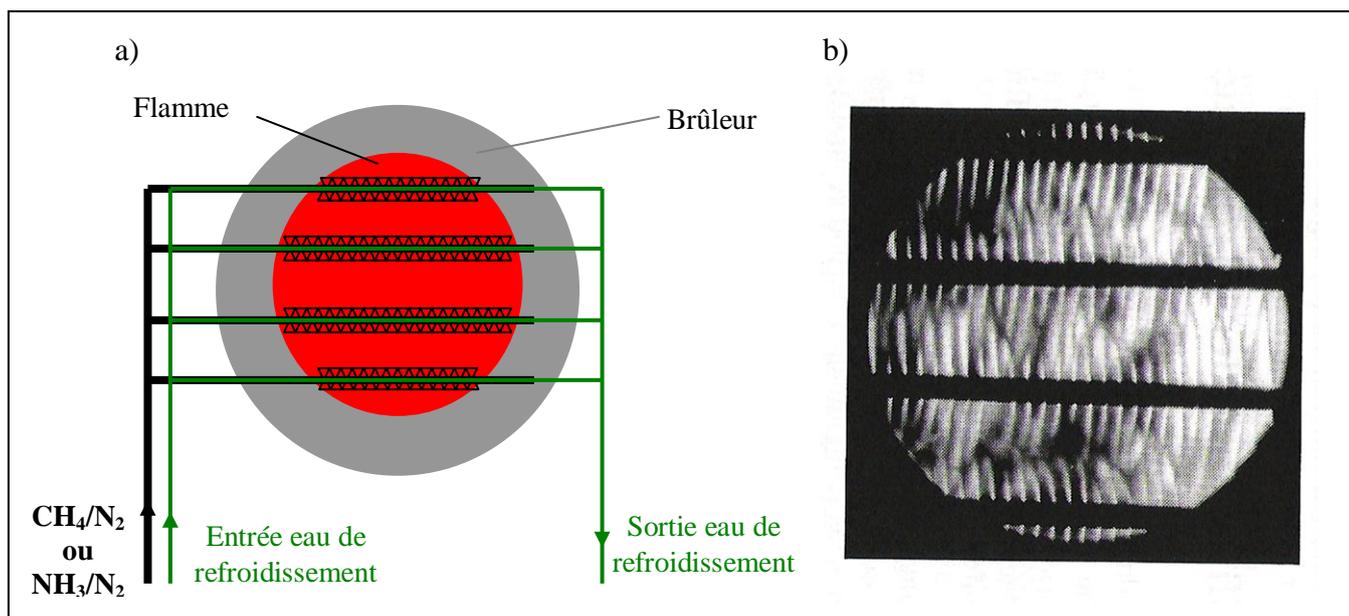


Figure 3.3: a) Représentation schématique du système d'injection équipé avec une circulation d'eau qui est développé par Schöbel et col. (2001). b) Test d'homogénéité par visualisation de l'injection de propane.

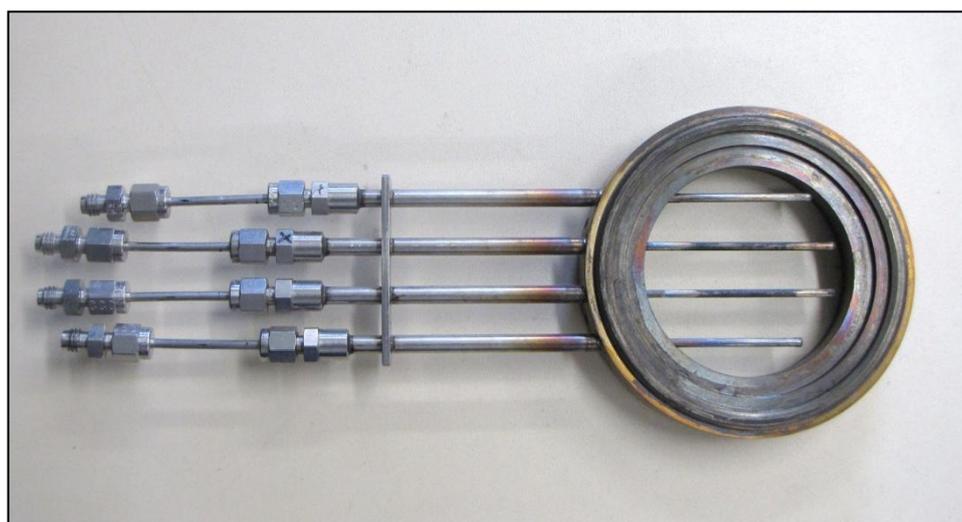


Figure 3.4: Photographie du système d'injection des agents réducteurs en absence du système de circulation d'eau.

1.1.4 Le réacteur

Le réacteur (*Figure 3.5*), placé au dessus du brûleur, est constitué d'un tube en inox de 110 cm de longueur et de 8 cm de diamètre interne. Cinq corps chauffants indépendants entourent le tube et permettent de réguler la température des fumées. Pour une question de tenue thermique des matériaux, la température maximale du réacteur à ne pas dépasser est

fixée à 1200 K. Le dispositif est équipé d'un système permettant de contrôler les phénomènes de dilatations longitudinales dus aux températures élevées lors d'un cycle de chauffe. Un système de contre poids de 15 kg permet ainsi au réacteur de conserver son axe initial.

Le réacteur étant régulé en température, 40 sondes de type K sont soudés à sa surface externe pour contrôler ce paramètre important. Les températures sont visualisées et contrôlées en temps réel au moyen d'un ordinateur.

Le réacteur est également équipé de treize accès destinés à l'introduction de la sonde de prélèvement pour l'analyse d'échantillons gazeux, ainsi que d'un double thermocouple permettant la mesure de la température des gaz. La paroi externe du réacteur est calorifugée à l'aide de laine de verre et d'un film d'aluminium afin de minimiser les pertes de chaleur.

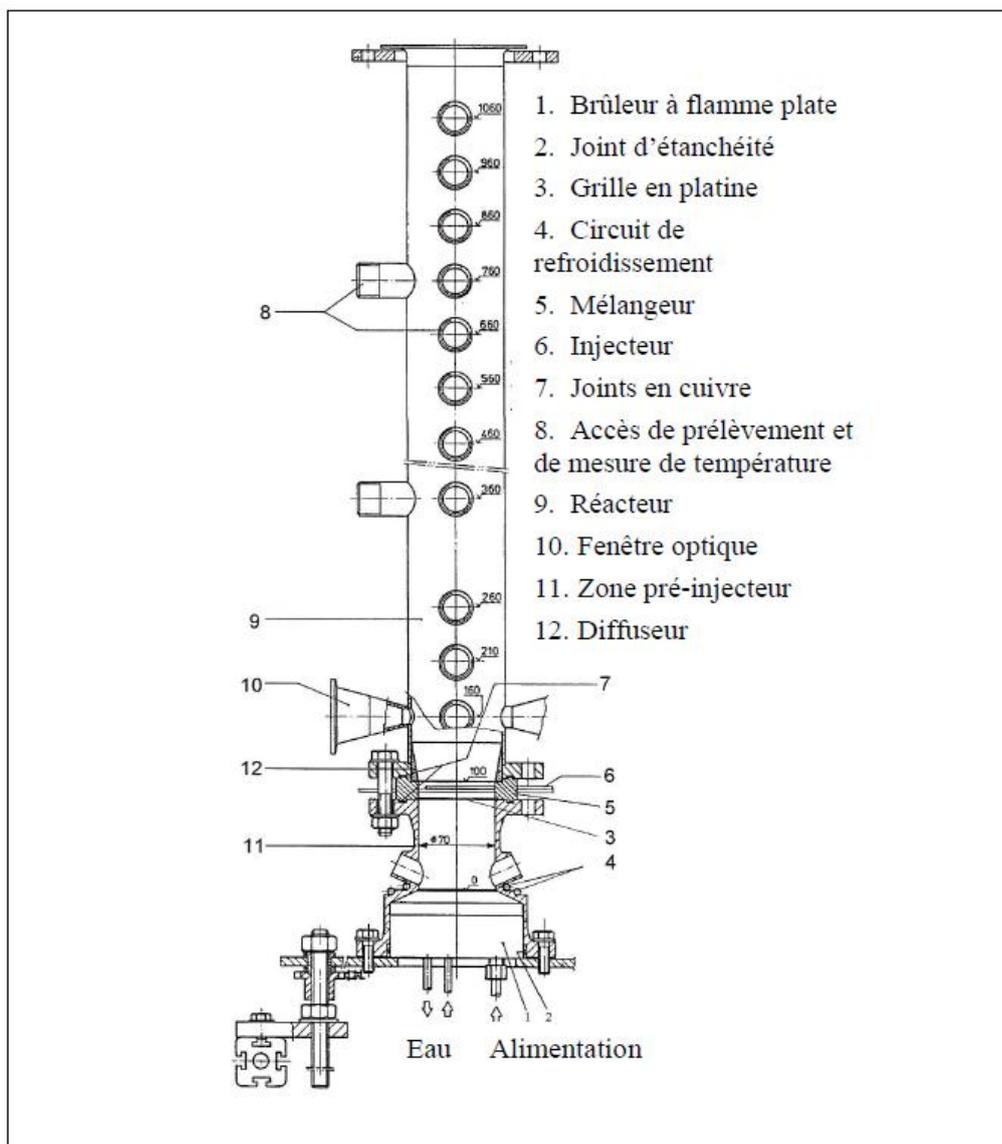


Figure 3.5 : Représentation schématique du brûleur et du réacteur.

Grâce aux treize accès disposés le long du réacteur, il est possible d'effectuer des prélèvements d'échantillons gazeux et donc de suivre l'évolution de la concentration des espèces clés telles que NO, NH₃, CH₄, CO, CO₂, etc. Chacun des accès correspond à une hauteur différente par rapport à la surface de brûleur, et donc, dans des conditions stationnaires, à un temps de passage moyen différent. Ainsi l'évolution de la concentration des espèces est suivie en fonction du temps de passage. Il en est de même pour la mesure de la température des fumées.

1.1.5 La sonde de prélèvement pour l'analyse des fumées

La sonde de prélèvement (**Figure 3.6**) est introduite horizontalement dans le réacteur au moyen de l'un des treize accès disponibles. L'orifice de prélèvement d'un diamètre de 2 mm est orienté vers le bas et fait face à l'écoulement des gaz. Pour une meilleure tenue thermique, elle est refroidie par un circuit d'eau thermostatée à la température de 348 K. Les gaz prélevés par la sonde peuvent être ensuite analysés soit par spectroscopie d'absorption IRTF, soit au moyen d'analyseurs infrarouge Non-Dispersif de CO, CO₂ (BYNOS 100) et soit par analyseur de O₂ (ROSEMOUND OXYNOS 100).

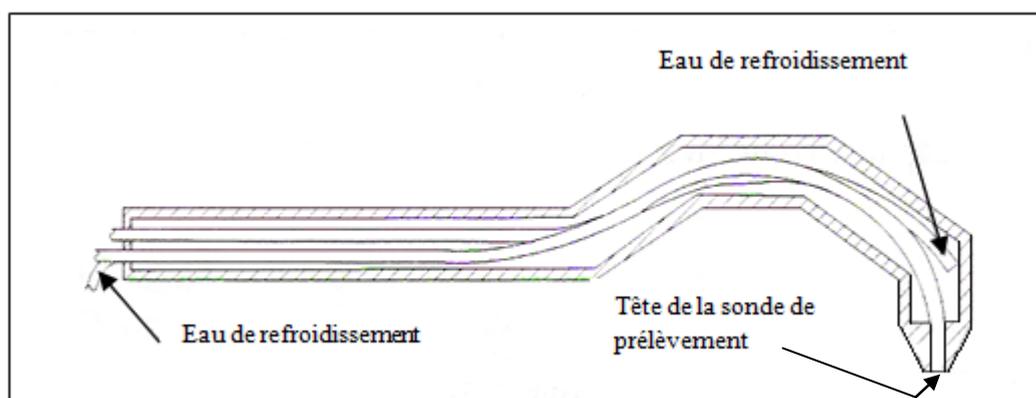


Figure 3.6 : Schéma de la sonde de prélèvement (Schöbel et col., 2001).

La sonde de prélèvement est solidaire d'un système de connexion fileté pouvant facilement s'adapter aux différents accès du réacteur (**Figure 3.7**). Elle possède une mobilité radiale ajustable dans un plan perpendiculaire à l'axe du réacteur.

La ligne de transfert qui permet le transport de l'échantillon gazeux vers les systèmes d'analyse est chauffée à 373 K. La seconde extrémité de cette ligne de transfert peut être connectée soit aux analyseurs ROSEMOUND, soit à la cellule gaz couplée à l'IRTF.

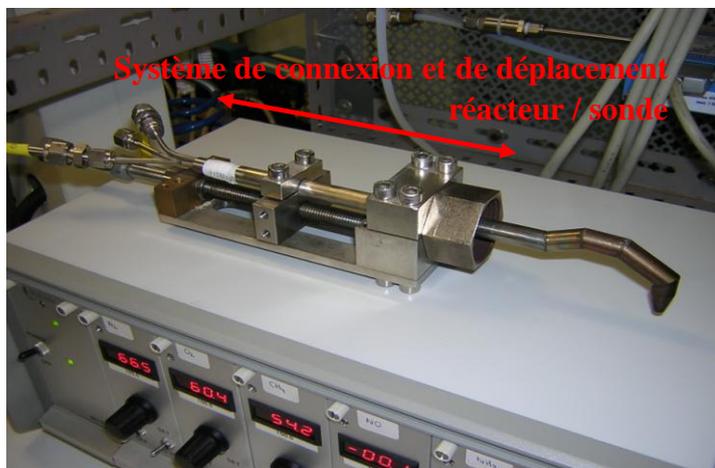


Figure 3.7 : Photographie de la sonde de prélèvement et de son système de connexion.

1.1.6 La mesure de la température des fumées

Un système de mesure de température peut être introduit au niveau de chacun des 13 accès pour contrôler la température des fumées. Il est composé de deux thermocouples Pt / Pt-10% Rh de tailles différentes (**Figure 3.8**). Le petit thermocouple est constitué de fils de diamètre $d = 100 \mu\text{m}$ (T_d), alors que le plus gros est constitué de fils de diamètre $D = 500 \mu\text{m}$ (T_D). Les fourches de ces deux thermocouples font face à l'écoulement des fumées. Une céramique protège chacun des deux thermocouples et assure la jonction sur le support d'introduction.

Lorsque la température de fumées est particulièrement élevée ($T > 1273 \text{ K}$), sa mesure au moyen d'un thermocouple peut être faussée du fait des pertes de chaleur par radiation se produisant au niveau de la jonction thermocouple. Ainsi, la mesure de la température des fumées à l'aide de deux thermocouples de dimensions différentes, permet, si besoin est, de corriger les mesures des pertes par radiation. Par bilan thermique, les températures T_d et T_D mesurées par chacun des deux thermocouples permettent d'accéder à la température réelle des gaz (T) au moyen de la relation suivante :

$$T = T_d + \frac{T_d - T_D}{\sqrt{\frac{D}{d}} \times \frac{T_D^4 - T_w^4}{T_d^4 - T_w^4} - 1} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Avec :

T : Température réelle des gaz ;

T_d : Température mesurée avec le thermocouple de petit diamètre ($d = 0,1 \text{ mm}$) ;

T_D : Température mesurée avec le thermocouple de grand diamètre ($D = 0,5 \text{ mm}$) ;

T_w : Température de la paroi du réacteur.

Les paramètres d et D sont respectivement les diamètres de soudure du petit et du gros thermocouple. Le terme $\sqrt{\frac{D}{d}}$ correspond à un paramètre géométrique difficile à estimer car dépendant du diamètre des deux soudures thermocouple. Il est donc nécessaire de déterminer précisément la valeur du terme $\sqrt{\frac{D}{d}}$ en utilisant une méthode de référence.

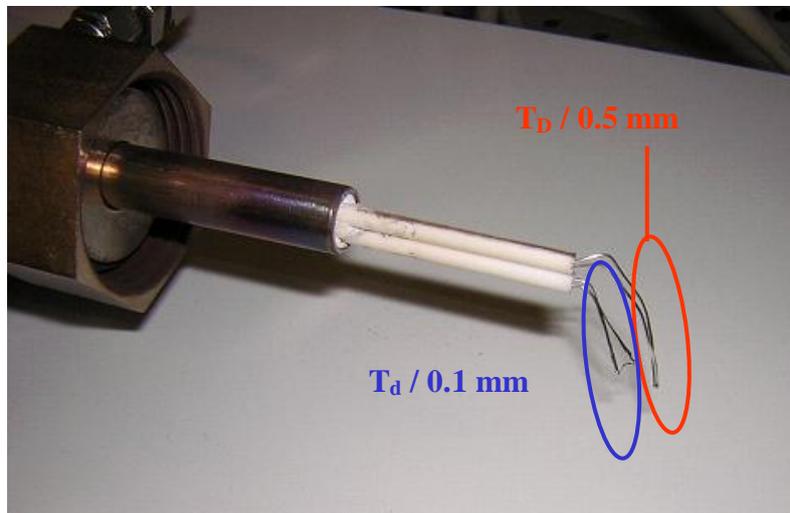


Figure 3.8 : Photographie des deux thermocouples disposés sur leur support.

Le terme $\sqrt{\frac{D}{d}}$ a été déterminé en comparant la température de fumées mesurée au moyen de ces deux thermocouples avec celle mesurée par spectroscopie CARS (Coherent Anti – Stokes Raman Spectroscopy) dans dix sept flammes de référence (**Figure 3.9**)

présentant une large gamme de température de gaz brûlés. Les caractéristiques des flammes de référence sont les suivantes :

- flammes 1 à 9 : flammes H₂/O₂/N₂ de richesse et de dilution différentes ;
- flammes 10 à 17 : flammes CH₄/O₂/N₂ de richesse et de dilution différentes.

Cette phase de calibrage a été réalisée au DLR de Stuttgart (Schelb, 2000). La comparaison des différentes mesures a permis d'estimer la valeur de $\sqrt{\frac{D}{d}}$ à 2,7. La **Figure 3.9** présente les mesures de températures des dix sept flammes de référence obtenues par CARS et par thermocouple. Les symboles correspondent à :

- T_{CARS} : température mesurée par CARS ;
- ▼ T_d : température mesurée par le thermocouple de petit diamètre ;
- ▲ T_D : température mesurée par le thermocouple de grand diamètre ;
- ◇ T : température corrigée obtenue avec la relation (Eq. 3.1) et en prenant $\sqrt{\frac{D}{d}}=2,7$.

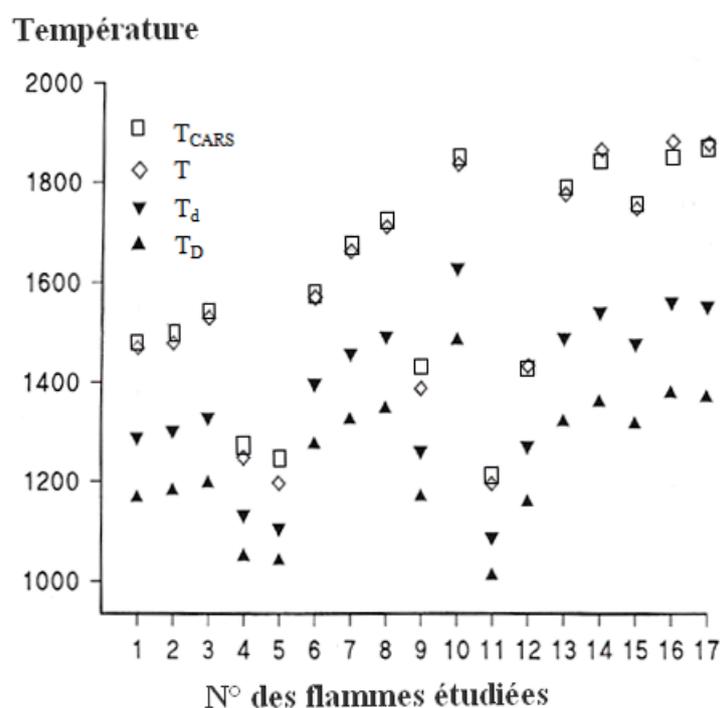


Figure 3.9 : Comparaison des températures expérimentales mesurées par thermocouples et CARS (Schelb, 2001).

On peut noter que plus la température de la flamme est élevée, plus la différence entre les températures T_D et T_d est importante. Cette évolution logique est liée aux pertes par radiation qui peuvent être corrigées à l'aide de la relation (Eq. 3.1). D'autre part, l'accord très satisfaisant obtenu entre les mesures CARS (\square) et les valeurs T (\diamond) permet de valider d'une part l'approche expérimentale utilisée, et d'autre part la valeur du terme correctif $\sqrt{\frac{D}{d}}$.

1.1.7 Le système d'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption IRTF

Le dispositif de prélèvement est équipé d'une ligne de transfert permettant d'effectuer des analyses de gaz par Spectroscopie d'Absorption *InfraRouge à Transformée de Fourier* (IRTF). Cette technique permet, à partir des spectres obtenus et après une phase d'étalonnage de déterminer la fraction molaire des espèces clés impliquées dans les procédés de réduction des NO_x , telles que CH_4 , NO , CO , CO_2 (pour le mode Recombustion), et NH_3 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (pour le mode RSNC). Le principe de la méthode est décrit plus en détails dans la partie suivante.

2 ANALYSE DES ESPECES CHIMIQUES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

2.1 Quelques rappels du principe général de la méthode

La spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière analysée. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Dans l'infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations issues de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration de l'un par rapport à l'autre. Si ces atomes sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à une fréquence identique. Lorsqu'une telle liaison n'est pas symétrique et est irradiée par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, une interaction avec le dipôle électrique se produit.

La faible énergie des rayonnements infrarouges ne permet de mettre en jeu que les niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Il n'y aura donc pas de modification de l'énergie électronique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Il est donc possible de réaliser une analyse qualitative d'un mélange gazeux en utilisant cette technique. Un dosage quantitatif des espèces chimiques présentes dans l'échantillon gazeux peut également être réalisé, le plus souvent à l'aide de mélanges étalons. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (nombres d'onde) auxquelles le matériau absorbe, ainsi que les intensités d'absorption. La **Figure 3.10** présente le schéma d'un spectromètre d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier.

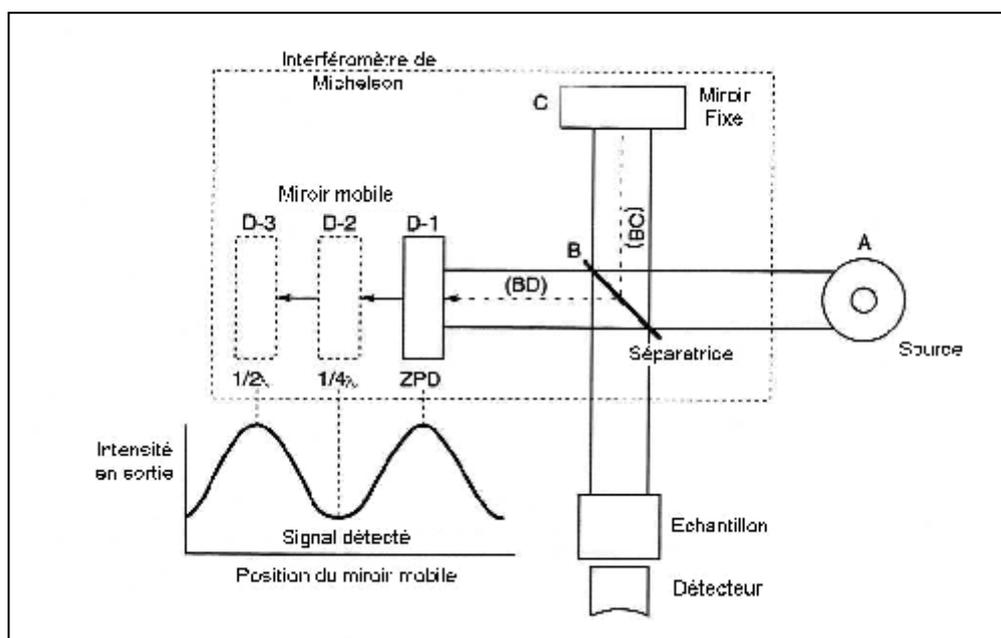


Figure 3.10 : Schéma d'un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (*Biophy Research, 2009*).

Le faisceau infrarouge provenant de la source (A) est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste traverse la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi

par les deux miroirs vers l'échantillon, où les phénomènes d'absorption se produisent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'évolution de l'intensité du signal résultant en fonction du déplacement δ du miroir mobile porte le nom d'**interférogramme**. Un interférogramme typique d'une source continue lors d'un déplacement du miroir de $-\delta/2$ à $+\delta/2$ est présenté sur la **Figure 3.11**.

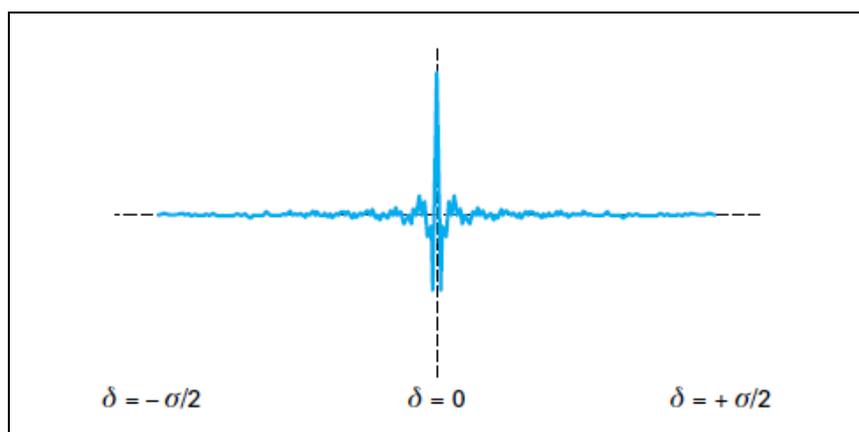


Figure 3.11 : Exemple d'interférogramme (Dalibart et Servant, 2006).

L'interférogramme est ensuite converti en un spectre d'absorption infrarouge par une opération mathématique appelée *Transformée de Fourier*. En plus du spectre caractéristique de l'échantillon gazeux analysé, la spectroscopie d'absorption IRTF permet d'accéder à l'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon à la longueur d'onde λ ou à la fréquence ν ($\nu = c/\lambda$).

Le principe de la mesure quantitative d'une espèce grâce à cette technique est basé sur la loi de **Beer - Lambert** reliant l'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon à sa concentration molaire (C) :

$$A(\lambda) = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Dans cette relation, (l) correspond à l'épaisseur (en cm) de la solution traversée et (ϵ_{λ}) correspond au coefficient d'absorption molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de l'échantillon à la longueur d'onde de travail λ . L'absorbance $A(\lambda)$ peut aussi être définie à partir de la mesure de l'intensité initiale $I_0(\lambda)$ du rayonnement à la longueur d'onde λ , et de la mesure de l'intensité $I(\lambda)$ de ce même rayonnement en sortie d'échantillon à la longueur d'onde λ :

$$A(\lambda) = \text{Log} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

L'intensité initiale $I_0(\lambda)$ du rayonnement à la longueur d'onde λ est obtenue en faisant l'acquisition du bruit de fond ou « *background* » lorsque la cellule est sous vide (**Figure 3.12**). L'intensité $I(\lambda)$ est obtenue en présence des gaz à analyser dans la cellule. Le spectre correspondant au background et à l'échantillon sont mesurés successivement. La **stabilité** est une caractéristique essentielle d'un interféromètre. Ce facteur de stabilité concerne évidemment la source infrarouge, le détecteur, mais également la composition de l'atmosphère (vapeur d'eau et teneur en gaz carbonique) dans laquelle se trouve l'appareillage. Pour minimiser ce problème, le spectromètre est purgé avec de l'azote gazeux sec (*Dalibart et Servant, 2006*).

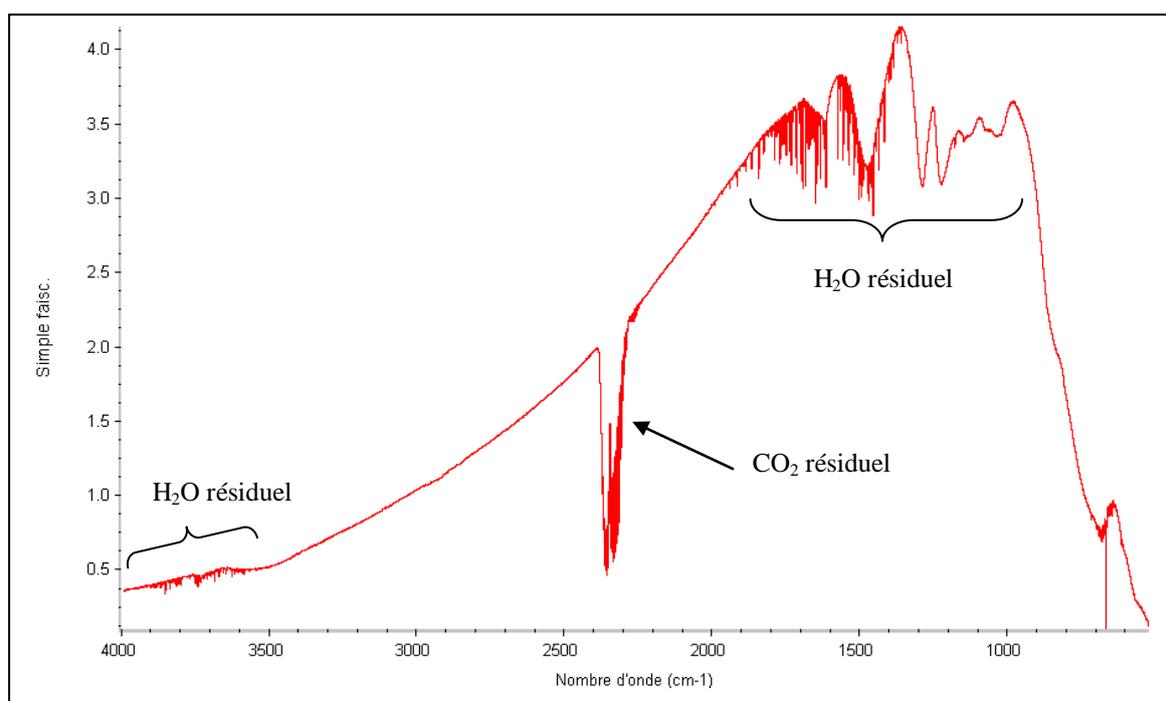


Figure 3.12 : Spectre caractéristique de la source infrarouge en présence de la cellule gaz vide (*background* ou bruit de fond) et sans purge à l'azote sec.

2.2 Principe d'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption IRTF

Le dispositif expérimental (**Figure 3.1**) utilisé pour l'analyse des gaz par Spectroscopie d'Absorption Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTf) a été mis au point dans le cadre d'une Thèse précédente (*Marschallek, 2006*). Les effluents gazeux à analyser sont prélevés au sein du milieu réactionnel au moyen de la sonde de prélèvement décrite précédemment. Une pompe à vide VARIAN Tri ScrollTM permet de purger la cellule gaz et de

maintenir une dépression dans l'ensemble du réseau afin d'assurer le prélèvement. L'échantillon est ensuite acheminé dans la cellule gaz (THERMO NICOLET) chauffée à 373 K et couplée au spectromètre IRTF. Le circuit est également thermostaté à 373 K afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau présente dans l'échantillon gazeux. Les espèces chimiques sont analysées lors de leur passage dans la cellule. Cette dernière est équipée de fenêtres optiques en ZnSe et se caractérise par un volume interne de 2 litres. La géométrie de la cellule gaz d'un trajet optique de 10 m ce qui assure à la méthode un seuil de détection bas (inférieure au ppm). Une jauge de pression capacitive est installée sur le dispositif pour mesurer la pression qui règne dans la cellule. La pression souhaitée est ajustée par l'intermédiaire de deux vannes progressives. Une pression de 100 Torr dans la cellule s'avère suffisante pour analyser NO dans une gamme de concentration jusqu'à 3000 ppm.

Les échantillons gazeux analysés contiennent une grande quantité de vapeur d'eau : la fraction volumique est proche de 20%. La présence de vapeur d'eau induit certaines difficultés dans l'analyse qualitative et quantitative des espèces du fait de l'interaction spectrale entre la vapeur d'eau et des espèces chimiques telles que NO et CH₄, par exemple. De plus, dans notre configuration, nous n'avons pas souhaité effectuer les analyses IRTF sur des échantillons secs comme cela peut se faire habituellement. En effet, piéger la vapeur d'eau avant l'analyse peut conduire à différents problèmes :

- La condensation de vapeur d'eau avant la phase d'analyse peut conduire au piégeage d'autres espèces solubles dans l'eau comme NH₃, CH₃OH, ou C₂H₅OH ;
- L'installation d'un piège pour la vapeur d'eau modifie également le débit total alimentant la cellule gaz. La prise en compte de cet aspect peut induire des erreurs significatives sur la mesure quantitative des espèces chimiques analysées.

2.3 Optimisation des paramètres d'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF

2.3.1 Sélection des zones spectrales de chacune des espèces analysées

Chaque espèce chimique accessible par IRTF, se caractérise par un spectre d'absorption qui lui est propre. Cette spécificité permet de définir une zone spectrale exempte d'interférence pour chacune des espèces mesurées. Les *Figures 3.13* et *3.14* présentent, à titre d'exemple, les spectres d'absorption infrarouge du monoxyde d'azote et du méthane.

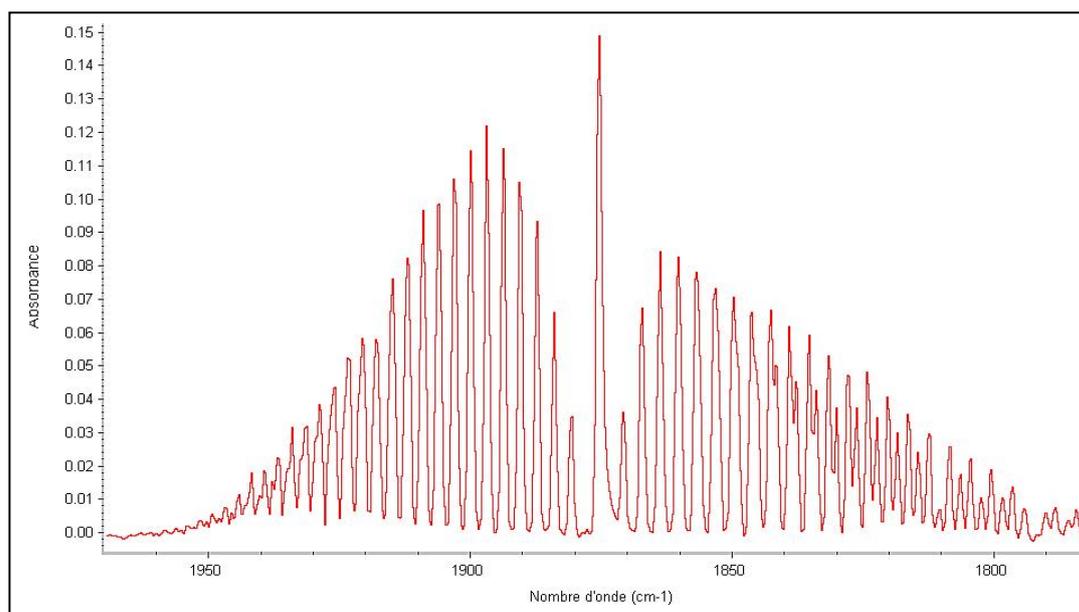


Figure 3.13 : Spectre d'absorption IR du monoxyde d'azote entre 1780 cm^{-1} et 1960 cm^{-1} .

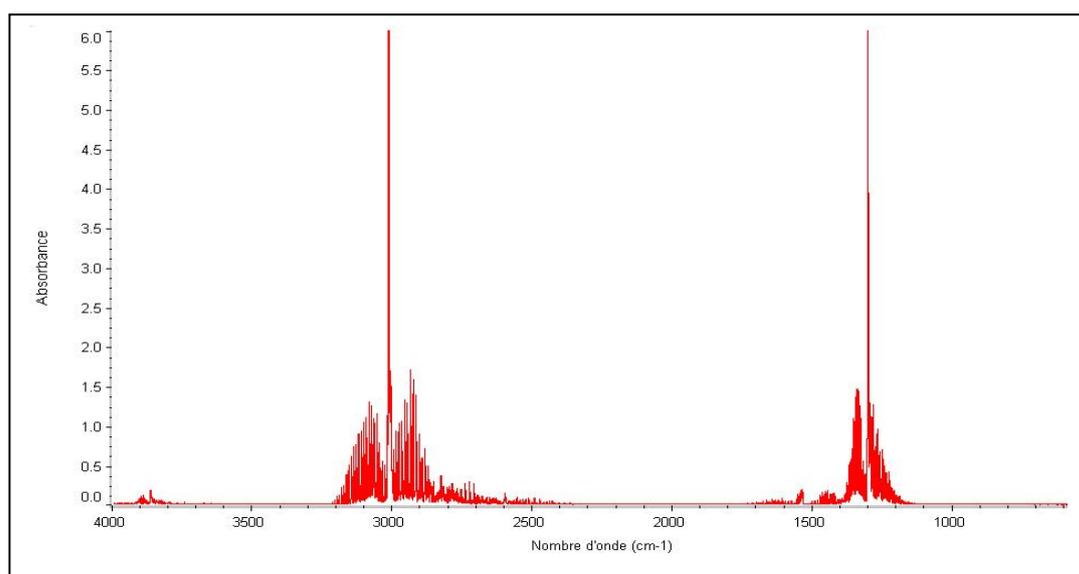


Figure 3.14 : Spectre d'absorption IR du méthane entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Les spectres d'absorption du monoxyde de carbone et d'un mélange étalon (7% CO – 7% CO₂) dilué dans l'air atmosphérique sont présentés sur les **Figures 3.15** et **3.16**.

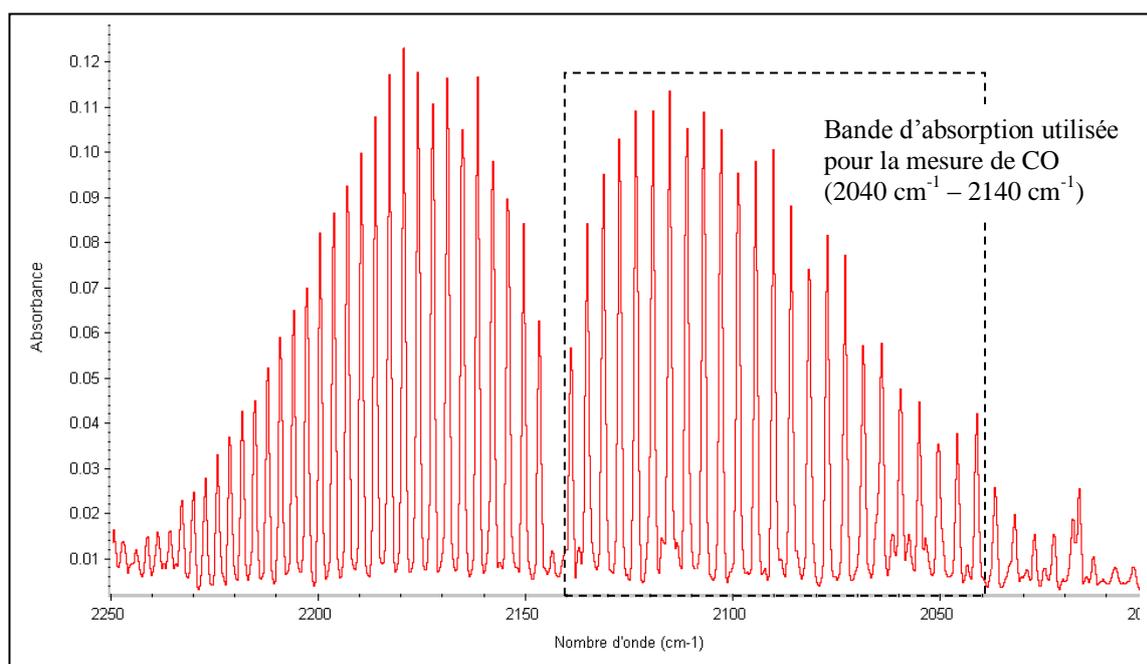


Figure 3.15 : Spectre d'absorption IR du monoxyde de carbone entre 2000 cm^{-1} et 2250 cm^{-1} , avec sa bande d'absorption utilisée pour la quantification ($2040\text{ cm}^{-1} - 2140\text{ cm}^{-1}$).

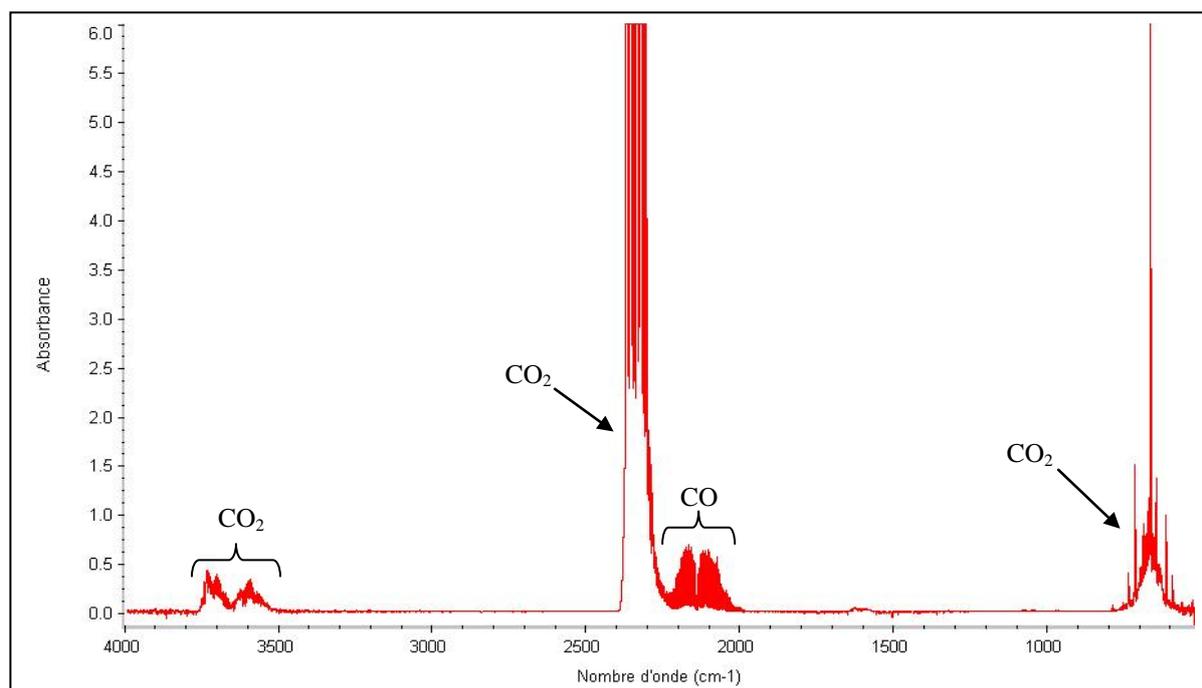


Figure 3.16 : Spectre d'absorption IR d'un mélange 7%CO – 7%CO₂ –86%N₂ entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Les **Figures 3.17, 3.18, 3.19, 3.20** et **3.21** présentent respectivement, les zones spectrales représentatives de l'ammoniac, du méthanol, de l'éthanol, de l'éthylène et de l'éthane.

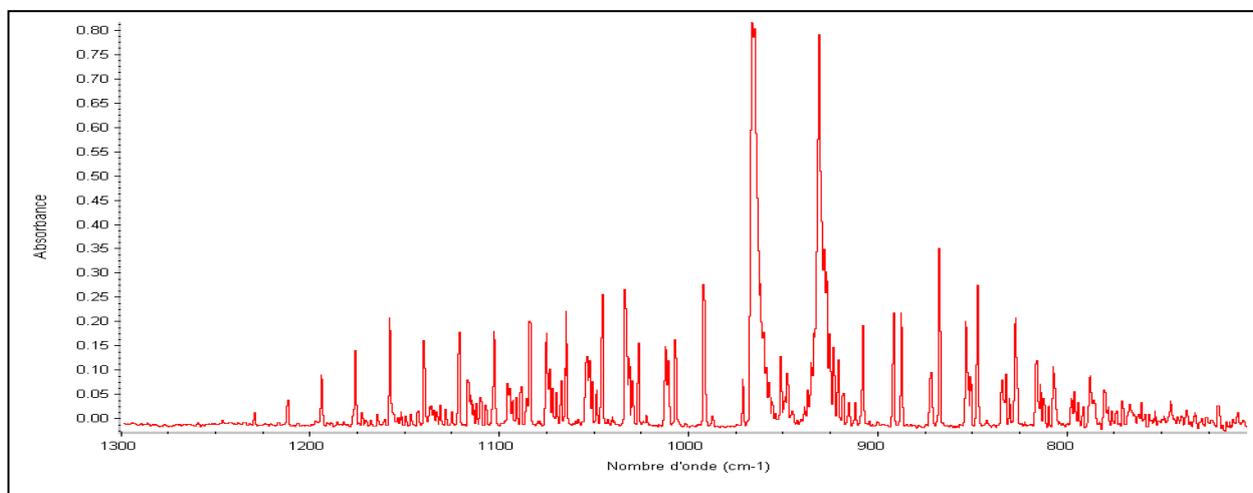


Figure 3.17 : Spectre d'absorption IR de l'ammoniac entre 700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} .

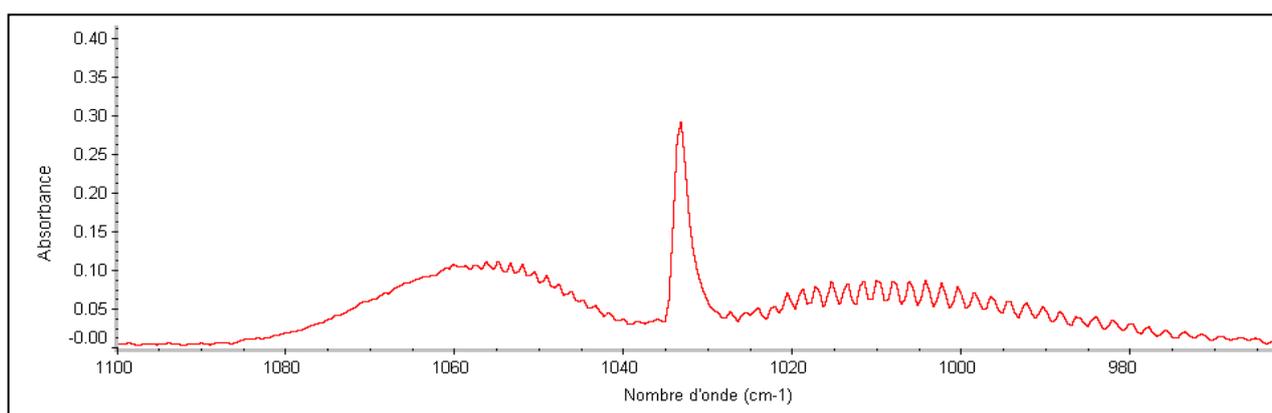


Figure 3.18 : Spectre d'absorption IR du méthanol entre 960 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} .

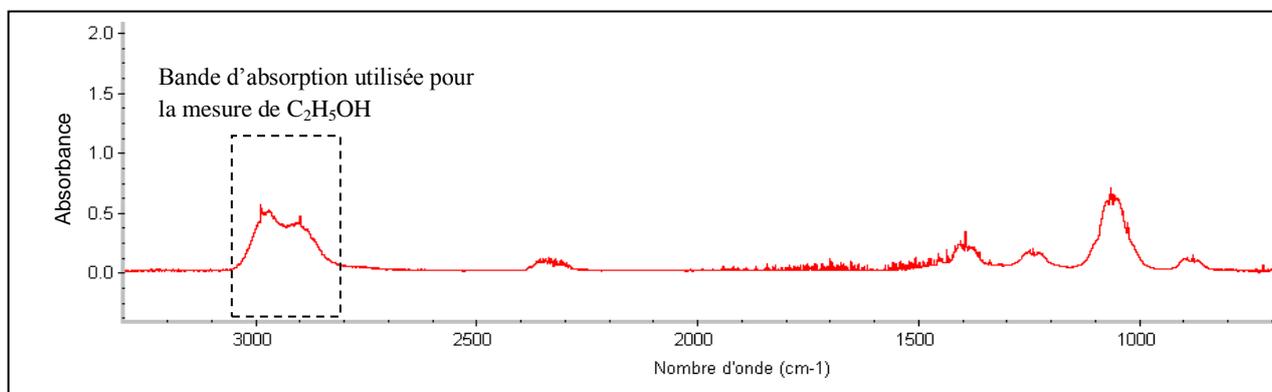


Figure 3.19 : Spectre d'absorption IR de l'éthanol entre 700 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} , avec sa bande d'absorption utilisée pour la quantification ($2800\text{ cm}^{-1} - 3055\text{ cm}^{-1}$)

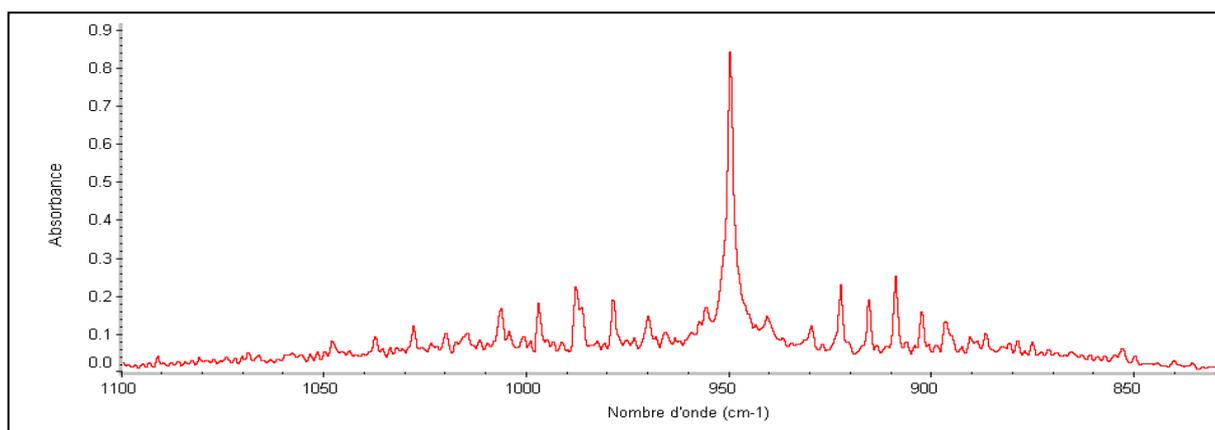


Figure 3.20 : Spectre d'absorption IR de l'éthylène entre 830 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} .

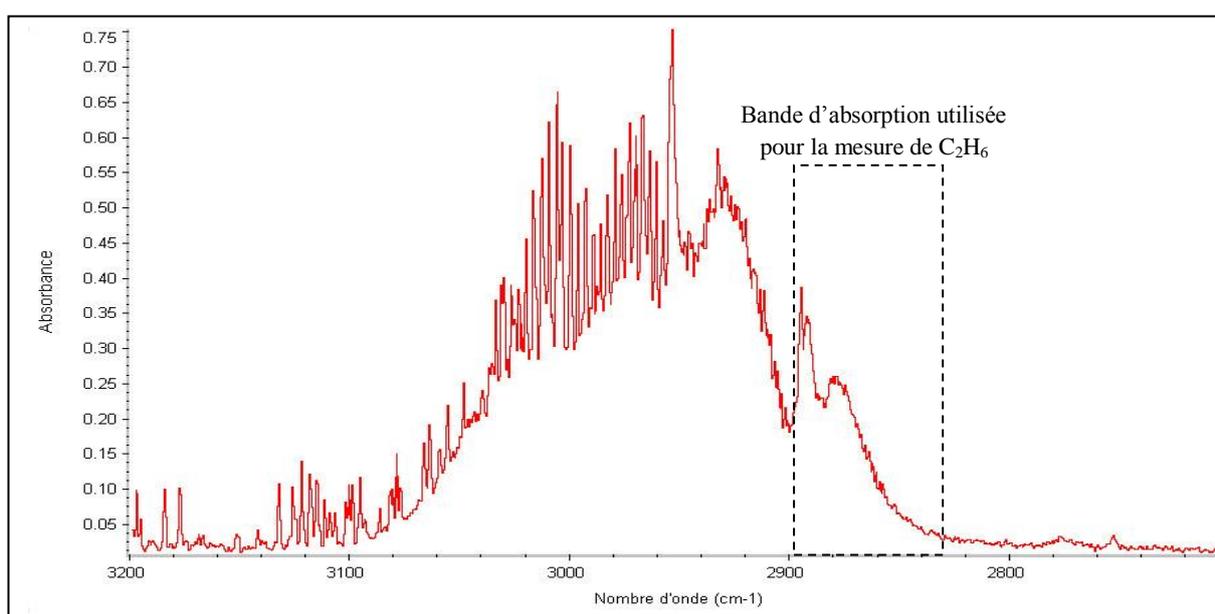


Figure 3.21 : Spectre d'absorption IR de C_2H_6 entre 2700 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} , avec la bande d'absorption utilisée pour la mesure quantitative du C_2H_6 ($2833\text{ cm}^{-1} - 2900\text{ cm}^{-1}$).

Cependant lors de l'analyse d'un mélange gazeux complexe, on peut se trouver en présence de plusieurs espèces chimiques dont les spectres infrarouges interfèrent. Ces interférences compliquent les mesures qualitatives et quantitatives des composés chimiques concernés. Il est donc nécessaire de définir précisément pour chaque espèce la zone spectrale libre d'interférences, qui va être utilisée pour sa quantification. La **Figure 3.22** présente un exemple de spectre d'absorption infrarouge de fumées obtenues en configuration RSNC par l'ammoniac avec addition d'éthanol dans le mélange réducteur.

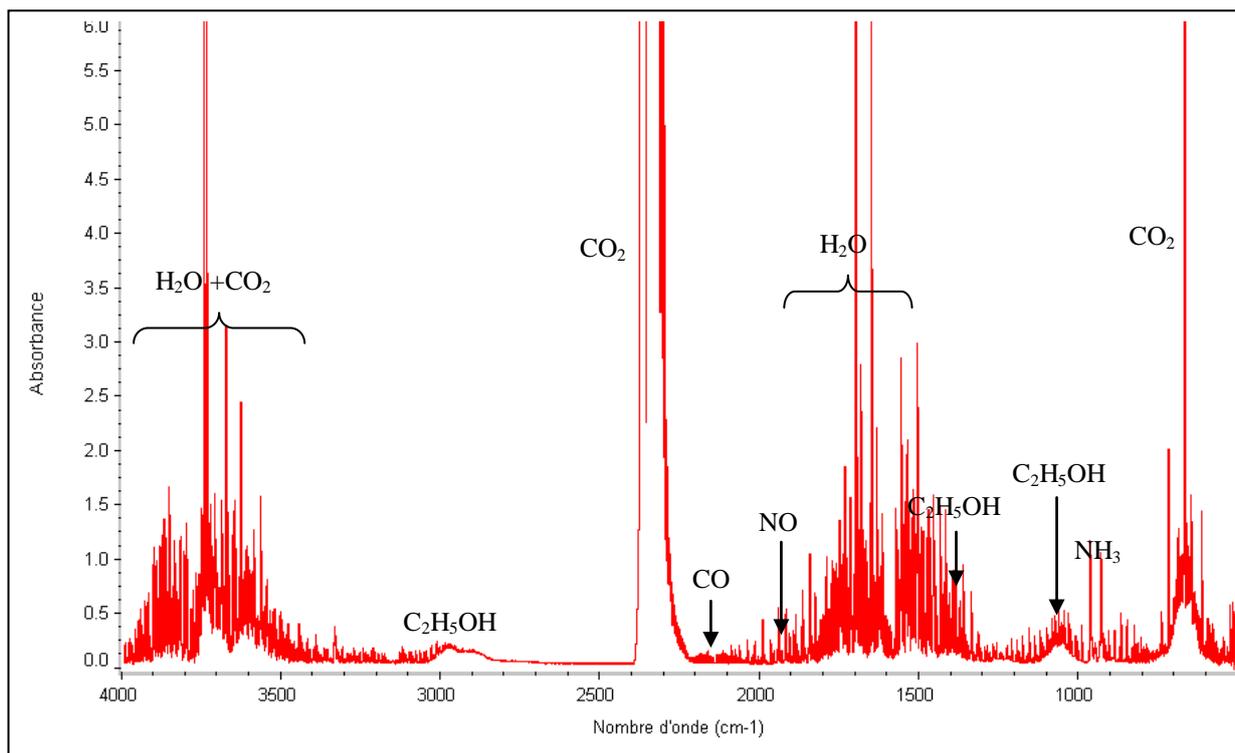


Figure 3.22 : Exemple de spectre d'absorption IR d'un échantillon de fumées en mode RSNC par l'ammoniac avec utilisation d'éthanol comme additif. (Pression de la cellule : 100 Torr).

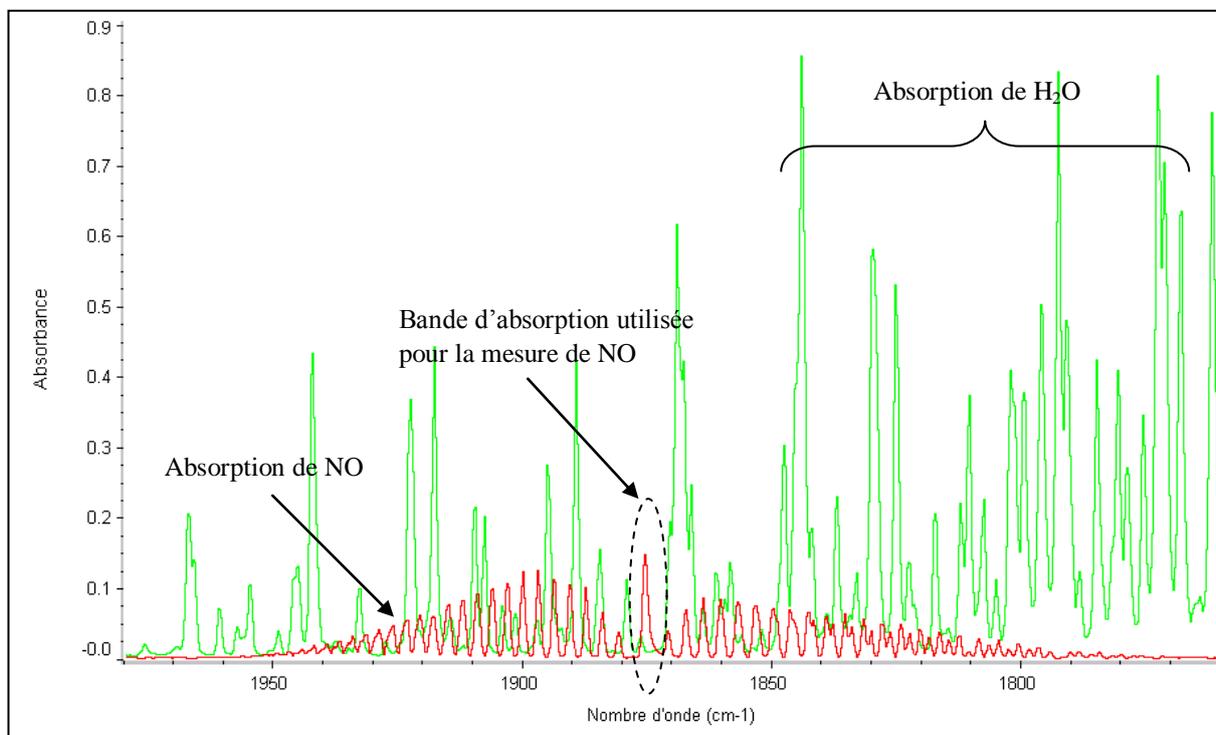


Figure 3.23: Interférences entre NO et H₂O entre 1750 cm⁻¹ et 1980 cm⁻¹, et visualisation de la bande d'absorption utilisée pour la mesure de NO (1877,4 cm⁻¹ – 1872,0 cm⁻¹).

La **Figure 3.23** présente les interférences spectrales entre NO et H₂O dans le domaine 1750 cm⁻¹ - 1980 cm⁻¹. La zone spectrale (1877,4 – 1872,0 cm⁻¹) sélectionnée pour la mesure de NO afin de s'affranchir de ces interférences est également présentée.

La **Figure 3.24** présente les interférences entre NH₃ (agent réducteur pour le mode RSNC) et CH₃OH (utilisé comme additif) dans la zone spectrale comprise entre 800 cm⁻¹ et 1240 cm⁻¹. Pour limiter les interférences entre ces deux espèces chimiques, la bande à utiliser pour la mesure de NH₃ est celle comprise entre 900 cm⁻¹ et 940 cm⁻¹.

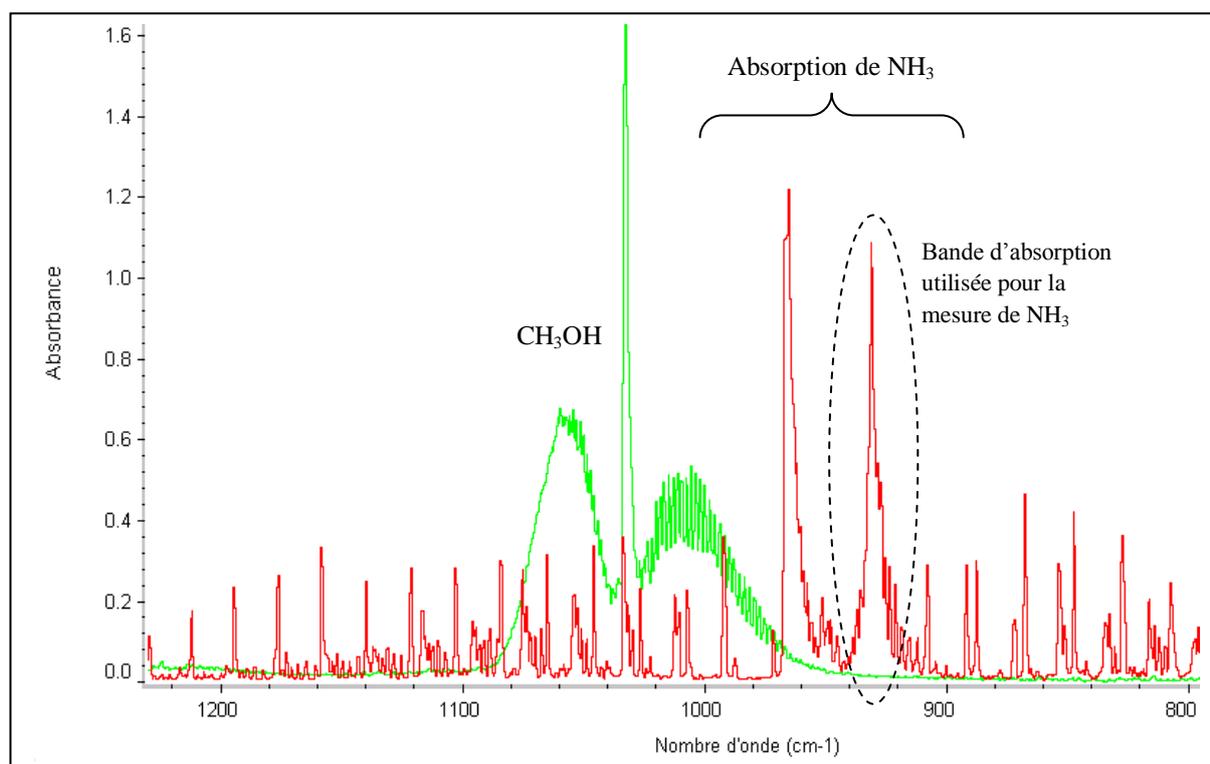


Figure 3.24 : Interférences spectrales entre CH₃OH et NH₃ entre 800 cm⁻¹ et 1240 cm⁻¹.

La **Figure 3.25** présente les interférences entre NH₃ et CH₃OH dans la zone spectrale comprise entre 970 cm⁻¹ et 1090 cm⁻¹. Les différents spectres correspondent à l'absorption d'un mélange étalon à 0,2% de CH₃OH (courbe en bleu), d'un mélange étalon à 0,7% de NH₃ (courbe en vert), ainsi que celle d'un échantillon de fumées prélevé en mode SNCR par NH₃ avec addition de CH₃OH (courbe en rouge). Cette superposition de spectres représentatifs, permet de définir la fenêtre spectrale optimale pour la mesure de CH₃OH (995 cm⁻¹ – 1005 cm⁻¹).

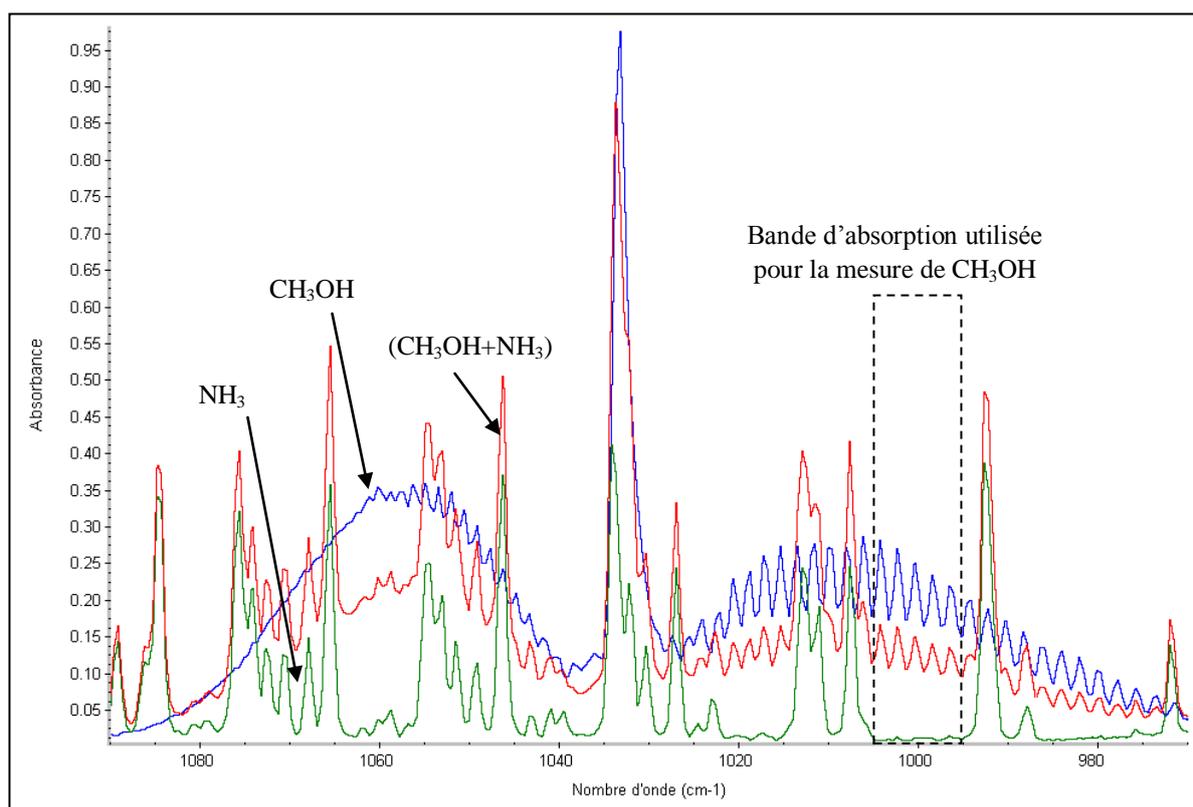


Figure 3.25 : Interférences spectrales entre NH_3 et CH_3OH entre 970 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} .

La **Figure 3.26** présente quant à elle les interférences spectrales entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 et C_2H_4 entre 730 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} . On remarque que l'ensemble du spectre d'absorption de C_2H_4 interfère avec celui de NH_3 sauf la petite zone spectrale comprise entre 942 cm^{-1} et 957 cm^{-1} . Pour cette raison nous avons choisi la bande d'absorption ($942\text{ cm}^{-1} - 957\text{ cm}^{-1}$) pour la mesure quantitative de C_2H_4 . La **Figure 3.26** montre également que le spectre de l'éthanol interfère avec celui de C_2H_4 et de NH_3 entre 730 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} . Donc, pour quantifier $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nous avons choisi une zone spectrale où l'éthanol n'interfère pas avec les autres composés présents dans l'échantillon gazeux. Cette zone est située entre 2800 cm^{-1} et 3055 cm^{-1} (**Figure 3.19**).

La **Figure 3.27** montre que le spectre de l'acétylène interfère avec celui de CO_2 et NH_3 entre 600 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Donc, pour quantifier C_2H_2 , nous avons choisi une bande spectrale où C_2H_2 n'interfère pas avec les autres composés : la zone de mesure de C_2H_2 est située entre 727 cm^{-1} et 735 cm^{-1} .

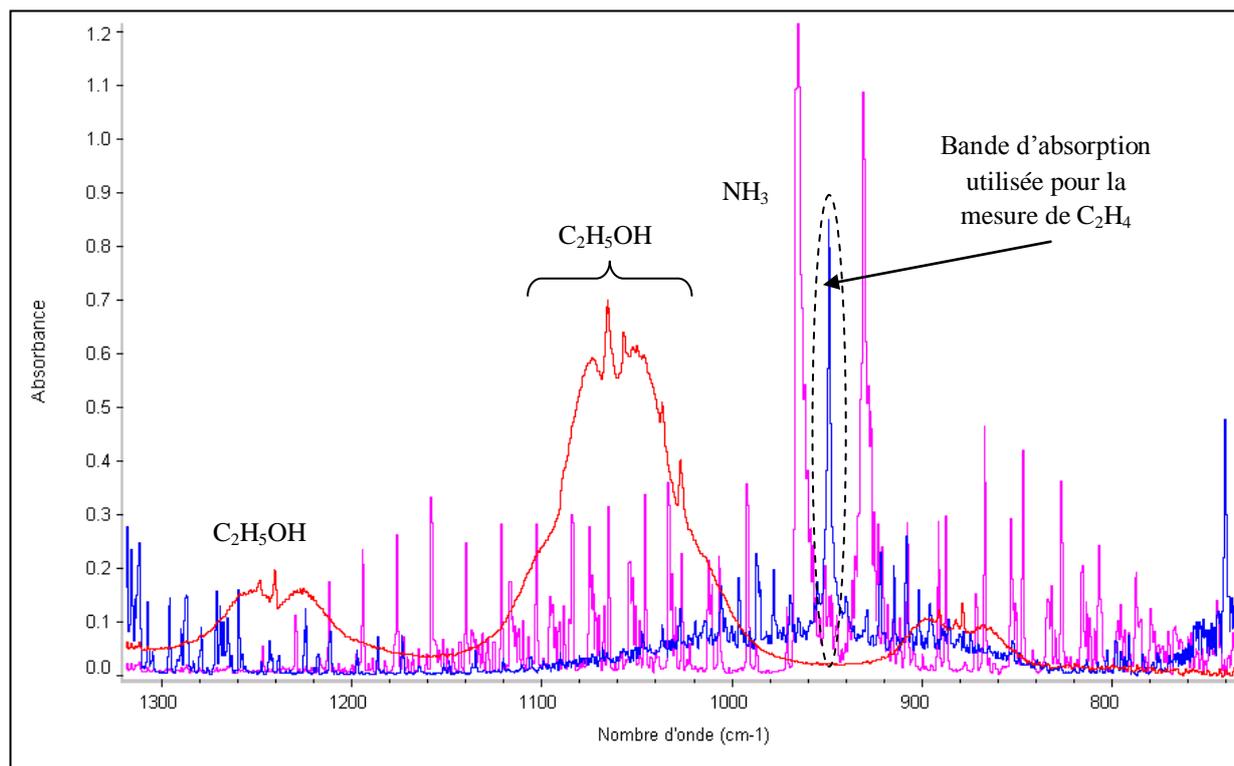


Figure 3.26 : Interférences spectrales entre C_2H_5OH , NH_3 , et C_2H_4 entre 730cm^{-1} et 1320cm^{-1}

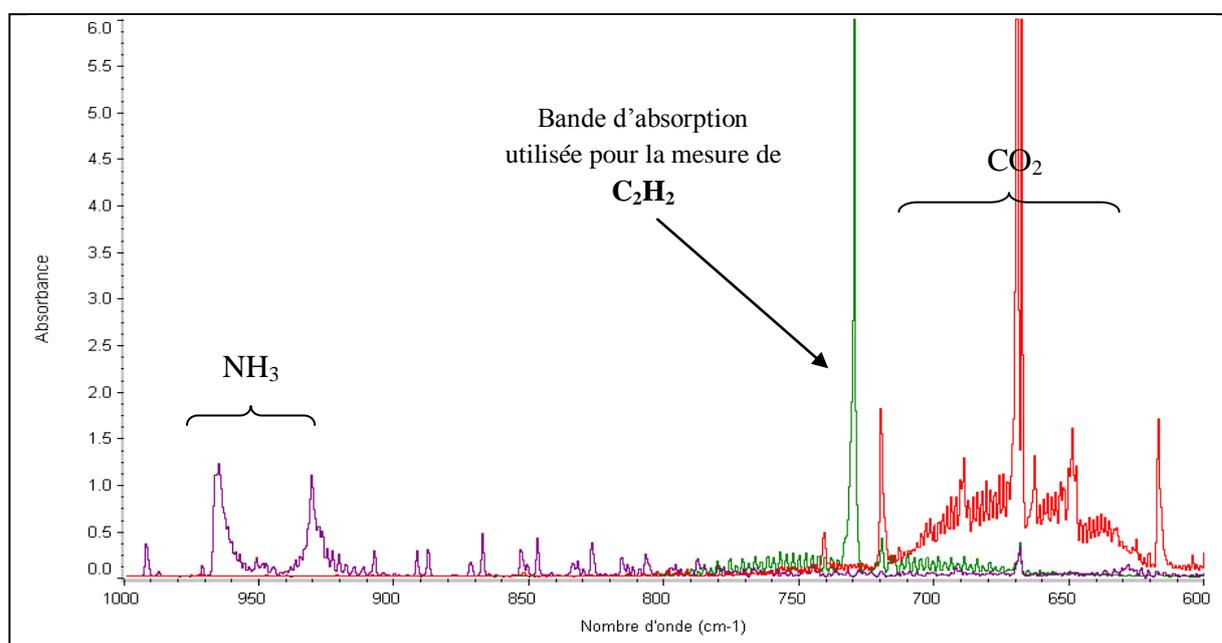


Figure 3.27 : Interférences spectrales entre C_2H_2 , CO_2 et NH_3 dans la zone spectrale 600 cm^{-1} – 1000 cm^{-1}

Ainsi, à partir des spectres spécifiques des différents composés et grâce à l'analyse des interférences entre leur spectre d'absorption respectif, il est possible de définir la zone spectrale de mesure relative à chaque espèce. Ces informations sont regroupées dans le **Tableau 3.1**.

Espèce	Zone spectrale
NO	1877 cm ⁻¹ – 1872 cm ⁻¹
CH ₄	2837 cm ⁻¹ – 2992 cm ⁻¹
CO	2040 cm ⁻¹ – 2140 cm ⁻¹
C ₂ H ₆	2833 cm ⁻¹ – 2900 cm ⁻¹
C ₂ H ₄	942 cm ⁻¹ – 957 cm ⁻¹
CH ₃ OH	995 cm ⁻¹ – 1005 cm ⁻¹
C ₂ H ₅ OH	2800 cm ⁻¹ – 3055 cm ⁻¹
NH ₃	901,6 cm ⁻¹ – 940 cm ⁻¹
C ₂ H ₂	727 cm ⁻¹ – 735 cm ⁻¹

Tableau 3.1 : Zones spectrales utilisées pour l'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF des principales espèces chimiques

2.3.2 Analyse quantitative par Spectroscopie d'Absorption IRTF

La quantification des espèces chimiques impliquées dans les procédés de réduction des NOx a été réalisée en utilisant deux méthodes : une méthode dite « *manuelle* » qui consiste à déterminer et à appliquer un facteur de réponse permettant de faire le lien entre le spectre d'absorption de l'espèce chimique considérée et sa concentration à l'aide du logiciel OMNIC, et une méthode dite « *automatique* », similaire à la précédente mais gérée intégralement par le logiciel QUANTPAD (outil informatique intégré dans le logiciel d'acquisition OMNIC du spectromètre Infrarouge). Ces deux méthodes basées sur la loi de **Beer-Lambert** (Eq. 3.2) ont été comparées et ont permis l'obtention de résultats similaires. Le choix a été fait d'utiliser prioritairement la première méthode car elle permet une meilleure gestion et prise en compte des interférences spectrales susceptibles de se produire.

La méthode est basée sur la corrélation existant entre l'intensité des raies d'absorption d'une espèce donnée et sa concentration dans l'échantillon gazeux. Lors des processus classiques d'absorption d'un rayonnement par une molécule, l'intensité du rayonnement absorbé est reliée à la concentration de l'espèce analysée par la loi de **Beer-Lambert**. Cependant, cette loi linéaire ne reste valable que dans un domaine de concentration étroit. Pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en fonction de l'absorption d'un rayonnement à une longueur d'onde donnée, il est donc nécessaire d'établir une procédure d'étalonnage. Cette étape consiste à déterminer l'évolution de l'absorbance de l'espèce en fonction de sa concentration dans l'échantillon gazeux.

Au préalable, il est nécessaire de définir correctement les paramètres d'analyse de chacune des espèces chimiques par Spectroscopie d'Absorption IRTF. Cette étape importante influence la fiabilité des mesures quantitatives. Les paramètres à fixer concernent la cellule gaz et les spécificités du mode d'acquisition utilisé au niveau du spectromètre Infra Rouge (via le logiciel de pilotage OMNIC).

Parmi ces paramètres, la pression dans la cellule gaz est un facteur très important. En effet, plus la pression dans la cellule sera élevée, plus le spectre d'absorption sera intense. Ce paramètre permet donc d'optimiser les acquisitions notamment en trouvant un compromis entre la sensibilité de la méthode et les risques de saturation du signal. Ainsi par exemple, pour une pression de 100 Torr dans la cellule, le spectre de CO₂ entre 2200 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹ est saturé à partir d'une teneur de 7% dans le mélange gazeux (**Figure 3.17**). Après une étude préliminaire de l'influence de la pression sur l'intensité des spectres de chacune des espèces chimiques mesurées, une valeur de **100 Torr** pour la pression dans la cellule gaz a été finalement retenue.

La **Figure 3.28** présente, à titre d'exemple, l'effet de la pression sur la surface du pic de NO à différentes concentrations.

Globalement, les principaux paramètres utilisés pour les mesures des espèces chimiques présentes dans les échantillons gazeux analysés sont répertoriés dans le **Tableau 3.2**.

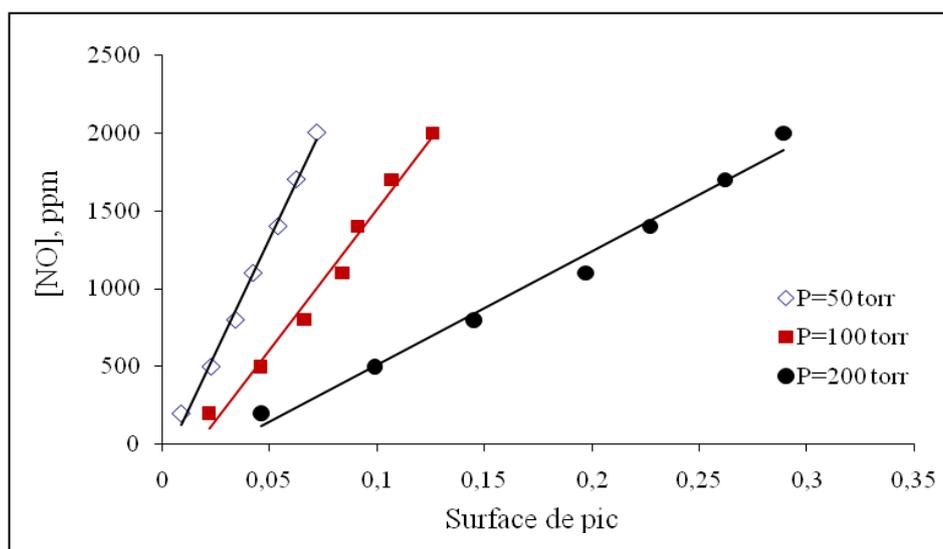


Figure 3.28 : Evolution de la surface du pic de NO ($1877,4 \text{ cm}^{-1} - 1872,0 \text{ cm}^{-1}$) en fonction de sa concentration pour différentes pressions dans la cellule à gaz.

Pression de travail dans la cellule	100 Torr
Température de cellule	373 K
Longueur du trajet optique	10 m
Nombre de scans par acquisition	10
Résolution	1 cm^{-1}
Vitesse du miroir mobile	0,3165 cm/s
Gain du détecteur	8
Temps d'acquisition pour un scan	8 s
Taux d'ouverture de la source IR	34%

Tableau 3.2 : Principaux paramètres d'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF.

Afin d'illustrer la phase de calibrage, la **Figure 3.29** présente l'évolution du signal mesurée par Spectroscopie d'Absorption IRTF en fonction de la concentration en NO. Notons que dans la gamme de concentration considérée, l'évolution présentée est de type polynomial.

Pour valider la méthode d'analyse retenue, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus au moyen des deux méthodes citées précédemment (OMNIC et QUANTPAD). A titre d'exemple, la **Figure 3.30** présente l'évolution de la concentration de NO mesurée dans les fumées lors du traitement par RSNC avec l'ammoniac, pour différentes

quantités d'ammoniac injecté. Les deux séries de données correspondent aux deux modes de calibrage. On observe que les concentrations mesurées au moyen des deux méthodes sont quasiment identiques.

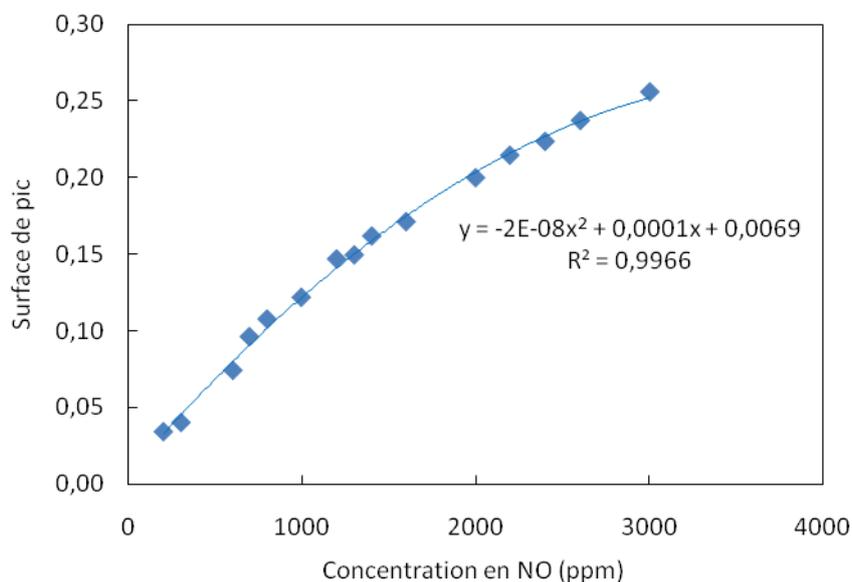


Figure 3.29 : Courbe de calibrage de NO pour les mesures IRTF.

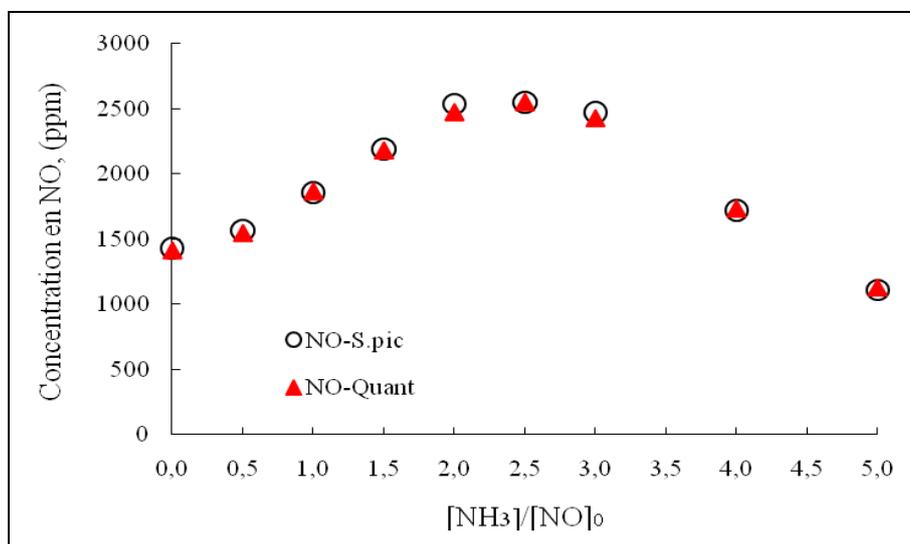


Figure 3.30 : Exemple de mesures quantitatives du NO par la méthode OMNIC (*NO-S.pic*) et avec le logiciel QUANTPAD (*NO-Quant*).

3 CARACTERISATION DU REACTEUR PAR SIMULATION NUMERIQUE AVEC LE CODE DE CALCUL FLUENT v6.3

Une phase de modélisation de la dynamique des fluides non réactifs dans le réacteur à l'aide du code de calcul **FLUENT v6.3** a été réalisée dans le cadre de ce travail. Cette phase de modélisation est très utile pour caractériser l'écoulement des fumées dans le réacteur ainsi que pour évaluer leur degré d'homogénéité notamment lors de l'injection des agents de traitement des oxydes d'azote. Les travaux de modélisation nous permettent ainsi d'estimer l'influence des conditions de mélange et d'injection sur l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées, et sur l'efficacité du procédé de réduction de NO. Ce travail a été initié en collaboration avec le Département Energétique Industrielle de l'Ecole des Mines de Douai.

Quatre étapes sont nécessaires pour réaliser une simulation numérique par un code de calcul *Computational Fluid Dynamics* (CFD) comme FLUENT : la définition du maillage du réacteur, des conditions aux limites (conditions d'entrée et de parois), du modèle numérique utilisé et la validation de la solution obtenue (*Fluent Inc., 2006a, 2006b*).

3.1 Le maillage du réacteur

La phase de maillage correspond à une représentation discrète du domaine de calcul. Un maillage non-structuré en trois dimensions avec 180000 mailles a été créé par le logiciel GAMBIT 2.4 (*Fluent Inc., 2007a, 2007b*). Ce générateur de maillage divise le domaine de calcul du réacteur en un nombre fini d'éléments (cellules ou mailles) dans lesquels les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et de l'énergie sont résolues. La vitesse, la température et la concentration des espèces chimiques sont calculées dans chacune d'elles.

Le maillage a été réalisé en plusieurs étapes. La première étape consiste à dessiner la géométrie du dispositif pour définir le domaine de calcul. Ensuite, le domaine de calcul est divisé en sous-volumes. Les sous-volumes sont séparés par des interfaces. A la frontière des interfaces, les nœuds de cellules en vis-à-vis fusionnent entre eux. Le maillage du réacteur qui est utilisé pour l'étude des processus de dénitrification est présenté sur la **Figure 3.31**.

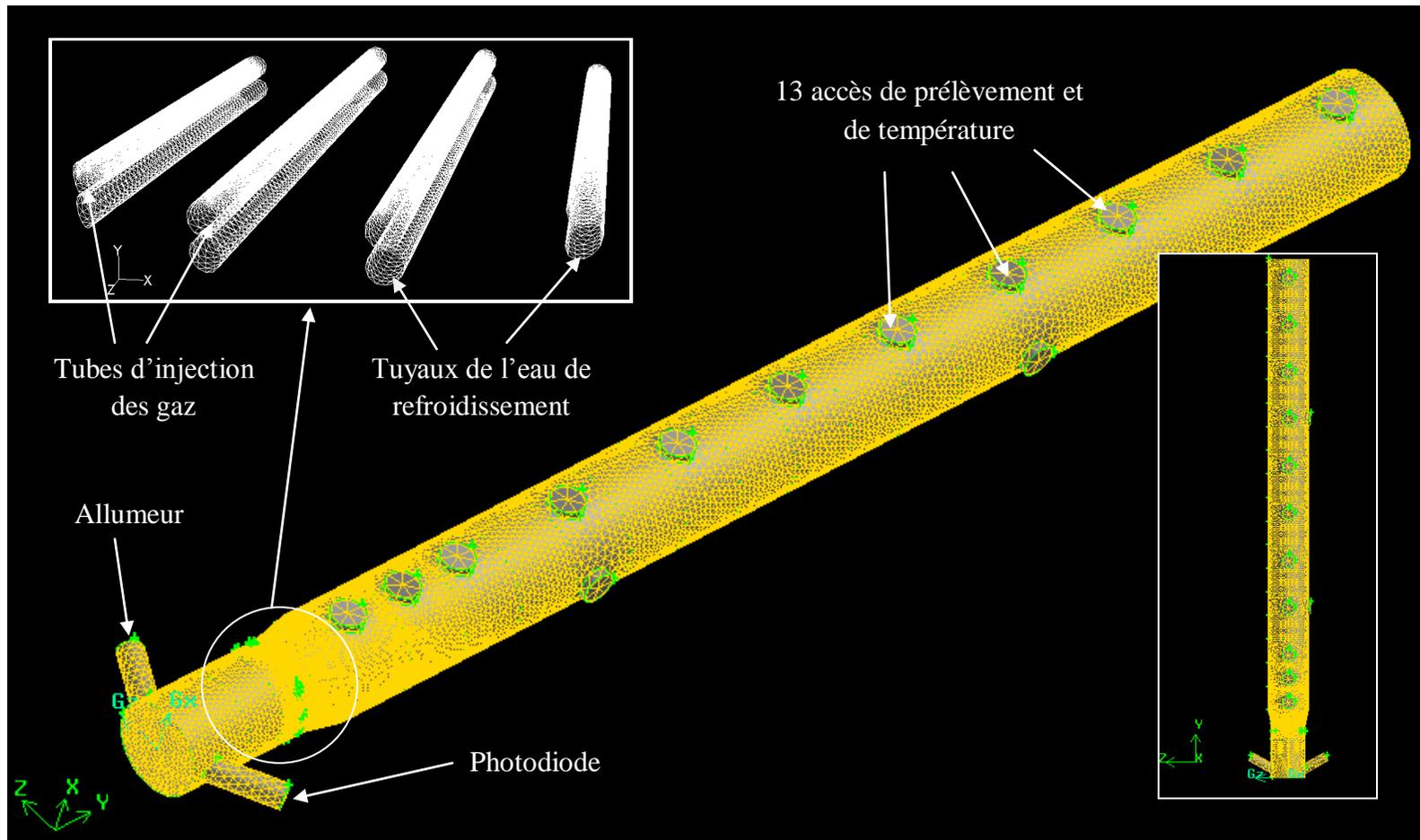


Figure 3.31 : Maillage 3D utilisé pour la simulation numérique du réacteur et représentation schématique du système d'injection des gaz (en haut à gauche).

3.2 La configuration des calculs de simulation de l'écoulement dans le réacteur

3.2.1 Les conditions d'entrée

Lors d'une simulation numérique, un des aspects les plus importants est la bonne estimation des conditions d'entrée au niveau du système étudié. Plusieurs types de conditions d'entrée sont disponibles dans le code de calcul FLUENT : la vitesse des gaz, le débit massique, la pression, etc. Toutes ces informations permettent de caractériser l'écoulement entrant dans le domaine de calcul.

Pour caractériser les fluides gazeux dans le réacteur, des simulations non-réactives ont été réalisées. Dans ce type de calcul, nous supposons qu'il n'existe pas de réactions entre les différentes espèces chimiques présentes dans la phase gazeuse. Dans cette configuration, les fumées sont remplacées par un gaz inerte (N_2). Le méthane est utilisé pour représenter l'agent réducteur injecté dans le réacteur.

Dans ce travail, les conditions d'entrée doivent être définies à deux niveaux : l'entrée au niveau du brûleur et celle au niveau de l'injecteur. Nous utilisons les paramètres débit massique et température pour caractériser les écoulements entrant dans le domaine de calcul. La matrice de configuration des calculs, qui résume les conditions d'entrée au niveau du brûleur et de l'injecteur, est présentée dans le *Tableau 3.3*.

N° de calcul	Q (N_2) (L/h)	Q (CH_4) (L/h)	T (parois) (K)	T (eau) (K)	T (N_2) (K)	<i>k-ε</i> model
1	738	60	1173	348	800	" <i>k-ε</i> RNG"
2	738	60	1173	348	800	" <i>k-ε</i> Realizable"
3	738	60	1173	348	800	" <i>k-ε</i> Standard"

Tableau 3.3 : Conditions d'entrée des gaz au brûleur et à l'injecteur.

Le débit volumique des gaz inerts entrant au niveau du brûleur est fixé à 738 L/h, valeur qui caractérise notre configuration expérimentale. La température des gaz à l'entrée du brûleur (N_2) est fixée à 800 K. Un débit du méthane de 60 L/h est introduit à l'injecteur pour représenter l'injection de l'agent réducteur. La température des parois du réacteur est fixée à 1173 K. La température de l'eau de refroidissement de l'injecteur est fixée à 348 K. Trois

modèles de turbulence (modèle $k-\varepsilon$ Standard, modèle $k-\varepsilon$ RNG, modèle $k-\varepsilon$ Realisable) ont été testés. Dans la suite nous présenterons brièvement les caractéristiques de ces modèles de turbulence intégrés au code FLUENT ainsi que le choix d'un modèle approprié à ce travail.

3.2.2 Les conditions de sortie

Deux types de conditions de sortie sont disponibles dans FLUENT : une sortie en terme de pression (*pressure outlet*) et une sortie générale (*outlet*). La première sert à définir la pression statique à la sortie du domaine de calcul. La seconde est utilisée lorsque ni la pression ni la vitesse à la sortie du domaine de calcul ne sont connues. L'usage d'une pression à la sortie assure en général une convergence plus rapide de la solution. Une pression atmosphérique à la sortie du réacteur a été utilisée.

3.2.3 Les conditions thermiques à la paroi

Si l'équation de l'énergie est résolue, il est nécessaire de spécifier les conditions thermiques aux parois. Cinq types de conditions thermiques sont disponible dans FLUENT : flux de chaleur constant, température constante, flux de chaleur par convection externe, flux de chaleur par rayonnement externe, et une combinaison des deux dernières conditions. Dans nos conditions d'utilisation, nous avons considéré que le réacteur était isotherme et le mode *température constante* a été choisi.

3.2.4 Choix du modèle de turbulence

Le modèle $k-\varepsilon$ 2 équations qui est disponible dans le code de Fluent a été choisi comme modèle de turbulence pour la simulation du réacteur. Ce modèle consiste à introduire dans les équations de Navier-Stokes moyennées (ou équations de Reynolds) une viscosité turbulente pour modéliser les tensions de Reynolds et une diffusivité turbulente pour représenter les flux turbulents de masse et de quantité de chaleur. La viscosité est calculée à partir de deux grandeurs : l'énergie turbulente par unité de masse k et la dissipation par unité de masse ε . Ces deux grandeurs sont obtenues chacune par résolution d'une équation de transport.

D'un point de vue stabilité, le modèle le plus stable est le *k-ε Standard*. En contrepartie, ce modèle a tendance à surestimer les phénomènes diffusifs. Le modèle *k-ε RNG* a été conçu pour réduire la viscosité turbulente et pour répondre aux contraintes de viscosité élevée présentes dans les écoulements rotatifs. Il est plus sensible aux instabilités physiques, telles que les détachements tourbillonnaires formés derrière un obstacle. Il est donc légèrement moins stable que le modèle *k-ε Standard*. D'un point de vue temps de calcul, les trois modèles demandent à peu près le même temps, le modèle *k-ε RNG* demande entre 10 et 15% de temps supplémentaire.

D'autre part, une recherche bibliographique réalisée par *Cadavid (2004)* visant à identifier les modèles de turbulence utilisés lors de la simulation de la combustion du charbon pulvérisé dans des installations à grande échelle a montré que le modèle *k-ε Standard* est le plus utilisé dans ces travaux.

Dans ce travail, le choix du modèle de turbulence a été fait après une étude comparative des trois modèles de type *k-ε*. Ces trois variantes (*Standard*, *RNG* et *Realizable*) ont été testées sur les 180000 mailles utilisées pour définir notre réacteur. En analysant les profils de vitesse, on peut estimer l'influence du modèle de turbulence sur le résultat de simulation. Trois calculs ont été effectués en utilisant les trois modèles de turbulence et en fixant les mêmes conditions d'entrée au brûleur et à l'injecteur (calculs n° 1, 2, et 3 dans le **Tableau 3.3**). En supposant que les écoulements gazeux vont être perturbés au niveau du système d'injection, nous avons choisi de visualiser les profils de vitesse obtenus dans un plan transversal situé au niveau du système d'injection. La comparaison des profils de vitesse obtenus pour chaque modèle de turbulence est présentée sur la **Figure 3.32**. Nous remarquons que les trois modèles testés aboutissent à peu de chose près à la même solution. Ce résultat signifie donc que dans les conditions de calcul, la solution peut être considérée comme étant indépendante du modèle de turbulence choisi. En sachant que le modèle *k-ε Standard* demande moins de ressources informatiques, converge plus rapidement, qu'il est plus robuste et plus stable que les deux autres et qu'il est le plus utilisé dans la littérature pour modéliser ce type de configuration expérimentale, nous avons choisi d'utiliser ce **modèle k-ε Standard** pour la suite du travail de simulation.

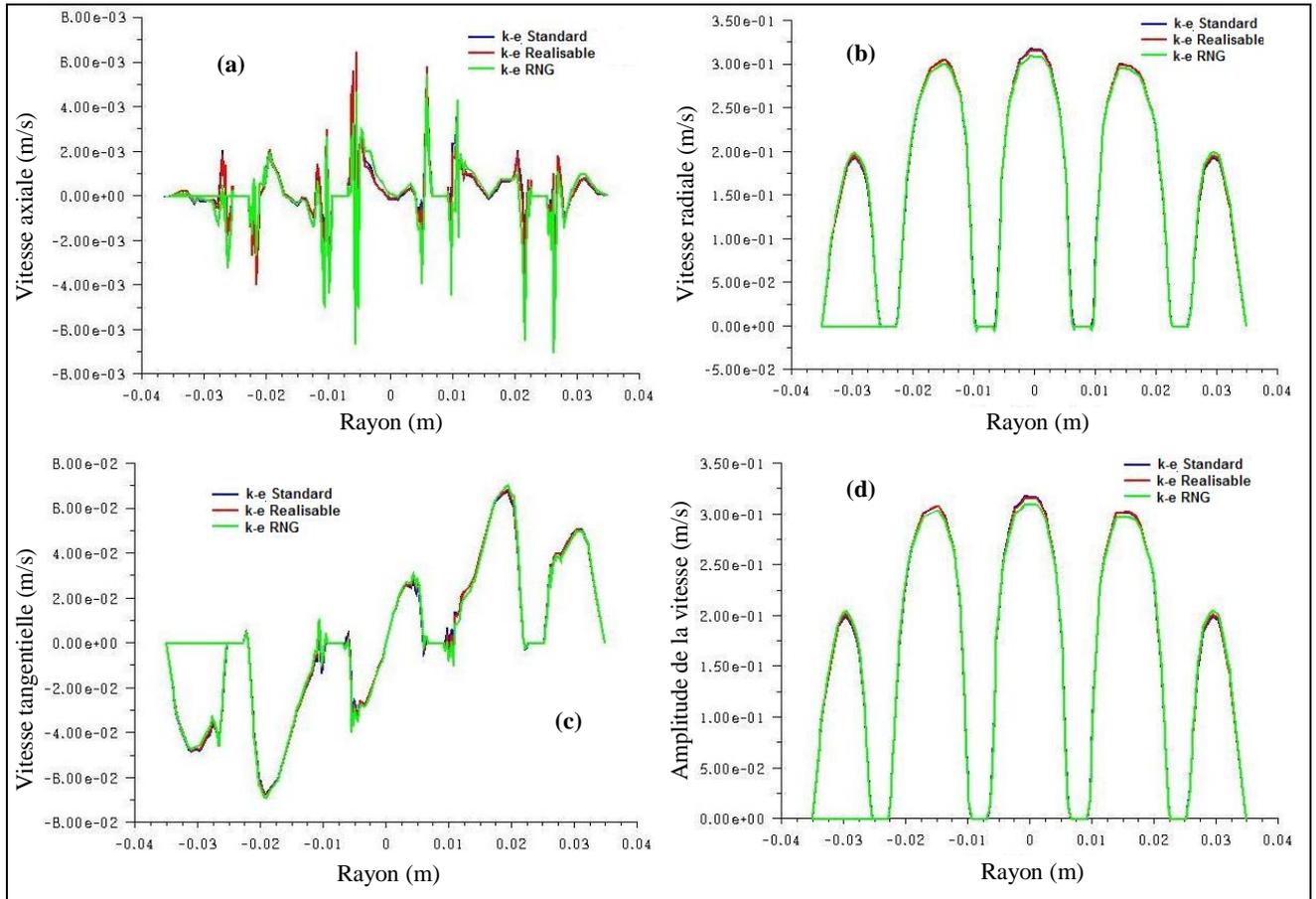


Figure 3.32 : Comparaison des profils de vitesse obtenus avec les modèles de turbulence $k-\varepsilon$ Standard, RNG et Realizable. Nombre de mailles : 1800000. (a) Vitesse axiale ; (b) Vitesse radiale ; (c) Vitesse tangentielle ; (d) Amplitude de la vitesse.

3.2.5 Les critères de convergence du modèle

Pour que le problème soit résolu de façon itérative, il est important de définir les conditions à partir desquelles l'itération doit s'arrêter. Cependant, il n'existe pas de critère universel pour juger de la convergence du calcul. Le critère de convergence le plus utilisé consiste à déterminer une valeur de résidu pour les équations de conservation. Dans la plupart des problèmes, il suffit d'avoir, pour toutes les équations, des résidus adimensionnés inférieurs à 10^{-3} , sauf pour l'équation de conservation de l'énergie où le résidu doit être inférieur à 1×10^{-6} (Fluent Inc., 2006a). Les critères de convergence utilisés lors de la simulation du réacteur sont présentés dans le **Tableau 3.4**.

Equation	Résidu normalisé
Equation de conservation de la masse	1×10^{-3}
Equation de quantité de mouvement	1×10^{-3}
Equation de k	1×10^{-3}
Equation de ε	1×10^{-3}
Equation de l'énergie	1×10^{-6}

Tableau 3.4 : Critères de convergence utilisés lors de la modélisation de l'écoulement non réactif dans le réacteur

3.3 Analyse de l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées

Cette phase de simulation numérique de l'écoulement non réactif dans le réacteur a pour objectif de mieux caractériser la dynamique des fluides dans le réacteur, mais également d'évaluer l'influence des conditions de mélange et d'injection sur l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées. Rappelons que les conditions de mélange (*mixing condition*) de l'agent réducteur avec les fumées constituent un facteur primordial dans l'efficacité du procédé de réduction du NO, aussi bien pour la Recombustion que pour la RSNC.

Les résultats du calcul n°3 (défini dans le **Tableau 3.3**), très proche des configurations mises en œuvre expérimentalement, ont été analysés afin d'estimer l'homogénéité du mélange agent réducteur / fumées dans le réacteur. La **Figure 3.33** présente la distribution radiale de la fraction molaire de CH₄ à différentes hauteurs du réacteur. Les résultats mettent clairement en évidence la position des quatre tubes d'injection situés 10 cm au-dessus du brûleur.

En effet, l'allure des profils radiaux de concentration obtenus à 10,5 cm et 11 cm font apparaître quatre pics de fraction molaire de CH₄ localisés au niveau des quatre tubes d'injection. La distribution radiale du méthane est fortement perturbée au niveau des injecteurs, et ceci jusqu'au premier accès de prélèvement situé à 16 cm au-dessus du brûleur (correspondant au 1^{er} accès du réacteur, **Figure 3.6**). Pour des distances par rapport au brûleur plus élevées, on observe que le méthane est rapidement mélangé avec les fumées, pour finalement conduire à un écoulement homogène. On peut donc considérer qu'à partir d'une hauteur de 16 cm au-dessus du brûleur, l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées est satisfaisante. Afin de valider cette observation, nous avons comparé les calculs obtenus à 26 cm (distance qui correspond au 3^{ème} accès au niveau du réacteur), avec ceux mesurés dans

les mêmes configurations. Comme on peut le constater sur la **Figure 3.33**, un très bon accord est obtenu entre ces deux séries de données, ce qui permet de considérer que le mélange est effectivement homogène au-delà du premier accès.

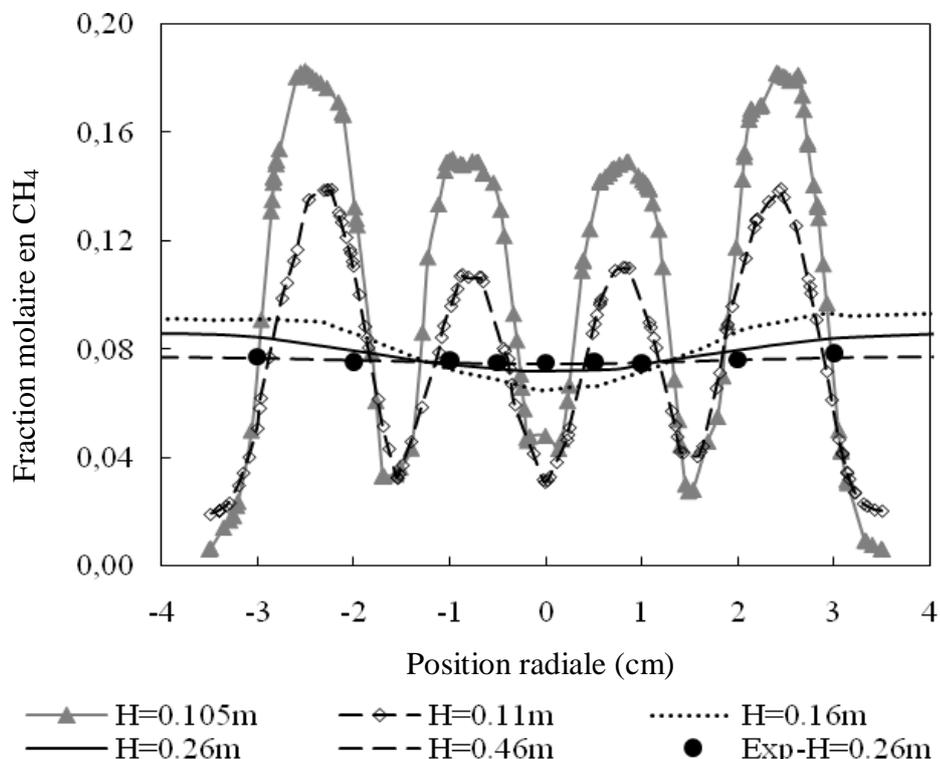


Figure 3.33 : Profils radiaux expérimentaux et modélisés de la fraction molaire de CH₄, obtenus à différentes hauteurs au dessus du brûleur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le **Tableau 3.3**.

La **Figure 3.34** montre une autre représentation de la distribution de l'agent réducteur après son injection dans le réacteur. Ces résultats mettent également en évidence une forte perturbation de l'écoulement des gaz à proximité du système d'injection. Une bonne homogénéité de l'agent réducteur est obtenue rapidement après l'injection des gaz.

Les profils radiaux de l'amplitude de la vitesse d'écoulement des gaz pour différentes hauteurs dans le réacteur sont présentés sur la **Figure 3.35**. Cette comparaison permet de mieux comprendre l'évolution de la perturbation de l'écoulement induite par le dispositif d'injection. On constate également qu'en s'éloignant du système d'injection, l'écoulement des gaz est de moins en moins perturbé pour finalement devenir stable à partir d'une certaine hauteur. A partir de cette hauteur critique de 16 cm, les profils de vitesse redeviennent caractéristiques d'un écoulement laminaire (distribution parabolique).

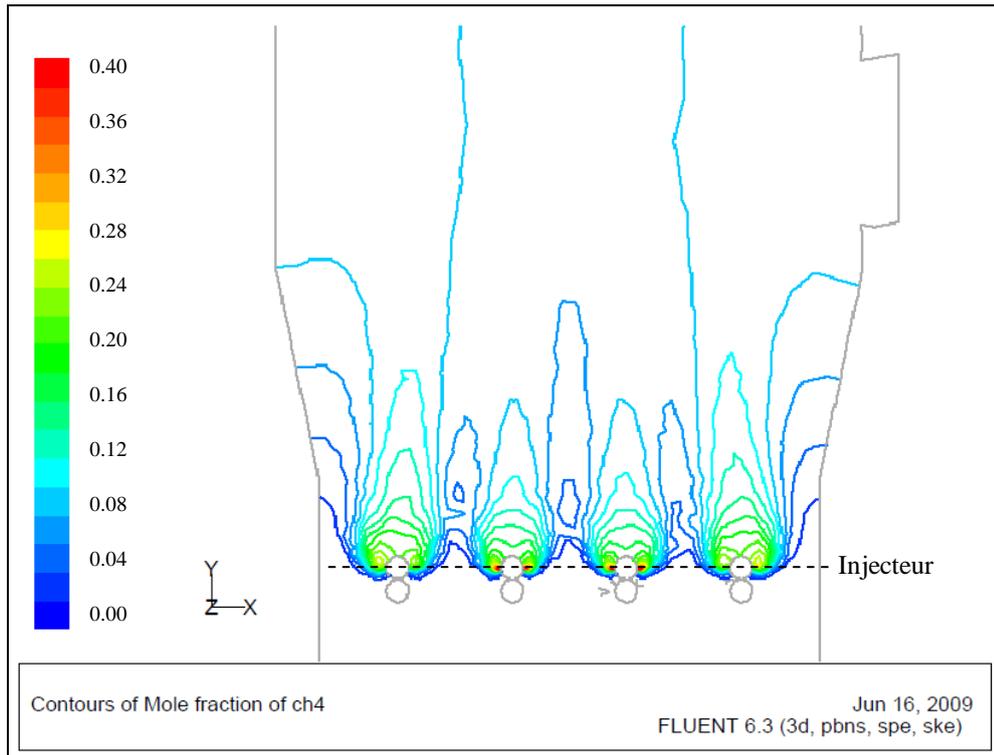


Figure 3.34 : Evolution de la distribution radiale de CH₄ dans le réacteur à partir de l'injecteur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le **Tableau 3.3**.

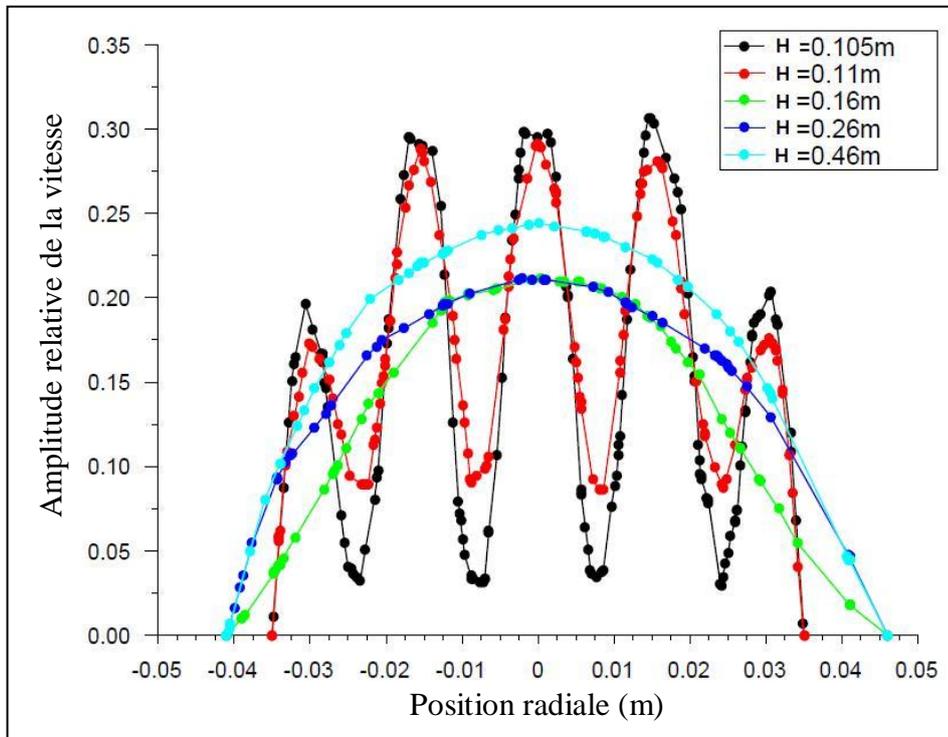


Figure 3.35 : Profils modélisés des amplitudes de vitesse obtenus à différentes hauteurs dans le réacteur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le **Tableau 3.3**.

Toujours dans le cadre de cette phase de modélisation, nous avons également évalué l'influence des autres paramètres de fonctionnement, comme le débit des fumées (de 500 L/h à 1000 L/h), la température des parois du réacteur (de 973 K à 1173 K), la température de l'eau de refroidissement du système d'injection (de 300 K à 348 K) ainsi que la composition du mélange gazeux injecté (CH_4 / N_2) (de 30 L/h CH_4 à 60 L/h CH_4) sur l'homogénéité des fumées. L'étude de ces paramètres de fonctionnement n'a mis en évidence aucun effet significatif sur l'homogénéité de l'agent réducteur dans le réacteur. Nous avons également observé que l'homogénéité du mélange gazeux est satisfaisante à partir du premier accès de prélèvement et que l'écoulement des gaz à partir de cette position peut être considéré en régime laminaire.

4 PROFILS DE TEMPERATURE DES GAZ DANS LE REACTEUR

Le paramètre température constitue une donnée d'entrée importante pour la modélisation en cinétique chimique. La détermination expérimentale du paramètre température constitue donc un aspect important.

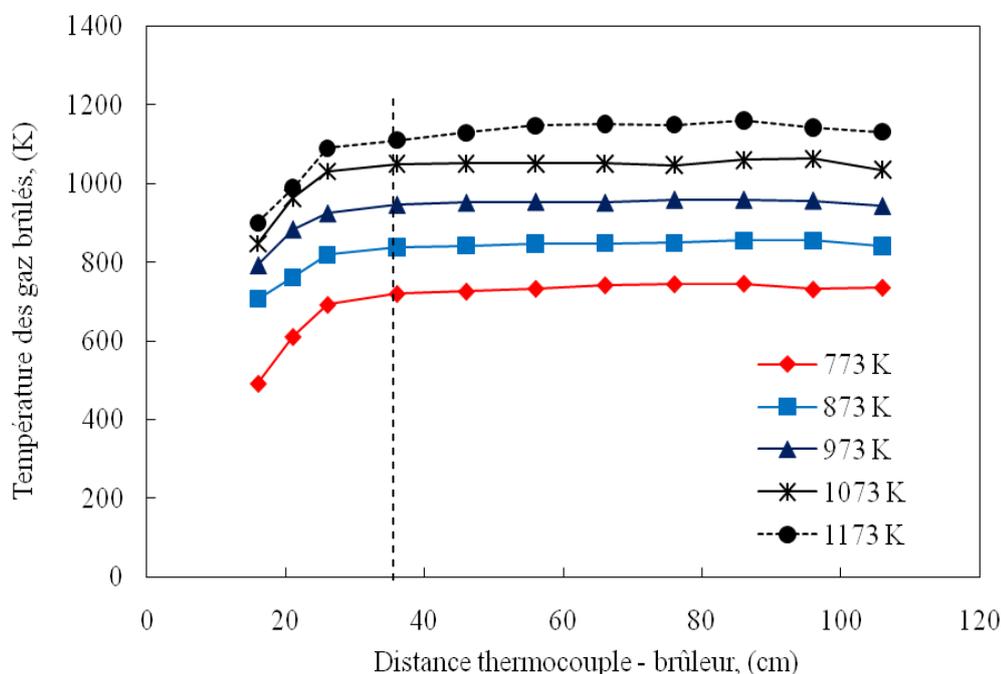


Figure 3.36 : Profils axiaux de température de fumées mesurés à l'axe du réacteur pour différentes valeurs de consigne.

Les profils de température des gaz brûlés le long du réacteur ont été mesurés à l'aide du dispositif de thermocouples décrit précédemment (*Partie 1.1.6 - Chapitre 3*). La **Figure 3.36** présente les profils expérimentaux de la température des fumées obtenus pour différentes températures de parois fixées à 773 K, 873 K, 973 K, 1073 K et 1173 K. Les profils de température sont présentés en fonction de la distance par rapport à la surface de brûleur.

On peut constater que l'allure des profils de température est similaire quelle que soit la température de consigne. On constate également que les températures mesurées entre 16 cm à 36 cm (points de mesure correspondant respectivement aux 1^{er} et 4^{ème} accès de prélèvement) sont légèrement inférieures aux températures de consigne. Ces différences sont essentiellement liées aux pertes thermiques importantes induites d'une part par le système de refroidissement du dispositif d'injection et d'autre part par l'injection d'un mélange gazeux à plus basse température. Cependant, à partir d'une hauteur de 36 cm au-dessus du brûleur, le réacteur peut à nouveau être considéré comme isotherme.

5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de notre étude sur les procédés de réduction des oxydes d'azote. Le réacteur de laboratoire mis en œuvre ainsi que sa caractérisation ont été décrites en détail. Le dispositif a été initialement développé au DLR de Stuttgart (*Schelb (2000), Schöbel (2000) et Schöbel et col. (2001)*) puis a été adapté à nos conditions expérimentales au PC2A dans le cadre des travaux de Thèse de K. Marschallek (*Marschallek, 2006*). La méthode d'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF permettant la mesure quantitative des espèces chimiques jouant un rôle prépondérant dans les procédés étudiés, le choix des paramètres d'analyse ainsi que la procédure de quantification sont présentés et justifiés. La sélection de la zone spectrale nécessaire à la mesure de chacune des espèces chimiques joue un rôle important dans l'effort visant à limiter les incertitudes de mesure. Il en est de même pour les problèmes d'interférences spectrales. Les incertitudes expérimentales résultant de la mesure des espèces stables et majoritaires (NO, CH₄, CO, CO₂, NH₃, ...) par spectroscopie d'absorption IRTF sont estimées à +/-10%. Les incertitudes concernant les mesures de température des fumées par la technique des deux thermocouples sont quant à elles estimées à environ +/- 50K (*Marschallek, 2006*).

Enfin, nous avons également présenté les résultats de modélisation CFD obtenus à l'aide du code FLUENT v6.3 pour connaître la nature de l'écoulement des gaz non réactifs dans le réacteur et notamment lors de la phase d'injection du gaz réducteur. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le Département Energétique Industrielle de l'Ecole des Mines de Douai. Cette phase de modélisation numérique permet de mieux caractériser l'écoulement des gaz dans le réacteur, ainsi que l'homogénéité de l'agent réducteur dans les fumées. Les résultats montrent qu'à partir de 16 cm au-dessus de brûleur, l'homogénéité de mélange gazeux est suffisante et que l'écoulement retrouve son caractère laminaire.

REFERENCES

- Biophy Research.** (2009). Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). *Disponible en ligne* : <http://www.biophyresearch.com>
- Cadavid, F.** (2004). Simulation numérique de la réduction des émissions de NOx dans un four pilote de 4 MW et une chaudière tangentielle de 609 MW à charbon pulvérisé. *Thèse de Doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.*
- Dalibart, M., Servant, L.** (2006). Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.*
- Fluent Inc.** (2006a). Fluent 6.3 User's Guide. *Disponible sur site* : www.fluent.com
- Fluent Inc.** (2006b). Fluent 6.3 Tutorial Guide. *Disponible sur site* : www.fluent.com
- Fluent Inc.** (2007a). Gambit 2.4 Modeling Guide. *Disponible sur site* : www.fluent.com
- Fluent Inc.** (2007b). Gambit 2.4 Tutorial Guide. *Disponible sur site* : www.fluent.com
- Marschallek, K.** (2006). Analyse de flammes prémélangées méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote. *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies.*
- Schelb, D.** (2000), Vergleich und Verbesserung von Reaktionsmechanismen zur NO/CH4-Kinetik für $T \geq 920$ K anhand von Stömungsreaktor-und Rührkesselexperimenten. *Thèse de Doctorat de l'Institut für Verbrennungstechnik, DLR Stuttgart.*
- Schöbel A. (2000)**, « Experimentelle und numerische Untersuchung des Benzolabbaus im Strömungsreaktor bei mittleren Temperaturen ». Rapport de Projet, Karlsruhe, Allemagne.
- Schöbel, A., Class, A.G., Krebs, L., Braun-Unkhoff, M., Wall, C., Frank, P.** (2001). Thermal destruction of benzene. *Chemosphere*, **42**, 591 – 599.

Chapitre 4

Étude paramétrique du procédé
de Recombustion du monoxyde
d'azote par le méthane

Chapitre 4

ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE DE RECOMBUSTION DU MONOXYDE D'AZOTE PAR LE METHANE

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude paramétrique du procédé de Recombustion du monoxyde d'azote par le méthane réalisée sur le réacteur décrit précédemment. Cette étude a été initiée lors des travaux de Thèse de *Katarzyna Marschallek (2006)* portant sur la Recombustion du NO par le méthane à basse température (i.e. 973 K).

Cette étude consiste en quatre campagnes de mesures réalisées à différentes températures de fumées comprises entre 973 K et 1213 K. Pour chaque température, l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur le procédé de Recombustion a été évaluée. En plus de la température des fumées, les paramètres qui ont été étudiés sont le facteur de richesse de la zone de Recombustion, le temps de passage moyen dans le réacteur, ainsi que la concentration initiale en NO dans les fumées. Pour chaque configuration testée, les profils de concentration des espèces clés du processus de Recombustion telles que NO, CH₄, CO, CO₂ ont été mesurées à l'aide des méthodes analytiques décrites dans le chapitre précédent.

A cette approche expérimentale, nous avons associé une analyse cinétique de la chimie impliquée dans le processus de Recombustion de NO. Ainsi, les profils d'évolution de la concentration de NO sont comparés à ceux calculés à l'aide de quatre mécanismes chimiques détaillés de référence : **GDF-Kin3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*). Une analyse de sensibilité permet ensuite d'associer aux observations expérimentales les principales voies réactionnelles impliquées.

1 ETUDE PARAMETRIQUE DE LA RECOMBUSTION DU NO PAR LE METHANE

1.1 Objectifs de l'étude et configurations expérimentales

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur l'efficacité de la réduction du monoxyde d'azote par Recombustion. Les paramètres de fonctionnement analysés sont récapitulés dans le **Tableau 4.1**. Le procédé est étudié dans un intervalle de température de fumées compris entre 973 K et 1213 K. Le foyer primaire du réacteur est constitué d'une flamme méthane/air de richesse $\phi = 0,9$ stabilisée à pression atmosphérique. Le débit total du mélange gazeux méthane/air est fixé à 737 L/h. La flamme a étéensemencée avec une quantité de monoxyde d'azote NO de 1370 ppm.

Paramètres de fonctionnement		
Mélange réducteur		CH ₄ / N ₂
Température des fumées (K)		973 – 1213
Brûleur	Débit d'air (L/h)	672
	Débit de CH ₄ (L/h)	65
	Ensemencement en NO (L/h)	1,1
	Débit total (L/h)	738,1
	Richesse au brûleur	0,9
Injecteur	Débit de CH ₄ (L/h)	0 – 60
	Débit de N ₂ (L/h)	complément à 60 L/h
	Débit total (L/h)	60
Facteur de richesse zone de Recombustion (Φ)		0 – 10
[CH ₄]/[NO] ₀		0 – 54,5
Concentration initiale en NO		1370 ppm
% d'oxygène dans les fumées		1,5
Temps de passage moyen (s)		0,4 – 7
Pression (Pa)		1,013×10 ⁵

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales de l'étude du procédé de Recombustion.

Différentes quantités de méthane sont ensuite injectées dans les fumées pour reproduire le procédé de Recombustion : le débit de méthane varie de 0 à 60 L/h afin de générer une zone réductrice riche en combustible caractérisée par un facteur de richesse (Φ) compris entre 0 et 10. La quantité de méthane injecté peut également s'exprimer au moyen du rapport de concentration $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$ qui varie dans nos conditions entre 0 et 54,5. Une quantité d'azote moléculaire variable est ajoutée au méthane pour assurer un débit total à l'injection constant et fixé à 60 L/h. Le prélèvement des échantillons gazeux est réalisé à différentes hauteurs du réacteur afin d'évaluer l'effet du temps de passage moyen sur le processus de réduction ; selon les conditions d'utilisation, le réacteur permet de faire varier ce paramètre entre 0,4 et 7 s.

La fenêtre de température étudiée est relativement basse par rapport à celles généralement utilisées dans la littérature (*Chapitre 2*). Nous avons souhaité vérifier s'il était envisageable de compenser cette faible température de fonctionnement avec des temps de passage et des quantités d'agent réducteur injecté plus élevés que ceux normalement utilisés dans la littérature tout en obtenant un taux de réduction satisfaisant.

1.2 Calcul du temps de passage moyen des fumées dans le réacteur

Grâce aux résultats obtenus lors de la modélisation CFD du réacteur avec Fluent (*Chapitre 3 - partie 3.3*) et les mesures de température des fumées (*Chapitre 3 - partie 4*), nous avons constaté que l'homogénéité du mélange gazeux n'était pas assurée au niveau du système d'injection. En effet, les jets gazeux générés par les injecteurs induisent non seulement une forte perturbation de l'écoulement, mais également un abaissement sensible de la température des fumées. Pour ces raisons d'inhomogénéité au niveau de l'injecteur, nous avons choisi d'utiliser le terme « *temps de passage moyen* » plutôt que celui de « *temps de séjour* ». Le temps de passage moyen (τ) permet de caractériser le temps pendant lequel un gaz, une molécule ou une espèce chimique va rester dans le réacteur. Ce paramètre peut facilement être défini comme étant le rapport du volume du réacteur V sur le débit volumique

$$\dot{V} \text{ des gaz traversant ce réacteur : } \tau = \frac{V}{\dot{V}}$$

La géométrie du réacteur permet de déterminer précisément son volume. Le débit volumique des gaz est calculé au moyen des débits alimentant le réacteur et des températures de fumées mesurées qui ont été présentées sur la **Figure 3.36** du **Chapitre 3**.

Le **Tableau 4.2** présente les temps de passage moyen (τ) calculés suivant cette procédure pour les différents accès du réacteur, et pour quatre températures de fumées T_f (973 K, 1073 K, 1123 K et 1173 K).

Hauteur/ injecteur (m)	0,06	0,11	0,16	0,26	0,36	0,46	0,56	0,66	0,76	0,86	0,96
N° d'accès	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$T_f = 973$ K	0,5	0,9	1,3	2,1	2,8	3,6	4,3	5,1	5,8	6,6	7,3
$T_f = 1073$ K	0,5	0,8	1,2	1,9	2,6	3,2	3,9	4,6	5,3	5,9	6,6
$T_f = 1123$ K	0,4	0,8	1,2	1,8	2,5	3,1	3,8	4,5	5,1	5,8	6,4
$T_f = 1173$ K	0,4	0,8	1,1	1,8	2,4	3,1	3,7	4,3	5,0	5,6	6,2

Tableau 4.2 : Temps de passage moyen (τ) exprimés en secondes pour chacun des accès disponibles sur le réacteur en fonction de la température de fumées (T_f).

1.3 Résultats expérimentaux

L'étude paramétrique de la Recombustion de NO par le méthane a été réalisée pour quatre températures de fumées : 973 K, 1073 K, 1173 K et 1213 K. Nous avons choisi de présenter les résultats expérimentaux en pour chacune des températures de travail. Ainsi, pour chaque température de fumées, nous avons évalué les performances du procédé pour différents temps de passage et pour différents niveaux de méthane injecté dans la zone de Recombustion. L'effet de la concentration initiale du NO dans les fumées a également été étudié.

1.3.1 Résultats obtenus pour une température de fumées $T_f = 973$ K

La **Figure 4.1** présente l'effet du temps de passage et de la quantité de méthane injecté sur l'évolution de la concentration de NO dans les fumées pour une température (T_f) égale à 973K. A partir de la quantité initiale de monoxyde d'azote présent dans les fumées (1370 ppm), l'évolution de la concentration de NO permet de déterminer le rendement de dénitrification pour chaque configuration expérimentale. Les résultats sont exprimés en fraction molaire de NO et en pourcentage de réduction de NO en fonction du facteur de

richesse (Φ) de la zone de Recombustion et ceci pour quatre temps de passage (τ) différents (2,8 s ; 4,3 s ; 5,8 s et 7,3 s) (**Tableau 4.2**). La quantité de méthane injecté est variable selon le facteur de richesse souhaité dans la zone de Recombustion. Nous avons travaillé dans des conditions telles que ce facteur de richesse puisse varier de 0 à 10, ce qui correspond à un rapport de concentration $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$ maximal de 54.

Les résultats présentés sur la **Figure 4.1** montrent que pour un temps de passage donné, le taux de réduction de NO augmente avec le facteur de richesse de la zone de Recombustion. D'autre part, la performance du procédé de réduction est favorisée par des temps de passage élevés. Malgré une température des fumées relativement faible, un taux de réduction d'environ 16% peut être obtenu (**Figure 4.1-d**) en associant un temps de passage important ($\tau=7,3$ s) avec un facteur de richesse élevé ($\Phi=10$).

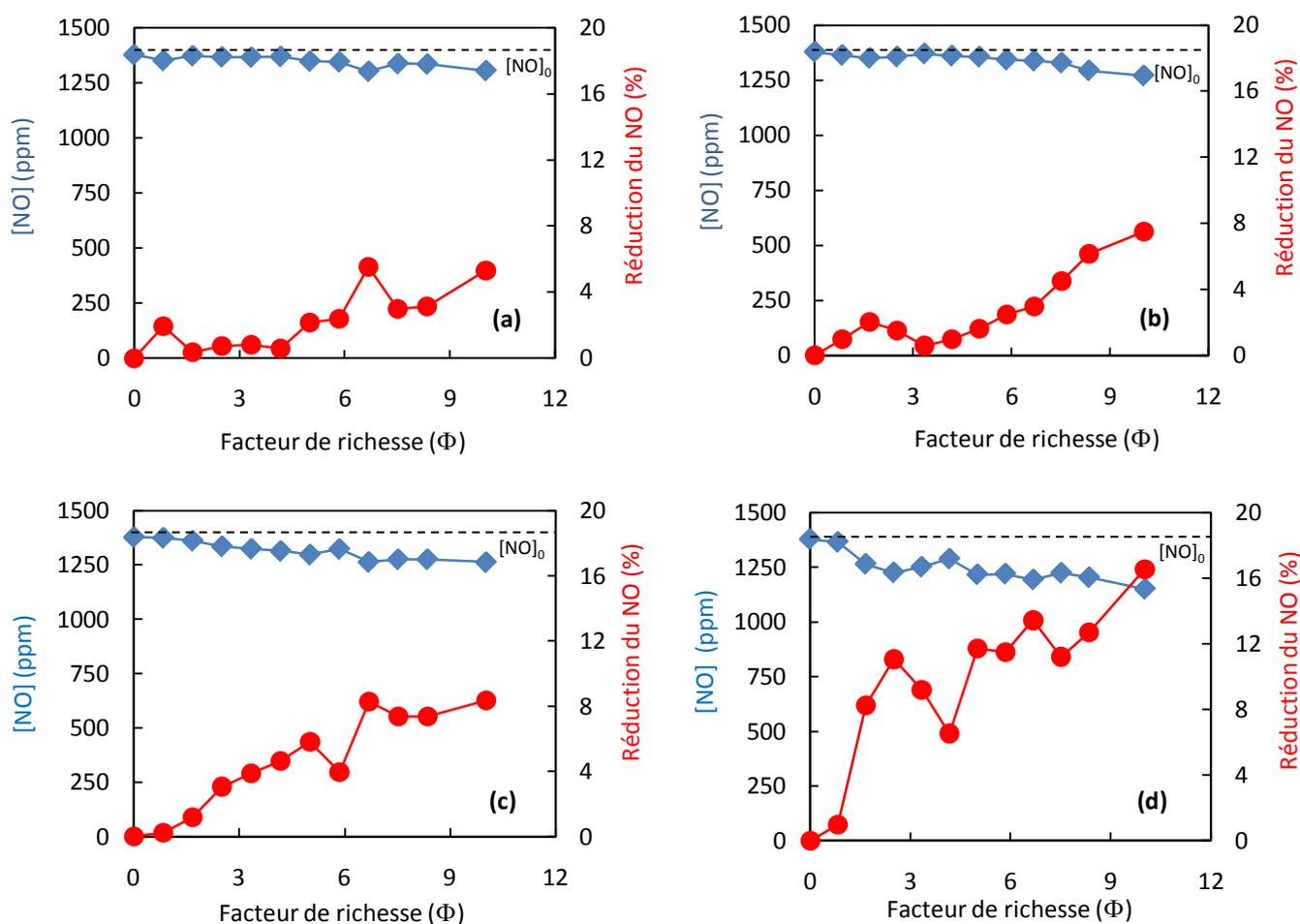


Figure 4.1 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à **973 K** : (a) temps de passage $\tau=2,8$ s ; (b) $\tau=4,3$ s ; (c) $\tau=5,8$ s ; (d) $\tau=7,3$ s. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm.

Cette première série de résultats met bien évidence le fait que la température des fumées constitue un facteur limitant pour le procédé de réduction. Même s'il est envisageable de compenser une faible température par des valeurs élevées du temps de passage et de la quantité de CH_4 injecté, l'efficacité du procédé reste limitée dans de telles conditions.

1.3.2 Résultats obtenus pour une température de fumées $T_f = 1073 \text{ K}$

Une série de mesures similaire a été réalisée avec une température de fumées de 1073 K. La **Figure 4.2** présente l'évolution de la concentration du NO ainsi que le pourcentage de réduction de NO obtenus en fonction du facteur de richesse de la zone de Recombustion et du temps de passage moyen.

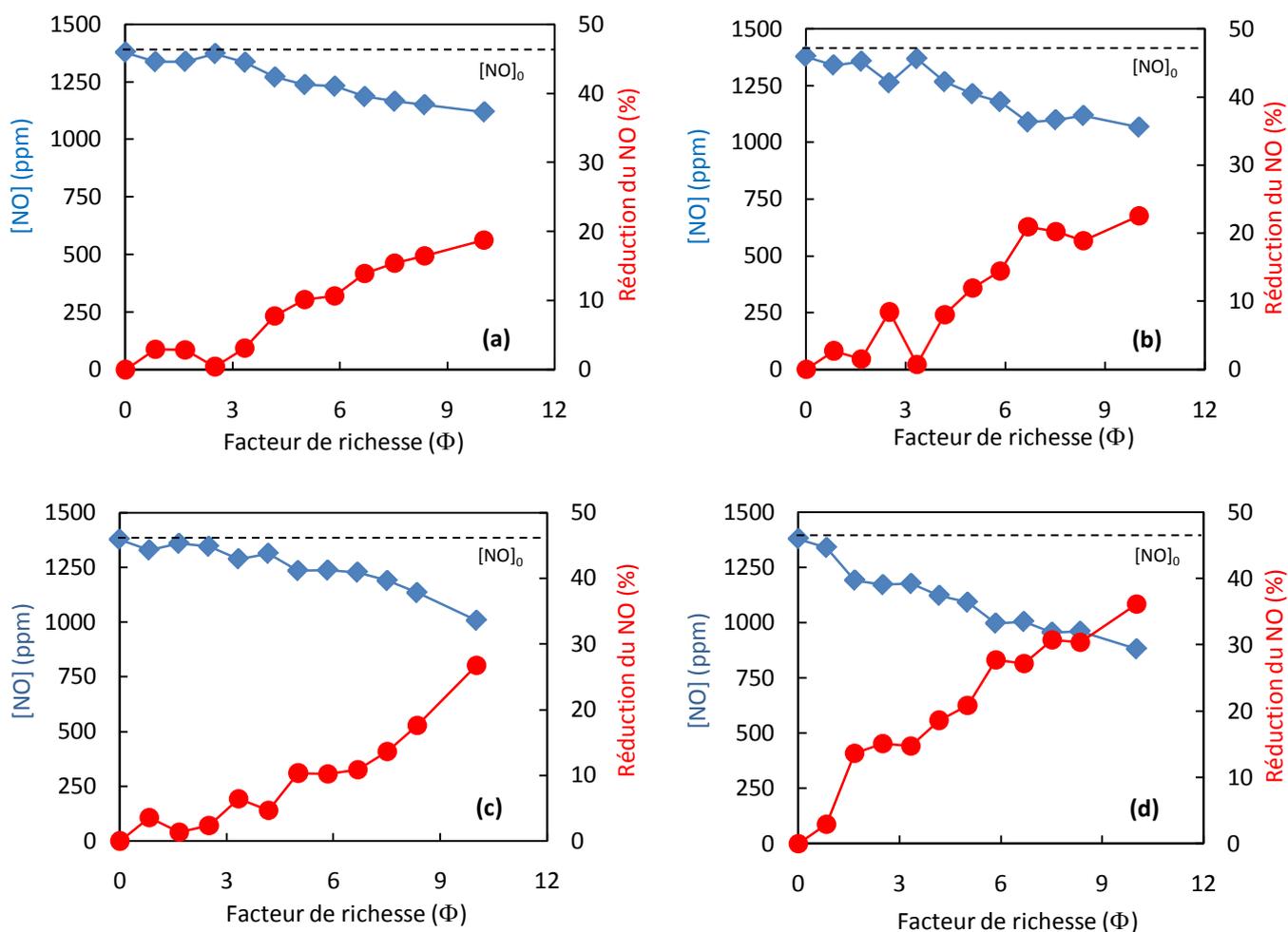


Figure 4.2 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 1073 K : (a) temps de passage $\tau=2,6 \text{ s}$; (b) $\tau=3,9 \text{ s}$; (c) $\tau=5,3 \text{ s}$; (d) $\tau=6,6 \text{ s}$. $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$.

Pour un temps de passage donné, la réduction du NO augmente régulièrement avec le facteur de richesse. Ce phénomène, similaire à celui déjà observé à plus basse température (973 K), est nettement plus marqué à 1073 K. Ainsi, pour des conditions optimales à cette température de fumées, un taux de réduction maximal du NO proche de 40% a été obtenu pour un temps de passage de 6,6 s et un facteur de richesse Φ égal à 10 (**Figure 4.2-d**). L'augmentation de la quantité de méthane injecté favorise la formation de radicaux CH_i impliqués dans les réactions d'initiation du mécanisme de Recombustion. D'autre part, la **Figure 4.2** montre également que la performance du procédé augmente de façon très significative lorsque le temps de passage varie de 2,6 s (**Figure 4.2-a**) à 6,6 s (**Figure 4.2-d**). Dans cette configuration, le rendement de réduction gagne en effet un facteur deux pour finalement atteindre 40%, ce qui met à nouveau clairement en évidence l'importance de ce paramètre de fonctionnement sur l'efficacité du procédé.

1.3.3 Résultats obtenus pour une température de fumées $T_f = 1173 \text{ K}$

La même étude a été réalisée pour une température de fumées de 1173 K. La **Figure 4.3** présente l'évolution de la concentration de NO et du rendement du procédé de réduction en fonction du temps de passage moyen et de la quantité de méthane injecté.

On constate que l'évolution de la concentration du monoxyde d'azote dans les fumées est différente de celle observée à plus basses températures (i.e. 973 K et 1073 K). En effet, pour les quatre temps de passage testés, on observe clairement un pic de réduction du NO se situant systématiquement à une richesse (Φ) proche de 1,7. Ainsi, la réduction de NO augmente fortement dans l'intervalle de richesse compris entre 0 et 1,7 pour atteindre une valeur maximale proche de 60% pour un temps de passage de 6,2 s (**Figure 4.3-d**). Cette évolution reste cohérente avec les observations précédentes (*Marschallek, 2006*) et les différentes études présentées dans la littérature. Ainsi, récemment *Dagaut et col. (1998)* ont obtenu une réduction optimale du NO proche de 70% pour un facteur de richesse de 1,5 et une température de fumées comprise entre 1350 K et 1500 K. Ce travail a été réalisé en réacteur parfaitement agité avec un mélange réducteur constitué de méthane et d'éthane dans un rapport (10/1).

Dans l'intervalle de richesse compris entre 1,7 et 3,3 (**Figure 4.3**), un nouveau phénomène est mis en évidence. On observe en effet une diminution de la performance du procédé de réduction de NO dans ce domaine de richesse. Les observations deviennent plus

intéressantes lorsque le facteur de richesse continue à augmenter de 3,3 à 10. En effet, dans cet intervalle, l'efficacité du procédé de réduction de NO augmente à nouveau avec le facteur de richesse. Un taux de réduction maximal proche de 80% est alors obtenu pour un facteur de richesse égal à 10 et un temps de passage moyen de 6,2 s.

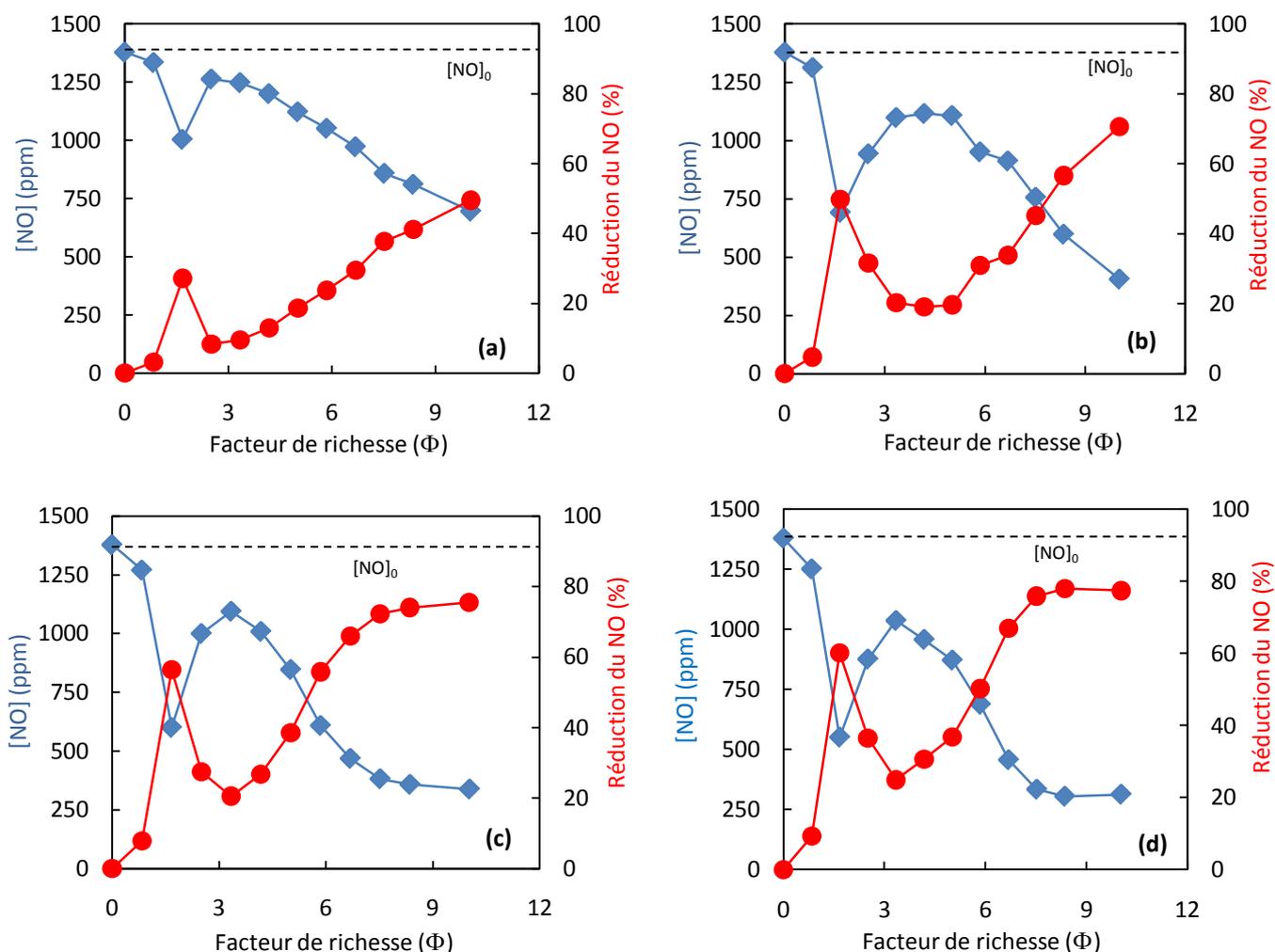


Figure 4.3 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à **1173 K** : (a) temps de passage $\tau=2,4$ s ; (b) $\tau=3,7$ s ; (c) $\tau=5,0$ s ; (d) $\tau=6,2$ s. $[NO]_0 = 1370$ ppm.

L'observation d'un pic de réduction de NO pour certaines valeurs de la richesse de la zone de Recombustion a rarement été mentionnée dans la littérature. *Dagaut et col.* (**Chapitre 2 - partie 2.2.3**) ont déjà observé ce phénomène en réacteur parfaitement agité en injectant comme agents réducteurs un mélange CH_4/C_2H_6 (*Dagaut et col., 1998*), C_2H_4 (*Dagaut et col., 1999*), C_3H_8 (*Dagaut et col., 2001*) et un mélange $CH_4/C_2H_4/C_2H_2$ (*Dagaut et col., 2003*). Les auteurs ont expliqué le phénomène par l'établissement d'équilibres partiels NO/NO_2 ,

NO/HNO et NO/HCNO dans le milieu réactionnel inhibant ainsi le processus de réduction de NO (Dagaut et col., 1998). Le phénomène a également été observé au laboratoire par Marschallek et col. (2006, 2007) lors des premiers essais de Recombustion sur notre réacteur. Du fait des quantités importantes de méthane injecté, les auteurs ont émis l'hypothèse d'une compétition cinétique entre le procédé de Recombustion de NO et la production de NO par le mécanisme du *prompt-NO*. Cette hypothèse a été confortée par une analyse cinétique qui a mis en évidence une importante augmentation de la vitesse des réactions d'initiation du mécanisme du *prompt-NO* par rapport à celles de la Recombustion.

1.3.4 Résultats obtenus pour une température de fumées $T_f = 1213$ K

L'influence du facteur de richesse (Φ) sur l'efficacité de la réduction de NO a également été étudiée à 1213 K. Les résultats sont regroupés sur la **Figure 4.4**. A 1213 K, seul le temps de séjour correspondant au maximum accessible dans nos conditions expérimentales a été testé.

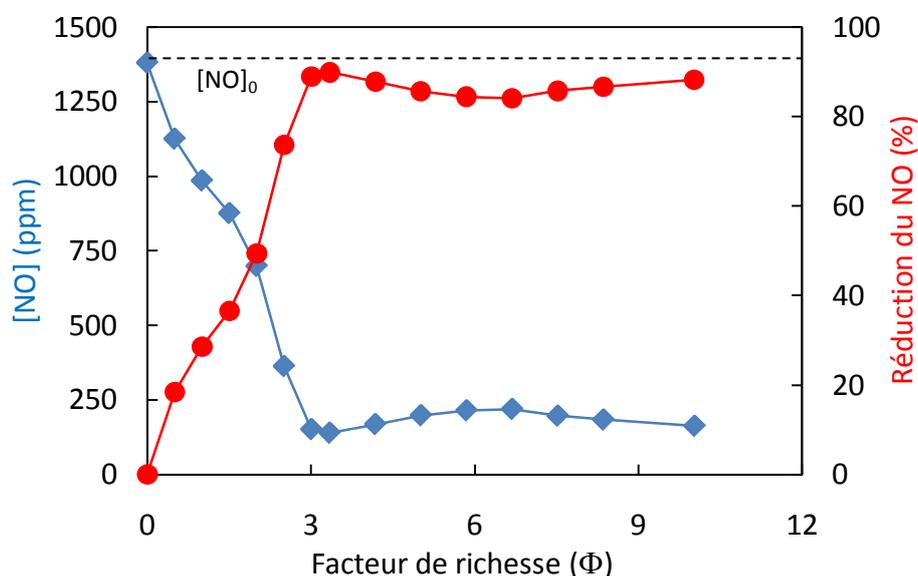


Figure 4.4 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 1213 K. Le temps de passage (τ) est de 5,6 s et $[NO]_0 = 1370$ ppm.

En observant les résultats présentés sur la **Figure 4.4**, on constate que l'augmentation du facteur de richesse dans la zone de Recombustion conduit tout d'abord à une augmentation très significative de la performance du procédé de réduction. Un taux de réduction maximal

de NO d'environ 90% est ainsi obtenu pour un facteur de richesse de 3. Pour des richesses plus élevées, on note que l'augmentation de la quantité d'agent réducteur injecté ne favorise plus le processus de réduction du NO. Ainsi, même pour une valeur de la richesse proche de 10, l'efficacité du procédé reste stable et proche de 90%, mettant en évidence un effet de saturation du procédé de réduction.

1.3.5 Influence de la concentration initiale en monoxyde d'azote $[NO]_0$ sur l'efficacité du procédé de Recombustion

La concentration initiale en monoxyde d'azote dans les fumées constitue un paramètre susceptible d'influer sur le rendement du procédé de Recombustion. Nous avons évalué l'influence de ce paramètre dans nos conditions expérimentales. L'étude a été réalisée avec une température de fumées (T_f) fixée à 1123 K, un facteur de richesse (Φ) de la zone de Recombustion de 3,3 et un temps de passage moyen (τ) de 6,4 s. La **Figure 4.5** présente l'influence de la concentration de NO sur la performance du procédé de Recombustion dans ces conditions de fonctionnement. Des mesures complémentaires ont montré que les résultats obtenus étaient similaires pour d'autres valeurs de la température de fumées, du temps de passage et de la richesse de la zone de Recombustion.

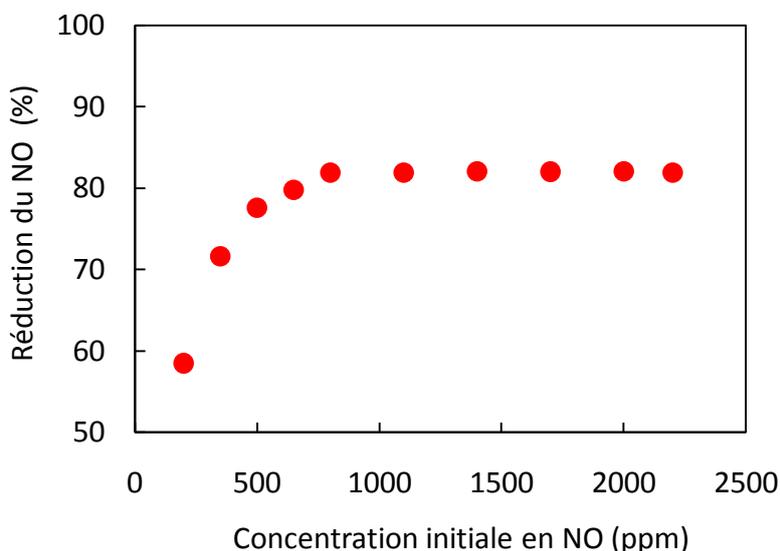


Figure 4.5 : Influence de la concentration initiale en NO ($[NO]_0$) sur la performance du procédé de Recombustion. $T_f = 1123$ K ; $\Phi = 3,3$; $\tau = 6,4$ s.

On observe que le taux de réduction du monoxyde d'azote augmente rapidement avec la concentration initiale en NO lorsque celle-ci est comprise entre 200 ppm et 800 ppm. Une efficacité maximale du procédé de l'ordre de 82% est obtenue pour une concentration initiale en NO de 800 ppm. Au-delà de cette valeur de 800 ppm, il n'y a plus d'augmentation du rendement de réduction avec $[\text{NO}]_0$: on observe alors une stabilisation de la performance du procédé. Ces observations sont cohérentes avec les résultats récents de *Casaca et col. (2005)* qui ont utilisé le gaz naturel comme agent réducteur (*Chapitre 2 - Figure 2.20*).

1.3.6 Analyse des espèces chimiques susceptibles d'être émises lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion par le méthane

Un autre facteur important qu'il est nécessaire de considérer lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion, est la production éventuelle d'espèces polluantes issues des interactions entre l'agent réducteur injecté et les fumées à traiter. C'est notamment le cas du monoxyde et du dioxyde de carbone, mais également du méthane résiduel lorsque de grandes quantités d'agent réducteur sont utilisées. Dans ce travail, nous avons donc également mesuré les quantités résiduelles de CH_4 , CO et CO_2 dans les fumées.

La *Figure 4.6* présente l'évolution des émissions de CH_4 , CO et CO_2 dans le cas de la Recombustion pour deux températures de fumées (1073 K et 1213 K). Nous avons fait varier la quantité de méthane injecté en utilisant un temps de passage moyen élevé et égal à 6 s. Ainsi, on observe que l'injection de grandes quantités de méthane conduit, d'une part, à une réduction significative du NO et, d'autre part, à des émissions importantes de CH_4 et CO. Pour un facteur de richesse inférieur à 2, les quantités résiduelles de CH_4 et de CO dans les fumées en sortie du réacteur sont relativement faibles. Pour des conditions opératoires plus riches en combustible secondaire (CH_4), les émissions de méthane et de monoxyde de carbone augmentent nettement. A partir d'une richesse de 2,5 les quantités de méthane rejeté augmentent de façon quasi linéaire avec la richesse de la zone de Recombustion. Ce n'est pas le cas du monoxyde de carbone CO qui présente un profil d'évolution particulier, notamment avec un effet de saturation pour des richesses supérieures à quatre. En ce qui concerne CO_2 , les mesures effectuées n'ont pas mis en évidence de variation significative de sa concentration lors de l'injection de méthane. Notons que la fraction molaire moyenne en CO_2 dans les fumées est de 8,5% et que la quantité de CH_4 injecté correspond à une fraction molaire dans les fumées (au niveau de l'injecteur) de 2,5%.

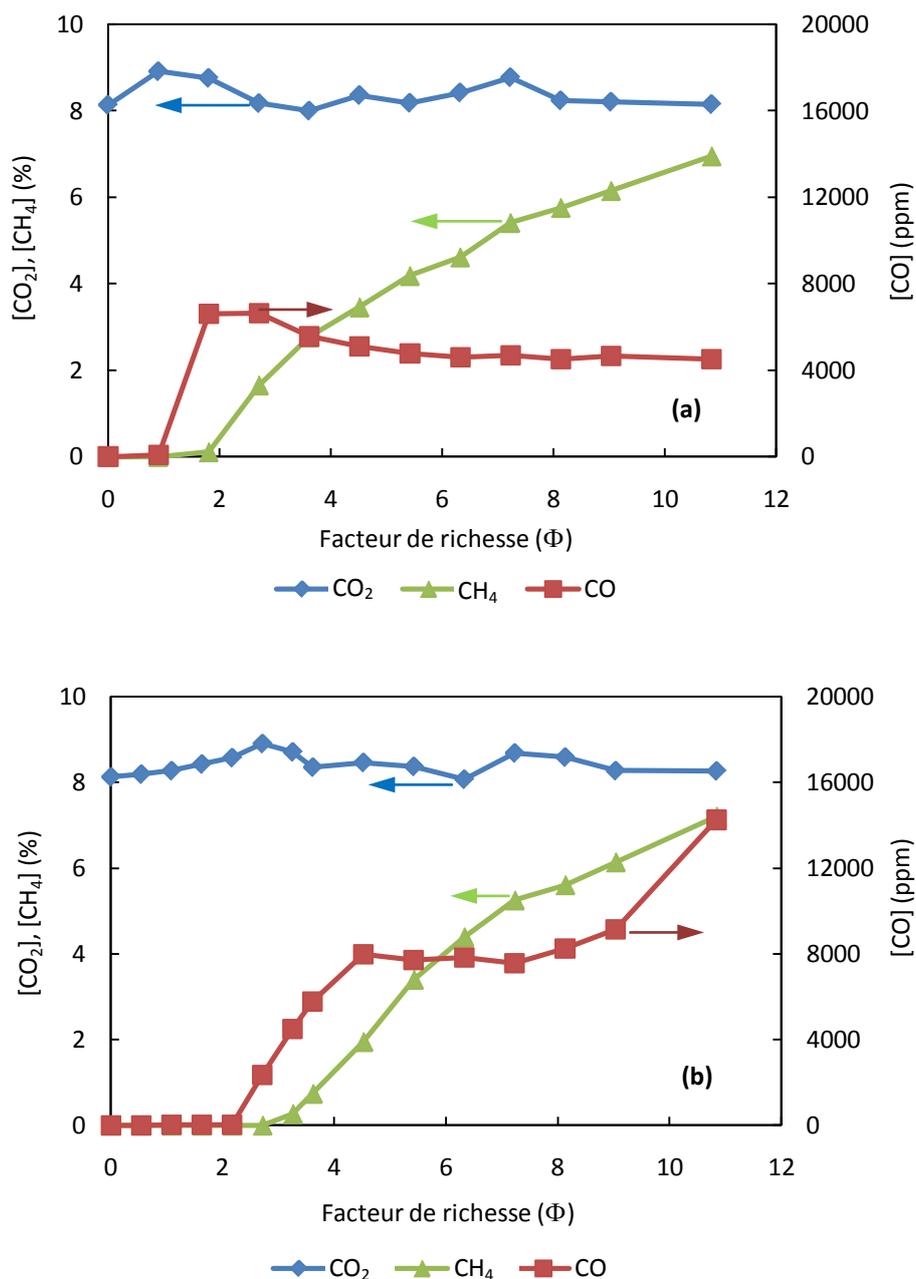


Figure 4.6 : Suivi des émissions de CO, CO₂ et CH₄ lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion : (a) $T_f = 1073$ K ; (b) $T_f = 1213$ K ; Temps de passage moyen $\tau = 6,4$ s.

Rappelons que dans notre configuration expérimentale, des taux de réduction de NO proches de 60% ($T_f = 1173$ K) et de 90% ($T_f = 1213$ K) ont été obtenus avec un facteur de richesse (Φ) relativement faible compris entre 1,7 et 3,3. Il est donc préférable de travailler avec une faible quantité d'agent réducteur lors de la mise en œuvre de la Recombustion dans le but d'éviter les émissions de polluants indésirables pour l'environnement tels que CO et CH₄.

1.3.7 Bilan de l'étude paramétrique du procédé de Recombustion du NO par le méthane

Les **Tableaux 4.3-a** et **4.3-b** résument l'évolution des performances du procédé de Recombustion du monoxyde d'azote par CH₄ en fonction de la température de fumées (T_f), du facteur de richesse de la zone de Recombustion (Φ), du rapport de concentration $[CH_4]/[NO]_0$ ainsi que du temps de passage moyen (τ).

Φ		0,8	1,7	2,5	3,3	4,2	5,0	5,8	6,7	7,5	8,4	10,0
$[CH_4]/[NO]_0$		4,5	9,1	13,6	18,2	22,7	27,3	31,8	36,4	40,9	45,5	54,5
$T_f = 973$ K	$\tau=2,8s$	1,9	0,4	0,7	0,8	0,6	2,2	2,4	5,5	3,0	3,1	5,3
	$\tau=4,3s$	1,0	2,0	1,5	0,6	1,0	1,6	2,5	3,0	4,5	6,1	7,5
	$\tau=5,8s$	0,2	1,2	3,1	3,9	4,6	5,8	4,0	8,3	7,4	7,4	8,4
	$\tau=7,3s$	1,0	8,2	11,1	9,2	6,5	11,7	11,5	13,4	11,2	12,7	16,6
$T_f = 1073$ K	$\tau=2,6s$	3,0	2,9	0,4	3,2	7,8	10,2	10,7	13,9	15,4	16,5	18,8
	$\tau=3,9s$	2,7	1,6	8,4	0,7	8,1	11,9	14,4	21,0	20,2	18,9	22,6
	$\tau=5,3s$	3,5	1,4	2,3	6,5	4,7	10,4	10,2	10,9	13,7	17,6	26,8
	$\tau=6,6s$	2,9	13,6	15,1	14,7	18,6	20,8	27,7	27,2	30,7	30,4	36,1
$T_f = 1173$ K	$\tau=2,4s$	3,2	27,1	8,4	9,5	12,9	18,6	23,7	29,5	37,7	41,2	49,5
	$\tau=3,7s$	4,8	49,8	31,6	20,3	19,1	19,7	31,0	33,8	45,1	56,6	70,6
	$\tau=5,0s$	7,8	56,5	27,4	20,6	26,8	38,5	55,8	66,0	72,3	74,1	75,5
	$\tau=6,2s$	9,3	60,1	36,5	24,9	30,6	36,8	50,2	66,9	75,8	77,9	77,3

Tableau 4.3-a : Bilan des performances (en %) du procédé de réduction de NO par Recombustion avec le méthane à 973 K, 1073 K et 1173 K.

Φ		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,3	4,2	5,0	5,8	6,7	7,5	8,4	10,0
$[CH_4]/[NO]_0$		2,7	5,5	8,2	10,9	13,6	16,4	18,2	22,7	27,3	31,8	36,4	40,9	45,5	54,5
$T_f = 1213$ K	$\tau=5,6$ s	18,5	28,6	36,5	49,4	73,7	89,0	89,9	87,8	85,6	84,4	84,1	85,7	86,7	88,2

Tableau 4.3-b : Bilan des performances (en %) du procédé de réduction de NO par Recombustion avec le méthane à 1213 K.

Comme principales conclusions à donner sur cette étude, on peut mentionner que globalement, dans l'intervalle de température étudié, le rendement de Recombustion de NO par le méthane augmente avec le temps de passage moyen, la température et la quantité de méthane injecté. Selon la température de fumées, des taux de réduction de 16% ($T_f = 973$ K), 40% ($T_f = 1073$ K), 75% ($T_f = 1173$ K) et 90% ($T_f = 1213$ K) peuvent être obtenus en ajustant correctement les autres paramètres de fonctionnement. Lorsque les conditions de température sont défavorables, notamment en raison d'une valeur trop basse de la température des fumées (i.e. 973 K), il est possible de compenser en ajustant le temps de passage moyen (7,3 s) et la

richesse de la zone de Recombustion ($\Phi = 10$). A plus haute température (i.e. 1213 K), un taux de réduction optimal peut être obtenu avec des valeurs raisonnables du temps de passage (5,6 s) et du facteur de richesse de la zone de Recombustion ($\Phi = 3$).

Certaines précautions doivent cependant être prises dans les conditions de fonctionnement que nous avons utilisées. Ainsi, une grande quantité d'agent réducteur est susceptible de générer des émissions indésirables de CO et de méthane résiduel. D'autre part, dans certaines conditions de fonctionnement, une compétition entre la réduction de NO par Recombustion et la formation de NO par le mécanisme du NO-Précoce peut être observée, ce qui limite l'efficacité du procédé.

1.4 Recombustion du monoxyde d'azote en mode *Hybride*

Même si la Recombustion constitue une technique efficace pour la réduction du NO, la performance du procédé peut être améliorée en utilisant une approche hybride. L'idée de cette approche hybride consiste en un couplage du procédé de Recombustion avec celui de la Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC) en utilisant comme agent réducteur un mélange CH_4/NH_3 . Dans cette configuration on peut assimiler l'ammoniac à un additif au procédé de Recombustion. Plusieurs paramètres de fonctionnement importants influençant la performance de ce procédé ont été évalués.

La **Figure 4.7** présente l'effet de l'addition de NH_3 au méthane lors du traitement des fumées par Recombustion. Les essais ont été réalisés pour une température de fumées de 1173 K et avec une concentration initiale en NO fixée à 1370 ppm. Deux temps de passage (2,4 s et 6,2 s) sont également comparés. Pour chacune des séries de mesures présentant l'effet de l'ajout de NH_3 , le point correspondant à la valeur du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0 = 0$ représente la quantité résiduelle de NO obtenue lors du traitement des fumées par l'ammoniac seul (Réduction Sélective Non Catalytique classique - **Chapitre 5**) avec un rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ fixé à 5. Le choix de cette valeur du rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ découle de l'étude paramétrique de la RSNC dont les résultats seront présentés dans le **Chapitre 5**.

La **Figure 4.7** montre que la concentration en NO dans les fumées diminue de façon très significative avec l'ajout d'ammoniac. Les résultats expérimentaux mettent donc en évidence le gain de performance accessible pour le procédé de réduction lorsqu'est mise en œuvre une approche de Recombustion hybride. A performance identique, l'utilisation d'un procédé hybride nécessite l'injection de quantités de méthane nettement plus faibles qu'en

mode Recombustion. En effet, en faisant varier le rapport $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$ de 0 à 3, l'efficacité du traitement augmente de 20% à 45%, et de 67% à 80% respectivement pour des temps de passage moyens de 2,4 s et 6,2 s. Au-delà de la valeur $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0 = 3$, la quantité supplémentaire de CH_4 injecté n'induit qu'une très faible augmentation du taux de réduction. De plus, dans une configuration de Recombustion classique au méthane, les résultats précédents ont montré que dans des conditions opératoires similaires, la variation du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$ dans l'intervalle 0 - 3, n'induisait aucune réduction significative de NO dans les fumées. Finalement, la technique Hybride associant Recombustion et RSNC présente un gain d'efficacité non négligeable par rapport à la Recombustion classique, surtout lors de l'utilisation de faibles quantités de combustible secondaire (CH_4).

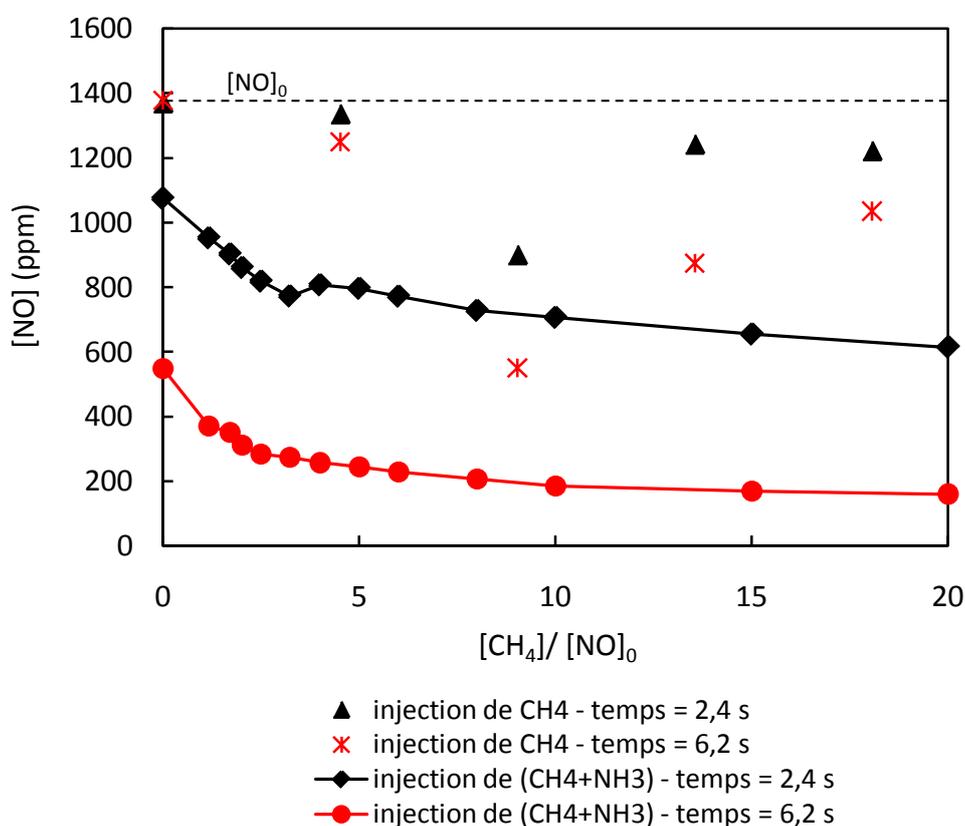


Figure 4.7 : Evolution de la quantité de NO dans les fumées dans le cas de la Recombustion (CH_4) et du procédé hybride (CH_4+NH_3) en fonction du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$.
 $T_f = 1173 \text{ K}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

2 MODELISATION DU PROCEDE DE RECOMBUSTION

2.1 Objectifs généraux de la modélisation cinétique

Un des objectifs de la modélisation cinétique est de reproduire les résultats expérimentaux à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable. La comparaison entre les résultats issus de la modélisation et les mesures expérimentales permet de tester le mécanisme postulé dans des conditions expérimentales bien définies. Lorsque l'accord modélisation / expérience est considéré comme satisfaisant (rapport modélisation / expérience compris entre 0,5 et 2 en termes de fraction molaire des espèces chimiques par exemple), on estime que le mécanisme est validé dans ces conditions. Dans le cas de désaccords importants, il est nécessaire d'affiner et d'optimiser le schéma cinétique ainsi que les paramètres cinétiques des réactions mises en jeu en restant dans leur domaine d'incertitude. L'objectif final est de disposer d'un mécanisme chimique validé dans un domaine de conditions expérimentales le plus large possible. Le mécanisme doit donc être capable de reproduire un large panel de résultats expérimentaux, pour pouvoir être utilisé dans le cadre de la simulation d'applications industrielles (fours ou moteurs par exemple), et le cas échéant, servir d'outil prédictif.

2.2 Codes de calcul utilisés - structure de CHEMKIN II

La modélisation des résultats expérimentaux a été réalisée au moyen du compilateur chimique CHEMKIN II (*Kee et col., 1989*). Ce code est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs de cinétique en phase gazeuse, et de divers utilitaires spécifiques. La structure originale de CHEMKIN II permet à l'utilisateur, à partir de la formulation de tout type de problème de cinétique en phase gazeuse, de développer son propre code de calcul en faisant appel aux sous-programmes disponibles.

CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes : l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens binaires et la bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse. La **Figure 4.8** présente la structure générale de CHEMKIN II avec les relations qui existent entre les différents fichiers. Un calcul de modélisation comprend trois étapes :

1^{ère} étape : Interprétation du mécanisme chimique et calcul des propriétés thermodynamiques et cinétiques du système étudié. L'interpréteur chimique contrôle toutes

les informations relatives aux espèces chimiques impliquées dans le mécanisme, ainsi que le mécanisme chimique proprement dit. Ces informations correspondent à des données d'entrée nécessaires. Une fois ce premier contrôle réalisé, le mécanisme chimique est converti en son équivalent numérique. Les propriétés thermodynamiques de chacune des espèces sont calculées à partir de la base de données correspondante. Cette étape génère un fichier lien binaire utilisé lors des étapes suivantes.

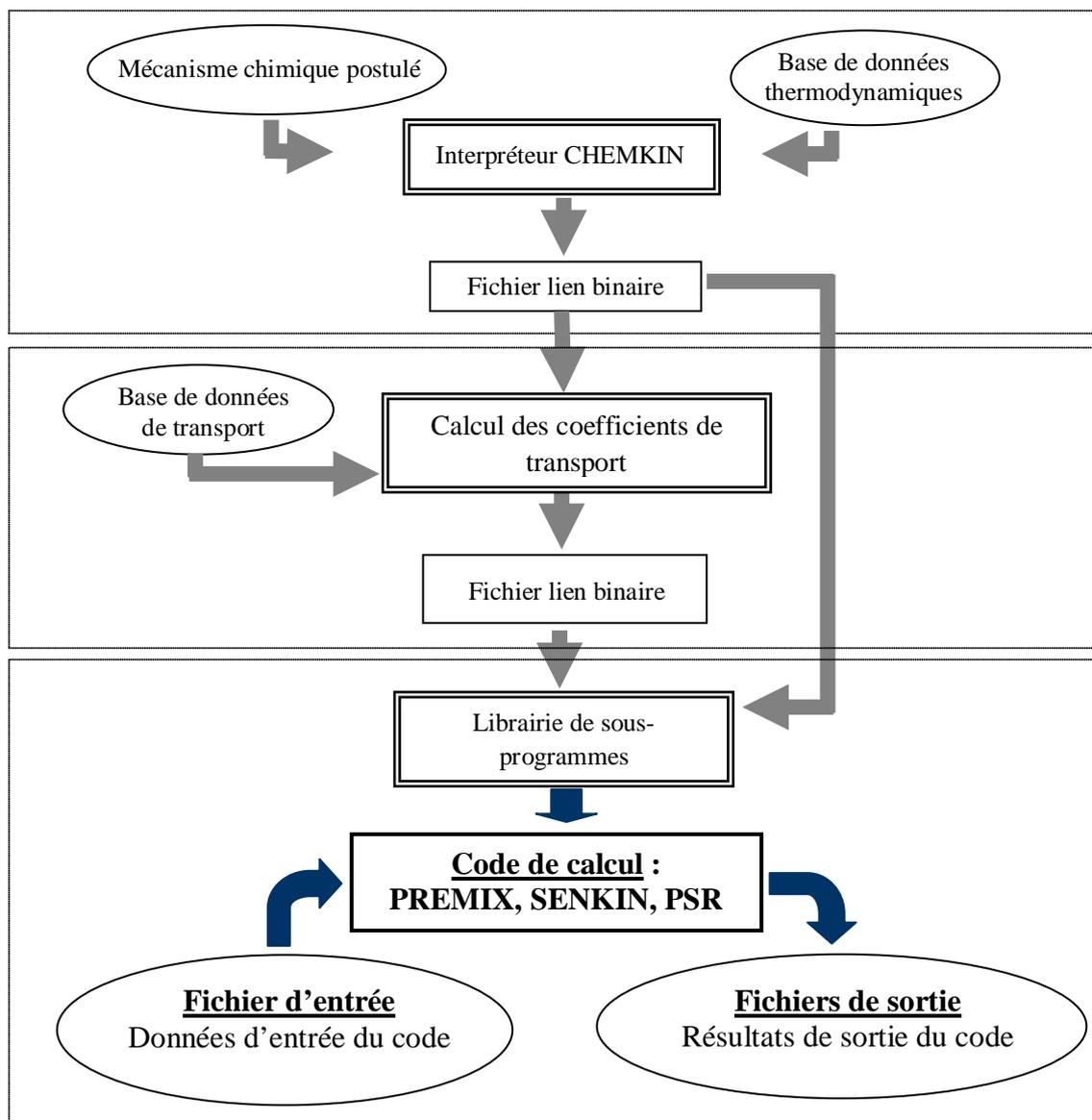


Figure 4.8 : Structure du compilateur chimique CHEMKIN II.

2^{ème} étape : Le code TRANFIT permet d'évaluer, à partir d'une base de données de transport, les coefficients de transport des espèces chimiques (la viscosité, la conductivité

thermique, la diffusion thermique et la diffusion binaire) en fonction de la température. Ces coefficients sont stockés dans un second fichier lien binaire.

3^{ème} étape : Plusieurs codes de calcul de cinétique chimique basés sur le formaliste CHEMKIN permettent de traiter les différents types de réacteur utilisés en recherche : le code PREMIX pour les flammes plates laminaires, le code PSR pour le réacteur parfaitement agité et le code SENKIN pour des réacteurs de type tube à choc, machine à compression rapide, et réacteur à écoulement piston. Lorsque le solveur mathématique aura trouvé une solution et convergé, l'utilisateur pourra disposer de différentes informations telles que les profils de concentration des espèces chimiques impliquées, le profil de la température, ...etc.

Dans ce travail, les deux codes de calcul PREMIX et SENKIN ont été utilisés pour modéliser respectivement la partie brûleur à flamme plate permettant de générer les fumées, et le réacteur dans lequel les procédés de réduction de NO (Recombustion et RSNC) ont été testés.

2.3 Données d'entrée nécessaires à la modélisation

Quatre fichiers d'entrée sont nécessaires pour la modélisation. Il s'agit du fichier *input* (PREMIX et SENKIN) permettant de décrire le milieu réactionnel, le fichier *thermo.dat* (PREMIX et SENKIN) concernant la base de données thermodynamiques des espèces chimiques impliquées dans le mécanisme utilisé, le fichier *trans.dat* (PREMIX seulement) qui décrit la base de données de transport de ces espèces, et enfin le fichier *chem.inp* (PREMIX et SENKIN) qui correspond au mécanisme cinétique détaillé.

Le fichier input : description du milieu réactionnel

Il est nécessaire de décrire le milieu réactionnel à modéliser en spécifiant dans un fichier d'entrée ses principales caractéristiques. Ce fichier peut contenir, selon le code de calcul utilisé, la composition du mélange initial, la pression de travail, le profil de température estimé ou mesuré ainsi qu'une estimation des concentrations des espèces intermédiaires et des espèces présentes dans les gaz brûlés. Il permet d'autre part de spécifier les paramètres de maillage et de convergence à utiliser par le solveur d'équations différentielles lors du calcul.

Le fichier thermo.dat : la base de données thermodynamiques

Les données thermodynamiques d'une espèce k ($C_{p_k}(T)$: chaleur spécifique à pression constante en fonction de la température, H_k : enthalpie et S_k : entropie) proviennent le plus souvent des estimations polynômiales des tables thermochimiques de *JANAF (1971)* et des compilations de *Burcat (1984)*. Pour les espèces dont les données thermodynamiques ne sont pas connues, une estimation de ces paramètres peut être effectuée à l'aide des logiciels *THERM (Ritter et Bozzelli, 1994)* et *THERGAS (Muller et col., 1995)*. En plus des coefficients polynômiaux permettant de calculer les C_{p_k} , H_k et S_k , la base de données fournit des informations relatives aux espèces chimiques (composition, charge électrique, phase).

Le fichier trans.dat : la base de données de transport

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion moléculaire et thermique spécifiques aux espèces et aux mélanges. Les coefficients de transport η_k (viscosité dynamique), λ_k (conductivité thermique), K_k (diffusion thermique) et D_{jk} (diffusion binaire) s'expriment en fonction des variables d'état, pression, température, fraction massique de l'espèce k considérée ainsi que des paramètres de transport moléculaire des espèces. Les équations exprimant les coefficients de transport issues de la théorie cinétique des gaz sont en général très complexes mais des expressions simplifiées peuvent être utilisées tout en conservant une précision suffisante (*Kee et col., 1983, 1986*).

Le fichier chem.inp : le mécanisme chimique détaillé

Dans le mécanisme chimique postulé, les I réactions élémentaires impliquant les K espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante :

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} X_k = \sum_{k=1}^K v''_{ki} X_k \quad (i = 1, \dots, I) \text{ et } (k = 1, \dots, K)$$

Les constantes de vitesse directes k_d des réactions sont décrites sous la forme $k_d = A T^n \exp(-E/RT)$. Lorsqu'elles ne sont pas données, les constantes de vitesse inverses k_i sont calculées à partir des constantes d'équilibre K_{c_i} en utilisant les données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions.

2.4 Procédure de modélisation des procédés de réduction de NO

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'étude des procédés de réduction de NO comprend deux parties (**Figure 4.9**) : un brûleur à flamme plate utilisé pour générer des fumées de propriétés et compositions connues, associé à un réacteur de type piston positionné au dessus du brûleur et utilisé pour l'étude paramétrique des procédés de réduction du NO (Recombustion et RSNC). Pour modéliser l'ensemble du procédé, nous avons utilisé le code de calcul *PREMIX* pour la partie brûleur et le code *SENKIN* pour la partie réacteur.

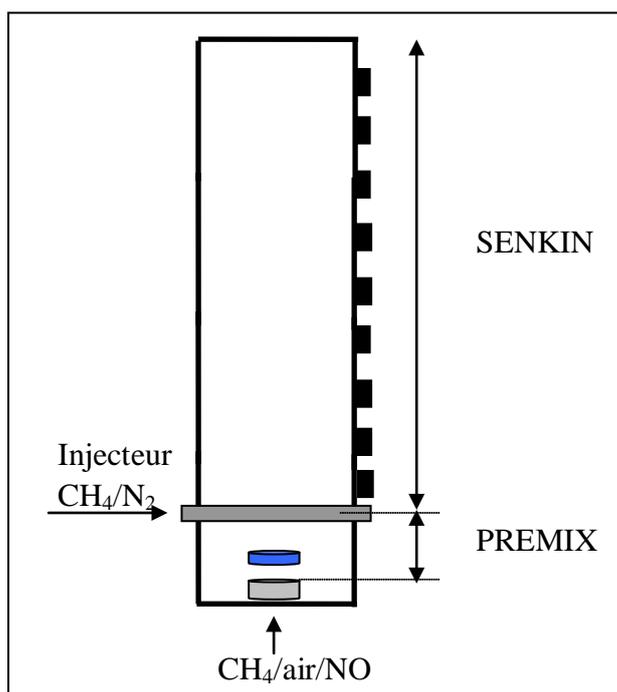


Figure 4.9 : Procédure de modélisation du dispositif expérimental.
Association des deux codes PREMIX et SENKIN.

L'utilisation du code PREMIX permet de déterminer la composition des gaz brûlés au niveau du foyer primaire. La composition des fumées peut être contrôlée expérimentalement au moyen des méthodes analytiques présentées précédemment, notamment en ce qui concerne les espèces CO , CO_2 , H_2O , NO et O_2 (**Chapitre 3**). La composition des fumées est utilisée comme donnée d'entrée pour le code SENKIN en y ajoutant la composition du mélange contenant l'agent réducteur ($\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{additif}$).

2.5 Présentation des mécanismes cinétiques détaillés utilisés

Quatre mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature ont été testés pour reproduire nos résultats expérimentaux. Il s'agit des mécanismes **GDF-Kin[®]3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*). Dans cette partie nous présentons succinctement les principales caractéristiques de ces quatre mécanismes testés sur la chimie de l'azote dans nos conditions expérimentales.

2.5.1 Le mécanisme de Glarborg (*Glarborg et col., 1998*)

Le mécanisme de *Glarborg et col. (1998)* est issu du mécanisme de *Miller et Bowman (1989)*. La dernière version comportant la chimie de l'azote, publiée en 1998, a été mise à jour à partir de travaux antérieurs (*Glarborg, 1991a, 1991b ; Kilpinen, 1992*) réalisés sur des réacteurs à écoulement ($T = 800-1500 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$). Ces travaux portent principalement sur l'oxydation des intermédiaires HCN et HNCO. Ce mécanisme comporte **63 espèces chimiques** intervenant dans **436 réactions réversibles** prenant en compte la chimie des hydrocarbures en C_1 et C_2 , ainsi que la chimie des NO_x . Ce mécanisme a été largement utilisé et testé par différentes équipes et ceci dans un grand nombre de conditions expérimentales. A titre d'exemple, ce mécanisme a été utilisé par *Lecomte (1999)* pour l'étude en réacteur parfaitement agité de la réduction de NO par un mélange méthane/éthane (10:1) à des températures inférieures à 1450 K, et pour des richesses en combustible comprises entre 0,75 et 2,62.

2.5.2 Le mécanisme GRI3.0 (*Smith et col., 1999*)

La dernière version du mécanisme du *Gas Research Institute GRI3.0* est disponible depuis 1999 et succède à la version 2.11 (*Bowman et col., 1996*). Ce mécanisme comporte **76 espèces chimiques** impliquées dans **428 réactions**. Il a été développé afin de rendre compte de la combustion du gaz naturel (mélange méthane/éthane) ainsi que des processus de formation et de réduction des oxydes d'azote. Il a été validé dans de nombreuses conditions expérimentales telles que l'oxydation dans des tubes à choc, les réacteurs à écoulement ainsi que dans des flammes plates laminaires.

2.5.3 Le mécanisme de Konnov (*Konnov et col., 2005*)

La version initiale du mécanisme de *Konnov (2000)* prend en compte l'oxydation des hydrocarbures en C₁ jusqu'à C₆ ainsi que la chimie de l'azote. Ce mécanisme a été validé grâce à des mesures en tube à choc, en flammes laminaires et en réacteur à écoulement (*Konnov, 2000 ; 2001*). Cette version a récemment été optimisée (*Konnov, 2005*) en prenant en compte de nouvelles données expérimentales (*Dagaut et col., 1999 ; Faravelli et col., 2003*). Le mécanisme de *Konnov (2005)* comporte **127 espèces chimiques** impliquées dans **1098 réactions réversibles**.

2.5.4 Mécanisme GDF-Kin[®]3.0_NCN (*El Bakali et col., 2006*)

Le développement du mécanisme GDF-Kin[®] fait l'objet d'une collaboration entre les laboratoires PC2A de Lille, ICARE d'Orléans et GDF Suez. L'objectif est de disposer d'un mécanisme cinétique détaillé capable de rendre compte de l'oxydation du gaz naturel et de la formation des oxydes d'azote, avec une validation dans un large domaine de conditions expérimentales. GDF-Kin[®]3.0 comprend **121 espèces chimiques** impliquées dans **883 réactions réversibles**. Il comporte une chimie très détaillée d'oxydation des alcanes en C₁ jusque C₆ ainsi que la chimie de l'azote. Dans la version GDF-Kin[®]3.0_NCN, le mécanisme du *Prompt-NO* est initié par la réaction de $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$, qui remplace la réaction $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$, thermodynamiquement interdite. Le mécanisme a été validé à partir de comparaisons avec une très large base de données expérimentales de la littérature (*Pillier, 2003 ; Gasnot et col., 1999 ; Berg et col., 1998, 2000 ; Thoman et col., 2000*).

2.6 Modélisation du procédé de Recombustion du NO par le méthane et analyse cinétique

2.6.1 Test des mécanismes de référence

Les différents mécanismes ont d'abord été testés dans le but de prédire l'évolution de NO dans les fumées lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion par le méthane. Quelques exemples de comparaisons entre l'expérience et la modélisation à l'aide des quatre mécanismes sont présentés sur les *Figures 4.10* et *4.11*.

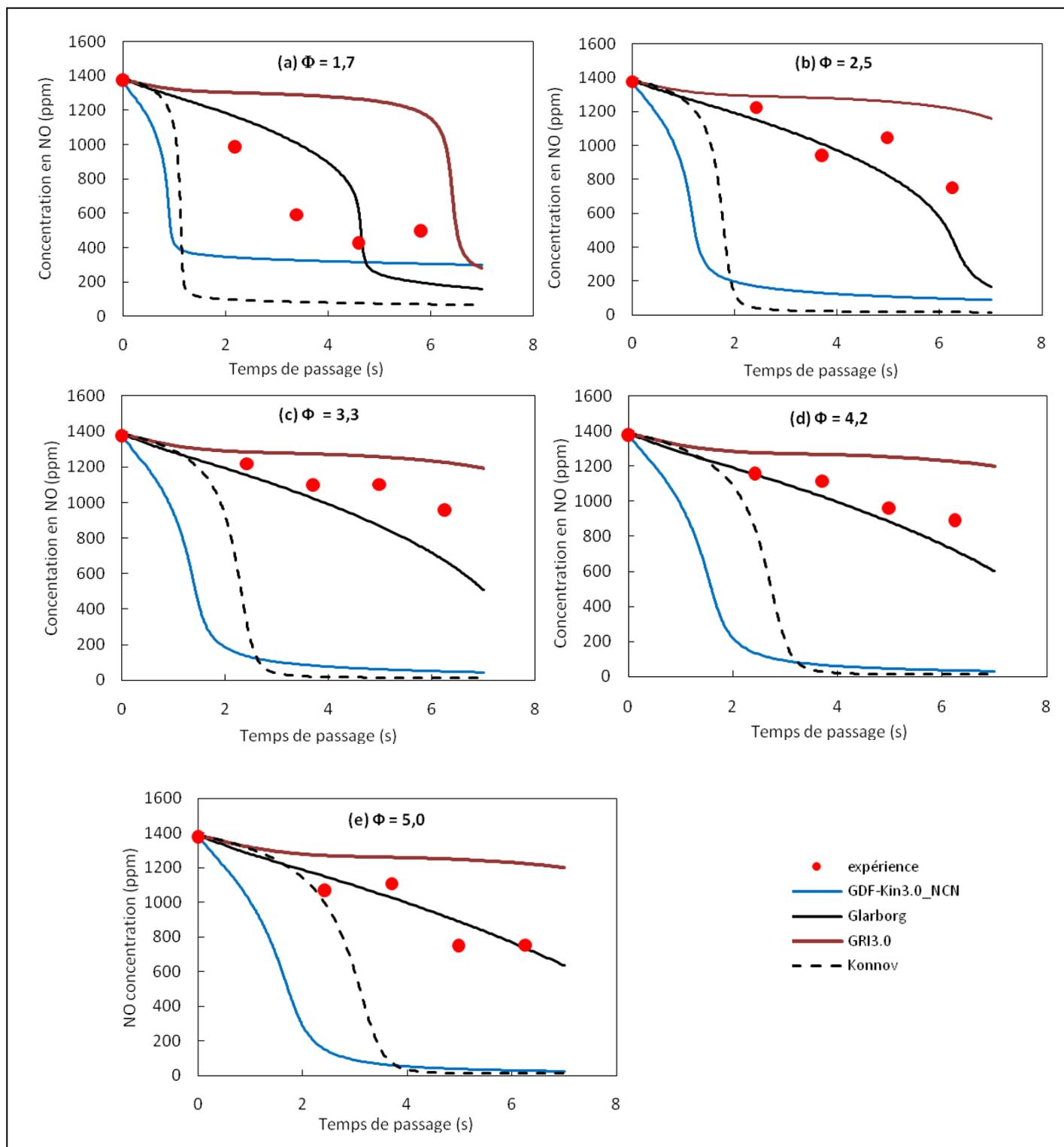


Figure 4.10 : Evolutions expérimentales (*symboles*) et modélisées (*lignes*) de la concentration de NO en fonction du temps de passage moyen (τ) pour différentes richesses (Φ) : (a) $\Phi=1,7$; (b) $\Phi=2,5$; (c) $\Phi=3,3$; (d) $\Phi=4,2$; (e) $\Phi = 5,0$. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $T_f = 1173$ K.

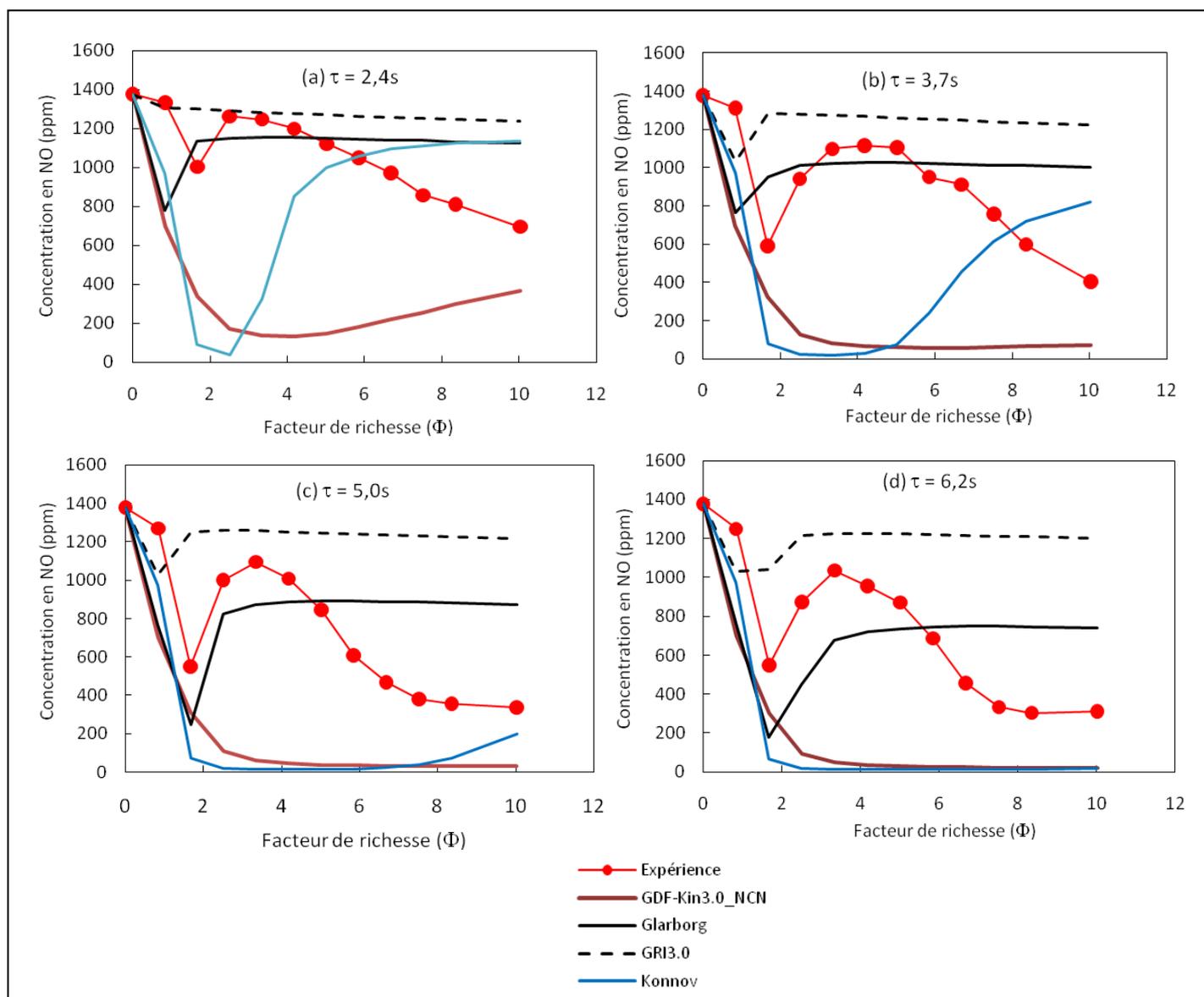


Figure 4.11 : Evolutions expérimentales (*symboles*) et modélisées (*lignes*) de la concentration de NO en fonction de la richesse (Φ) pour différents temps de passage (τ) :
 (a) $\tau=2,4$ s ; (b) $\tau=3,7$ s ; (c) $\tau=5,0$ s ; (d) $\tau=6,2$ s. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $T_f = 1173$ K.

Ainsi, la **Figure 4.10** présente l'évolution expérimentale et modélisée de la concentration de NO dans les fumées à la température de 1173 K en fonction du temps de passage moyen (τ) et pour différentes valeurs du facteur de richesse (Φ). On constate que globalement le mécanisme de **Glarborg** présente un accord expérience / modélisation satisfaisant pour des richesses comprises entre 1,7 et 5,0. Dans le même temps, le mécanisme **GRI3.0** conduit à une surestimation systématique des concentrations de NO pour toutes les richesses. Les deux autres mécanismes, **GDF-Kin@3.0_NCN** et **Konnov**, conduisent à une sous-estimation importante des concentrations en monoxyde d'azote dans les fumées.

La **Figure 4.11** présente l'évolution expérimentale et modélisée de la concentration en NO dans les fumées à la température de 1173 K en fonction du facteur de richesse (Φ) et pour différents temps de passage moyens (τ). Pour des temps de passage compris entre 2,4 s et 6,2 s, l'accord expérience / modélisation le plus satisfaisant est également obtenu avec le mécanisme de **Glarborg**, et ceci aussi bien qualitativement que quantitativement. Le mécanisme met notamment en évidence le pic de réduction du NO pour une richesse proche de 1, phénomène qui avait été observé expérimentalement. Cependant, cet accord satisfaisant n'est obtenu que pour des richesses comprises entre 0 et 5. Au-delà de $\Phi = 5$, le mécanisme de **Glarborg** tend à surestimer les concentrations résiduelles de NO. Les prédictions des mécanismes **GDF-Kin@3.0_NCN** et **Konnov** conduisent à des désaccords importants avec les résultats expérimentaux. Enfin, même s'il a tendance à systématiquement surestimer la quantité de NO présent dans les fumées, le mécanisme **GRI3.0** reproduit qualitativement le pic de réduction du NO observé expérimentalement pour une richesse proche de 2.

Le **Tableau 4.4** regroupe les taux de réduction expérimentaux et prédits par les différents mécanismes pour une température de fumées égale à 1073 K et un temps de passage moyen égal à 6,6 s. Les prédictions des différents mécanismes présentent de fortes disparités. De plus, l'évolution de l'efficacité du procédé avec la richesse de la zone de Recombustion prédite par chacun des mécanismes est globalement différente de celle observée expérimentalement. En effet la modélisation prévoit une diminution de l'efficacité du procédé lorsque Φ augmente, alors que les taux de réduction expérimentaux augmentent avec la richesse. On peut donc considérer que les quatre mécanismes testés ne sont pas parfaitement adaptés pour rendre compte de la Recombustion du NO à basse température ($T_f = 1073$ K).

Taux de réduction de NO	$\Phi = 0,8$	$\Phi = 1,7$	$\Phi = 2,5$	$\Phi = 3,3$	$\Phi = 4,2$	$\Phi = 5,0$
Expérience	2,9%	13,6%	15,1%	14,7%	18,6%	20,8%
GDF-Kin@3.0_NCN	44,8%	35,5%	33,2%	31,8%	30,6%	30,2%
Glarborg	8,5%	7,5%	7,2%	7,1%	7,0%	7,2%
GRI3.0	6,1%	5,5%	5,2%	5,1%	5,2%	5,3%
Konnov	24,8%	78,6%	83,2%	78,3%	65,7%	49,8%

Tableau 4.4 : Evolutions expérimentale et modélisée du taux de réduction de NO en fonction de la richesse (Φ) pour une température de **1073 K** et un temps de passage de 6,6 s.

Par contre, pour une température de fumées de 1213 K (**Tableau 4.5**), les prédictions des quatre mécanismes présentent une évolution du taux de réduction du NO avec la richesse

cohérente avec les résultats expérimentaux. Cependant, pour les richesses les plus basses ($\Phi < 2,5$), les quatre modèles surestiment d'un facteur proche de deux le taux de réduction du monoxyde d'azote. A cette température de fumées, le mécanisme de **Glarborg** conduit à un accord expérience / modélisation globalement satisfaisant, comme pour $T_f = 1073$ K.

Taux de réduction de NO	$\Phi = 0,5$	$\Phi = 1,5$	$\Phi = 2,5$	$\Phi = 3,3$	$\Phi = 4,2$	$\Phi = 5,1$
Expérience	18,5%	36,5%	73,7%	89,9%	87,8%	85,6%
GDF-Kin@3.0_NCN	26,5%	70,9%	93,8%	97,6%	98,6%	99,0%
Glarborg	24,3%	76,7%	97,2	97,5%	97,1%	96,5%
GRI3.0	22,1%	89,2%	91,9%	89,3%	86,4%	83,3%
Konnov	17,8%	75,8%	99,5%	99,6%	99,7%	99,7%

Tableau 4.5 : Evolutions expérimentale et modélisée du taux de réduction de NO en fonction de la richesse (Φ) pour une température de **1213 K** et un temps de passage de 5,6 s.

Pour conclure, on peut considérer que globalement le mécanisme de **Glarborg** reproduit le mieux nos résultats expérimentaux. Dans la suite, nous avons donc utilisé ce mécanisme pour analyser les vitesses élémentaires des réactions impliquées dans les processus de consommation et de formation de NO dans nos conditions expérimentales.

2.6.2 Consommation et formation de NO

Les **Tableaux 4.6, 4.7 et 4.8** présentent les vitesses nettes (v) des réactions les plus importantes impliquées dans la cinétique de consommation et de formation du NO. Elles ont été calculées à trois richesses ($\Phi = 0,8 ; 1,7 ; 3,3$), pour une température de fumées $T_f = 1173$ K et pour un temps de passage moyen $\tau = 6,2$ s. Ces trois richesses ont été retenues car elles caractérisent les conditions de fonctionnement du réacteur pour lesquelles le pic de réduction du NO a été observé expérimentalement (**Figure 4.11-d**). Pour une réaction donnée, la vitesse nette (v) est définie comme étant la différence entre la vitesse de la réaction directe (v_D) et celle de la réaction inverse (v_I) (i.e. $v = v_D - v_I$). Les contributions à la consommation (CC) et à la production (CP) de NO ont également été calculées et sont présentées dans les tableaux. Ces pourcentages de contribution sont calculés en comparant la vitesse de chaque réaction avec la somme des vitesses de toutes les réactions contribuant à la consommation ou à la formation de NO.

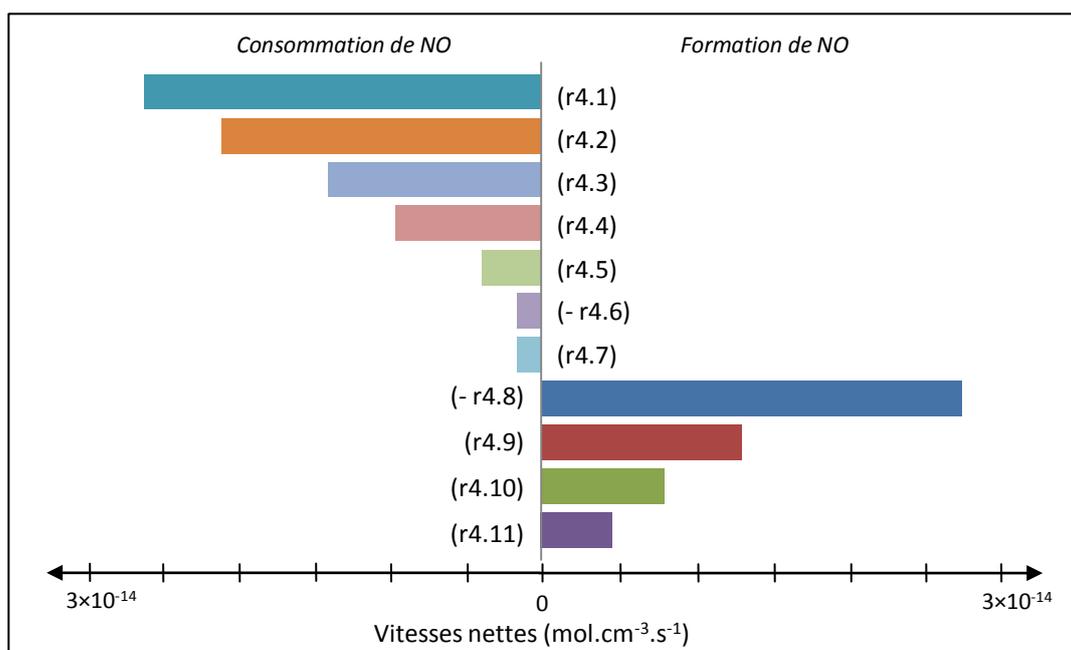


Figure 4.12 : Vitesses des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173 \text{ K}$; $\tau = 6,2 \text{ s}$; $\Phi = 0,8$.

	Réactions de consommation de NO	CC (NO)
(r4.1)	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$	32,6 %
(r4.2)	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	26,2 %
(r4.3)	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$	17,5 %
(r4.4)	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} = \text{HONO} + \text{M}$	11,9 %
(r4.5)	$\text{NO} + \text{H} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$	4,8 %
(- r4.6)	$2\text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	1,9 %
(r4.7)	$\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	1,9 %
	Réactions de formation de NO	CP (NO)
(- r4.8)	$\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{NO} + \text{HO}_2$	52,0 %
(r4.9)	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	24,0 %
(r4.10)	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	15,1 %
(r4.11)	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	8,7 %

Tableau 4.6: Contributions des réactions prépondérantes pour la consommation (CC) et la formation (CP) de NO à $T_f = 1173 \text{ K}$, $\tau = 6,2 \text{ s}$ et $\Phi = 0,8$.

Pour une richesse égale à 0,8 (**Figure 4.12** et **Tableau 4.6**) caractérisant une zone de Recombustion pauvre en combustible, NO est principalement consommé par des réactions avec O, OH, H et NCO :





Il est intéressant de noter que dans ces conditions de fonctionnement, aucune réaction mettant en jeu les radicaux CH_i ne contribue à la consommation du monoxyde d'azote. Ainsi, pour cette richesse de Recombustion de 0,8 la consommation de NO conduit à la formation des espèces NO_2 , N_2O , N_2 , HONO (acide nitreux) et HNO (radical nitroxy). Près de 20% du NO consommé est directement réduit en azote moléculaire.

Les espèces NO_2 et HNO réagissent ensuite avec les radicaux H, O et OH pour reformer NO :



L'espèce HONO formée par la réaction (r4.4), réagit ensuite avec les radicaux OH pour finalement former NO_2 :



Pour ce qui est du protoxyde d'azote (N_2O) formé par les réactions (r4.2) et (-r4.6), celui ci se décompose rapidement en formant N_2 :



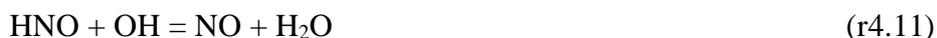
Globalement, il existe donc des équilibres partiels entre NO et NO_2 , et entre NO et HNO. Au final ces équilibres limitent la réduction de NO. La diminution de la concentration en monoxyde d'azote dans les fumées est donc principalement due aux deux réactions (r4.2 : $\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$) et (r4.3 : $\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}_2$), et dans une moindre mesure à la réaction (- r4.6 : $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$). Le radical isocyanate NCO impliqué dans les réactions (r4.2) et (r4.3) est essentiellement formé à partir de HCN selon la séquence réactionnelle $\text{HCN} \rightarrow \text{HNCO} / \text{HOCN} / \text{CN} \rightarrow \text{NCO}$. De plus, la somme des vitesses des réactions de consommation de NO est presque deux fois plus importante que celle des vitesses de réactions de formation de NO (**Figure 4.12**). Cette différence permet d'expliquer la diminution globale de la concentration de NO de près de 10% dans les fumées dans ces

conditions expérimentales (**Figure 4.11-d**). Il est intéressant de noter qu'aucune réaction de Recombustion ne figure parmi les principales réactions de consommation de NO. L'analyse cinétique a montré que ces réactions de Recombustion contribuent pour moins de 1% à la consommation totale de NO.

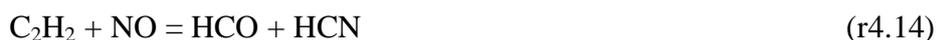
Lorsque le facteur de richesse de la zone de Recombustion (Φ) est fixé à **1,7** (**Figure 4.13** et **Tableau 4.7**), on observe également l'établissement des équilibres partiels NO/HNO et NO/NO₂. Près de 6% du NO réagit avec H et HO₂ pour produire HNO et NO₂ via les réactions (r4.5) et (r4.8) :



Comme dans le cas de la richesse $\Phi = 0,8$, HNO et NO₂ réagissent ensuite avec les radicaux H et OH pour reformer NO :



Les réactions les plus importantes pour la consommation de NO sont celles qui impliquent les espèces C₂H₂, NH₂, HCCO (radical ketenyl) et CH₃ :



Les réactions faisant intervenir C₂H₂ (r4.14) et NH₂ (r4.15 et r4.16) contribuent pour plus de 75% de la consommation globale de NO. La présence d'acétylène dans la zone de Recombustion s'explique par le processus d'oxydation du méthane injecté qui peut être résumé par la séquence CH₄ → CH₃ → C₂H₆ → C₂H₅ → C₂H₄ → C₂H₃ → C₂H₂.

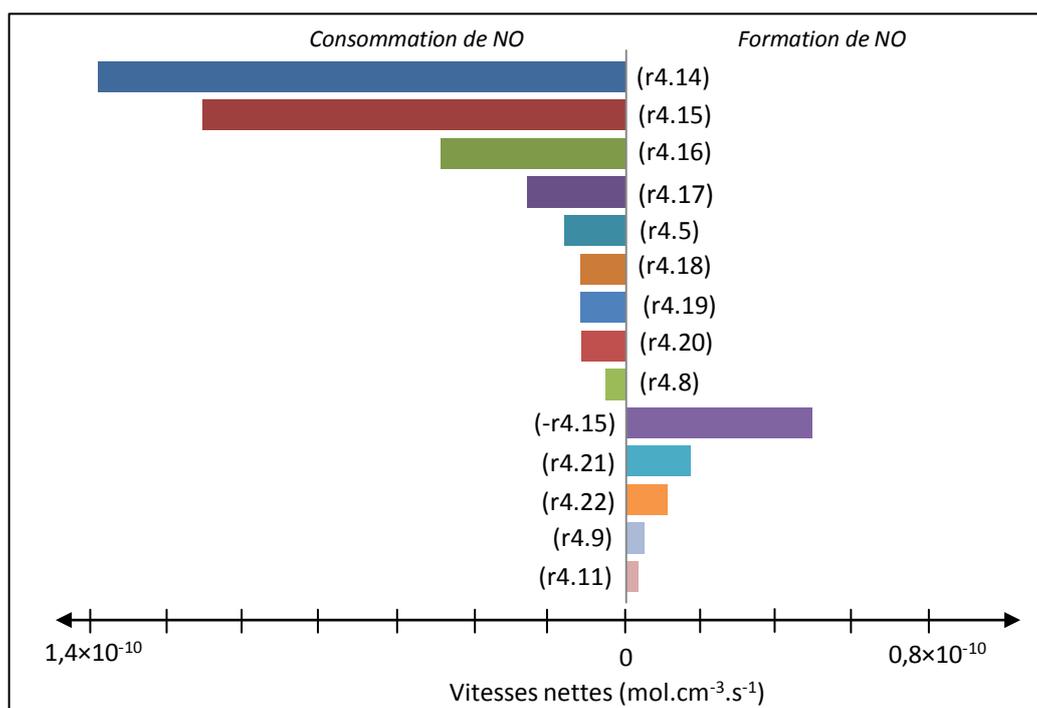


Figure 4.13: Vitesses des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 1,7$.

	Réactions de consommation de NO	CC (NO)
(r4.14)	$C_2H_2 + NO = HCO + HCN$	35,2
(r4.15)	$NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	28,3
(r4.16)	$NH_2 + NO = NNH + OH$	12,4
(r4.17)	$HCCO + NO = HCN + CO_2$	6,6
(r4.5)	$NO + H + M = HNO + M$	4,1
(r4.18)	$CH_3 + NO = HCN + H_2O$	3,1
(r4.19)	$CH_3 + NO = H_2CN + OH$	3,1
(r4.20)	$HCCO + NO = HCNO + CO$	3,0
(r4.8)	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	1,4
	Réactions de formation de NO	CP (NO)
(- r4.15)	$N_2 + H_2O = NH_2 + NO$	57,6
(r4.21)	$HNO + H = H_2 + NO$	19,9
(r4.22)	$HCNO + OH = CH_2O + NO$	13,0
(r4.9)	$NO_2 + H = NO + OH$	5,7
(r4.11)	$HNO + OH = NO + H_2O$	3,8

Tableau 4.7: Contributions des réactions prépondérantes à la consommation (CC) et à la formation (CP) de NO à $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s et $\Phi = 1,7$.

D'autre part, les réactions (r4.15) et (r4.16) qui font intervenir NH_2 et qui caractérisent plutôt un procédé de RSNC contribuent de façon significative à la consommation de NO. Le radical NH_2 est principalement formé par la séquence $HCN \rightarrow HNCO \rightarrow NH_2$.

L'espèce NNH formée par la réaction $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ (r4.16) est principalement transformée en N_2 par les réactions avec O_2 et NH_2 ainsi que par décomposition. L'espèce HCNO formée lors de la réaction $\text{HCCO} + \text{NO} = \text{HCNO} + \text{CO}$ (r4.20) participe à la production de NO via la réaction avec le radical OH pour ensuite former un nouvel équilibre partiel NO/HCNO :



Il est intéressant de noter que pour la richesse $\Phi = 1,7$, les réactions d'initiation du procédé de Recombustion (r4.18) et (r4.19) participent au processus de consommation de NO même si leur contribution globale reste faible (6,2%) :

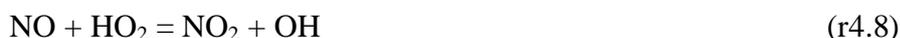


L'espèce H_2CN formée via la réaction (r4.19) participe à la formation du HCN :



Pour cette richesse de la zone de Recombustion, la somme des vitesses des réactions de consommation de NO est près de quatre fois plus importante que celle des vitesses des réactions de formation de NO (**Figure 4.13**). Ceci explique la diminution globale de la concentration de NO de près de 60% dans les fumées dans ces conditions expérimentales (**Figure 4.11-d**). Notons également que ce facteur était seulement de deux pour la richesse $\Phi = 0,8$.

Dans des conditions plus riches en combustible ($\Phi = 3,3$) (**Figure 4.14** et **Tableau 4.8**), NO est principalement transformé en NO_2 en réagissant avec les radicaux HO_2 :



On constate également que, comme pour la richesse $\Phi = 1,7$, les réactions d'initiation du procédé de Recombustion (r4.18) et (r4.19) contribuent de façon significative à la consommation de NO :



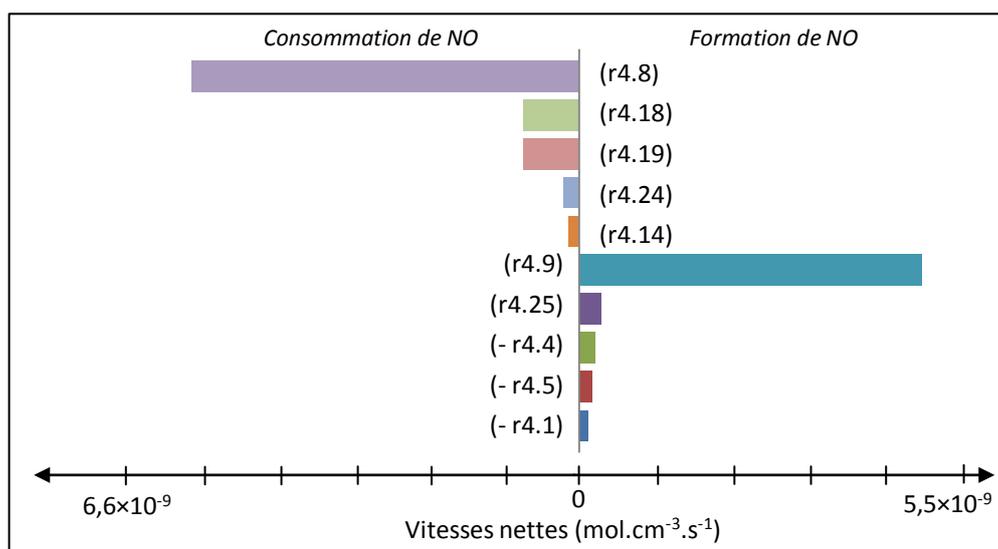


Figure 4.14: Vitesses des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 3,3$.

	Réactions de consommation de NO	CC (NO)
(r4.8)	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	73,1
(r4.18)	$\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	10,6
(r4.19)	$\text{CH}_3 + \text{NO} = \text{H}_2\text{CN} + \text{OH}$	10,6
(r4.24)	$\text{NO} + \text{HCO} = \text{HNO} + \text{CO}$	2,8
(r4.14)	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NO} = \text{HCO} + \text{HCN}$	2,0
	Réactions de formation de NO	CP (NO)
(r4.9)	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	85,4
(r4.25)	$\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{NO}$	5,4
(- r4.4)	$\text{HONO} + \text{M} = \text{NO} + \text{OH} + \text{M}$	4,0
(- r4.5)	$\text{HNO} + \text{M} = \text{NO} + \text{H} + \text{M}$	3,1
(- r4.1)	$\text{NO}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	2,1

Tableau 4.8: Contributions des réactions prépondérantes pour la consommation (CC) et la formation (CP) de NO à $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s et $\Phi = 3,3$.

La consommation de NO s'effectue également par les réactions (r4.24) et (r4.14) :



Certaines des espèces chimiques formées par ces 5 réactions principales de consommation de NO contribuent à reformer du NO dans les fumées. C'est notamment le cas de NO₂ et HNO selon les réactions :



Dans cette dernière configuration expérimentale, on constate également la présence des équilibres partiels NO/NO₂ et NO/HNO. Ces équilibres partiels font que la diminution globale du NO dans les fumées est essentiellement assurée par les réactions de Recombustion avec CH₃ (r4.18 : CH₃ + NO = HCN + H₂O et r4.19 : CH₃ + NO = H₂CN + OH) et C₂H₂ (r4.14 : C₂H₂ + NO = HCO + HCN). D'autre part, la somme des vitesses des réactions de consommation du NO n'est que légèrement supérieure (de 30%) à celle des réactions de formation du NO (**Figure 4.14**). Pour ces raisons, le processus de réduction de NO est globalement moins efficace qu'à $\Phi = 1,7$.

Cette première analyse permet d'expliquer la présence d'un pic de réduction de NO lorsque la richesse de la zone de Recombustion varie de 0,8 à 3,3. L'évolution des vitesses de consommation et de formation du monoxyde d'azote montre bien une augmentation de la consommation de NO entre $\Phi = 0,8$ et $\Phi = 1,7$ suivi d'une augmentation significative de la formation de NO entre $\Phi = 1,7$ et $\Phi = 3,3$. On peut compléter cette analyse en comparant la somme des vitesses des réactions de consommation du NO à la somme des vitesses des réactions de formation du NO dans ce domaine de richesse (**Tableau 4.9**).

Facteur de richesse (Φ)	$\Phi = 0,8$ ([CH ₄]/[NO ₀] = 4,5)	$\Phi = 1,7$ ([CH ₄]/[NO ₀] = 9,1)	$\Phi = 3,3$ ([CH ₄]/[NO ₀] = 18,2)
Σ Vitesses de Formation NO (mole/cm ³ .s)	$4,83 \times 10^{-14}$	$8,24 \times 10^{-11}$	$5,84 \times 10^{-09}$
	↘ × 1700		↘ × 70
Σ Vitesses de Consommation de NO (mole/cm ³ .s)	$7,07 \times 10^{-14}$	$3,72 \times 10^{-10}$	$7,65 \times 10^{-09}$
	↘ × 5300		↘ × 20
$\frac{\Sigma \text{ Vitesses de Consommation NO}}{\Sigma \text{ Vitesses de Formation NO}}$	1,5	4,5	1,3

Tableau 4.9 : Evolution de la somme des vitesses de formation et de consommation de NO en fonction de la richesse ; mécanisme de **Glarborg** ; T_f = 1173 K, τ = 6,2 s ; $\Phi = 0,8 / 1,7 / 3,3$.

On constate que la somme des vitesses de formation et de consommation de NO augmentent toutes deux avec la richesse. Entre $\Phi = 0,8$ et $\Phi = 1,7$, l'importance relative du processus de formation du NO augmente d'un facteur 1700. Dans le même temps, l'importance relative du mécanisme de réduction du NO augmente d'un facteur 5300. Ainsi, dans cet intervalle de richesse, le rapport entre les vitesses des réactions de consommation de

NO et celles de formation de NO augmente de 1,5 à 4,5. La prépondérance des réactions du processus de réduction de NO peut expliquer l'augmentation du taux de réduction de NO dans ce domaine de richesse.

Par contre ce n'est plus le cas pour des richesses comprises entre 1,7 et 3,3. En effet, dans cette zone, l'importance relative du processus de formation de NO augmente d'un facteur 70, alors que dans le même temps, celle du processus de réduction de NO augmente seulement d'un facteur 20. Le rapport entre les vitesses des deux processus varie donc de 4,5 à 1,3 lorsque la richesse de la zone de Recombustion augmente de 1,7 à 3,3. La diminution de ce rapport peut donc expliquer l'augmentation de la concentration en NO dans les fumées dans cette gamme de richesse. Le phénomène observé expérimentalement est bien reproduit par le mécanisme de **Glarborg** (Glarborg et col., 1998). Cette observation souligne le fait qu'il est important de trouver un bon compromis entre la quantité d'agent réducteur à injecter et le rendement de Recombustion souhaité, et ceci selon la température des fumées et le temps de passage moyen caractérisant l'installation.

L'acide cyanhydrique HCN est une espèce clé aussi bien dans le procédé de Recombustion de NO que dans le mécanisme de formation du NO-Précoce. La mesure de l'évolution de la concentration de HCN dans le domaine de richesse testé pourrait conforter cette hypothèse de compétition entre la Recombustion de NO et la formation de NO par le mécanisme du NO-Précoce. Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer HCN par spectroscopie d'absorption Infrarouge IRTF dans nos conditions expérimentales du fait des fortes interférences spectrales entre HCN, H₂O et CH₄. Cependant, pour finaliser cette étude, nous avons regroupé dans le **Tableau 4.10** les fractions molaires de HCN calculées à l'aide du mécanisme de **Glarborg** (Glarborg et col., 1998) dans la gamme de richesse 0,8-3,3 et nous les avons comparées avec celles de NO.

Φ	0,8	1,7	3,3
X (NO)	$7,66 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$6,84 \times 10^{-4}$
X (HCN)	$1,31 \times 10^{-9}$	$7,13 \times 10^{-4}$	$5,28 \times 10^{-4}$

Tableau 4.10 : Evolution des fractions molaires de NO et de HCN en fonction de la richesse Φ calculées par le mécanisme de **Glarborg** (Glarborg et col., 1998). $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s.

Ainsi, on constate qu'entre $\Phi = 0,8$ et $\Phi = 1,7$ la fraction molaire de HCN augmente de façon très significative. En parallèle, la fraction molaire de NO diminue également de façon significative. Dans ce domaine de richesse, l'augmentation de la quantité de CH_4 injecté induit donc une augmentation de la quantité de HCN formé du fait de l'importance des réactions du type $\text{CH}_i + \text{NO}$. L'augmentation de la quantité de HCN s'accompagne donc d'une diminution de celle de NO. Par contre entre $\Phi = 0,8$ et $\Phi = 1,7$ la fraction molaire de NO augmente d'un facteur proche de quatre alors que celle de HCN diminue de 25%. Dans ce domaine de richesse, la diminution de la fraction molaire de HCN s'explique par une efficacité moins importante des réactions du type $\text{CH}_i + \text{NO}$ associée à une oxydation de HCN pour finalement former NO.

3 CONCLUSIONS

L'étude de la réduction du monoxyde d'azote par Recombustion avec le méthane a été réalisée dans un réacteur de laboratoire constitué de deux zones réactionnelles : un brûleur de type Mc Kenna permettant de stabiliser une flamme plate afin de générer des fumées de composition connue, et une zone régulée en température située au-dessus du brûleur constituant un réacteur dans lequel le procédé de réduction de NO a été mis en œuvre.

Une étude paramétrique a été réalisée afin d'évaluer l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur l'efficacité du procédé de Recombustion. Globalement, la performance du procédé augmente avec la température des fumées, le facteur de richesse dans la zone de Recombustion, le temps de passage moyen, ainsi que la concentration initiale en NO. Un taux de réduction maximal de 90% a été obtenu.

Une approche hybride associant l'injection de méthane à l'utilisation d'ammoniac comme additif a également été testée. L'objectif de cette étude était d'évaluer l'efficacité du procédé de Recombustion lors de l'utilisation d'un additif. L'ammoniac a été choisi comme additif car c'est un composé couramment utilisé comme agent réducteur lors de la mise en œuvre du procédé RSNC. Cette approche hybride permet d'évaluer les performances de la Recombustion Avancée de NO, technique dont le principe est de coupler la Recombustion à la Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC). Les résultats obtenus montrent que la performance du procédé est nettement améliorée en ajoutant de l'ammoniac au méthane. Cet additif permet notamment de disposer de taux de réduction intéressants pour des domaines de température de fumées plus bas tout en utilisant une quantité moindre de méthane.

Les résultats expérimentaux obtenus en mode Recombustion ont ensuite été comparés à ceux issus de la modélisation en utilisant quatre mécanismes cinétiques détaillés de la littérature : **GDF-Kin[®]3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*). Dans nos conditions expérimentales, l'accord expérience / modélisation le plus satisfaisant a été obtenu avec le mécanisme de **Glarborg**. L'analyse cinétique des vitesses des réactions de consommation et de formation du NO a montré que, dans certaines conditions de richesse dans la zone de Recombustion, il pouvait exister une compétition entre les mécanismes de Recombustion et du NO-Précoce qui peut induire une diminution significative du taux de réduction de NO.

REFERENCES

- Berg, P.A., Hill, D.A., Noble, A.R., Smith, G.P., Jeffries, J.B., Crosley, D.R.** (2000). Absolute CH Concentration Measurement in Low-Pressure Methane Flames: Comparison with Model Results. *Combustion and Flame*, **121**, 223-235.
- Berg, P.A., Smith, G.S., Jeffries, J.B., Crosley, D.R.** (1998). Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames ». *27th Symposium International on Combustion*, 1377-1384.
- Bowman, C.T., Hanson, R.K., Davidson, D.F., Gardiner, W.C., Lissianski, Jr. V., Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Goldenberg, M.** (1996). Mechanism Gas Research Institute 2.11. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Burcat, A.** (1984). Thermochemical Data for Combustion Calculations. Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Ed., Springer-Verlag, New-York, 455.
- Casaca, C., Costa, M.** (2005). The effectiveness of reburning using rice husk as secondary fuel for NO_x reduction in a furnace. *Combustion Science and Technology*, **177**, 539 – 557.
- Dagaut, P., Lecomte, F.** (2003). Experimental and kinetic modeling study of the reduction of NO by hydrocarbons and interactions with SO₂ in a JSR at 1 atm. *Fuel*, **82**, 1033 – 1040.
- Dagaut, P., Lecomte, F., Chevailler, S., Cathonnet, M.** (1998). Experimental and detailed kinetic modelling of nitric oxide reduction by natural gas blend in simulated reburning conditions. *Combustion Science and Technology*, **139**, 329 – 363.
- Dagaut, P., Lecomte, F., Chevailler, S., Cathonnet, M.** (1999). Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and simple fuels over an extended temperature range: experimental and detailed kinetic modeling. *Combustion Science and Technology*, **148**, 27-57.
- Dagaut, P., Lecomte, F., Chevailler, S., Cathonnet, M.** (1999). The Reduction of NO by Ethylene in a Jet-Stirred Reactor at 1 Atm: Experimental and Kinetic Modelling. *Fuel*, **78**, 1245 – 1252.
- Dagaut, P., Luche, J., Cathonnet, M.** (2001). Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm: experimental and kinetic modeling. *Fuel*, **80**, 979 – 986.
- 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.
- Faravelli, T., Frassoldati, A., Ranzi, E.** (2003). Kinetic Modeling of the Interactions between NO and HC. *Combustion and Flame*, **132**, 188-207.
- Gasnot, L., Desgroux, P., Pauwels, J.F., Sochet, L.R.** (1999). Detailed Analysis of Low-pressure Premixed Flames of CH₄ + O₂ + N₂: A Study of Prompt-NO. *Combustion and Flame*, **117**, 291-306.
- Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, J.A.** (1998). Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, **115**, 1 – 27.
- Glarborg, P., Hadvig, S.** (1991). Development and test of a kinetic model for natural gas combustion. Nordisk Gasteknisk Center, project “Modeling and Chemical Reaction”.
- Glarborg, P., Karll, B.** (1991). Reburning: Process Parameters, Implementation and NO_x reduction potential. Nordisk Gasteknisk Center, final report of the project EFP-89 journal nr 1323/89.17.

JANAF. (1971). Thermochemical tables. National Standard Reference Data Service, NSRDS-NBS 37.

Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A. (1989). Chemkin II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. SANDIA National Laboratories Report, SAND89-8009D, UC-706, Reprinted January 1993.

Kee, R.J., Warnatz, J., Miller, J.A. (1983). A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients. SANDIA National Laboratories Report, SAND83-8209.

Kilpinen, P., Glarborg, P., Hupa, M. (1992). Reburning Chemistry : a Kinetic Modeling Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 1477-1490.

Konnov, A.A., Barnes, F., Bromly, J., Zhu, J., Zhang, D.K. (2005). The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide by ethane at low temperatures. *Combustion and Flame*, **141**, 191-199.

Konnov, A.A., De Ruyck, J. (2000). Brief communication: the new route forming NO via NNH. *Combustion and Flame*, **121**, 548-550.

Konnov, A.A., De Ruyck, J. (2001). Temperature-dependent rate constant for the reaction $\text{NNH} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$. *Combustion and Flame*, **125**, 1258-1264.

Lecomte, F. (1999). Etude Expérimentale et Modélisation de la Réduction des Oxydes d'Azote par Recombustion au Gaz Naturel. Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans.

Marschallek, K. (2006). Analyse de flammes prémélangées méthane / monoxyde d'azote / ammoniac / air : expérience, modélisation, application à la réduction des oxydes d'azote. *Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies*.

Marschallek, K., Ganot, L., Pauwels, J.F. (2007). Kinetic of NO formation and consumption in methane – air flames. *Third European Combustion Meeting ECM 2007*.

Miller, J.A., Bowman, C.T. (1989). Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **15**, 287-338.

Muller, C., Michel, V., Scacchi, G., Côme, G.M. (1995). THERGAS: A Computer Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free Radicals in the Gas Phase. *Journal of Chemical Physics*, **92**, 1154-1178.

Pillier, L. (2003). Formation de monoxyde d'azote dans des flammes prémélangées $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$: Etude expérimentale par diagnostics laser et modélisation. *Thèse Doctorat de l'Université de Lille 1 - Sciences et Technologies*.

Ritter, E.R., Bozzelli, J.W. (1994). Therm: Thermo Estimation for Radical and Molecules. Revision 4.5.

Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, Jr. W.C., Lissianski, V.V., Qin, Z. (1999). Mechanism Gas Research Institute 3.0: <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>

Thoman, J.W., Mc Ilroy, A. (2000). Absolute CH Radical Concentrations in Rich Low-Pressure Methane-Oxygen-Argon Flames via Cavity Ringdown Spectroscopy of the $\text{A}^2 \Delta\text{-X}^2 \Pi$ Transition. *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 21, 4953.

Chapitre 5

Étude paramétrique du procédé
de Réduction Sélective Non
Catalytique du monoxyde
d'azote par l'ammoniac

Chapitre 5

ETUDE PARAMETRIQUE DU PROCEDE DE REDUCTION SELECTIVE NON CATALYTIQUE DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'AMMONIAC

Une étude paramétrique du procédé de **Réduction Sélective Non-Catalytique** du monoxyde d'azote par l'ammoniac (RSNC/NH₃) a été réalisée. Le procédé RSNC constitue une alternative particulièrement efficace et sélective pour la réduction du monoxyde d'azote NO dans les fumées industrielles. Un des principaux objectifs de ce travail est d'évaluer l'influence des paramètres de fonctionnement de l'installation sur l'efficacité du procédé. L'étude a été réalisée selon les mêmes protocoles que ceux décrits précédemment et mis en œuvre pour l'étude du procédé de Recombustion.

L'influence de cinq paramètres de fonctionnement sur le procédé RSNC a été analysée expérimentalement : l'importance de la quantité d'agent réducteur injecté (NH₃), le temps de passage moyen, la concentration initiale en NO dans les fumées, la concentration en O₂ dans les fumées ainsi que la température des fumées. L'étude a été réalisée en ajustant chacun de ces paramètres dans une large gamme de valeurs afin notamment de déterminer une valeur optimale pour chacun d'entre eux dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire à l'échelle d'un réacteur de laboratoire.

1 CONFIGURATION EXPERIMENTALE

1.1 Configuration expérimentale et objectif de l'étude

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur la performance de dénitrification du procédé RSNC. Les différents paramètres de fonctionnement sont récapitulés dans le **Tableau 5.1**. Il s'agit d'optimiser les paramètres pour obtenir le meilleur taux de réduction.

Paramètres de fonctionnement		
Mélanges réducteur		NH ₃ / N ₂
Température des fumées (K)		973 – 1193
Brûleur	Débit d'air comprimé (L/h)	670
	Débit de CH ₄ (L/h)	70,4
	Ensemencement en NO (L/h)	1,1
	Débit total (L/h)	741,5
	Richesse de la flamme (ϕ)	1,03
Injecteur	Débit de NH ₃ injecté (L/h)	1,1 – 5,5
	Débit de N ₂ (L/h)	complément à 60 L/h
	Débit total (L/h)	60
Rapport Stœchiométrique Normalisé NSR([NH ₃]/[NO] ₀)		1 – 5
Concentration initiale en NO		1370 ppm
% O ₂ dans les gaz brûlés		0,22%
Temps de passage moyen τ (s)		0,4 – 7
Pression (Pa)		1,013×10 ⁵

Tableau 5.1 : Valeurs des paramètres expérimentaux pour l'étude du procédé RSNC/NH₃.

Les essais sont réalisés dans une fenêtre de température des fumées relativement basse et étroite comprise entre 973 K et 1193 K. Comme dans le cas de la Recombustion, une flamme plate prémélangée CH₄/airensemencée avec une quantité fixe de monoxyde d'azote (i.e. 1370 ppm) est utilisée pour générer des fumées de composition connue. La flamme est stabilisée à pression atmosphérique et a une richesse légèrement supérieure à la stœchiométrie ($\phi = 1,03$). Dans nos conditions expérimentales, la réactivité de l'ammoniac injecté est extrêmement sensible à la teneur en O₂ dans les fumées. Le rôle joué par la richesse sur le procédé RSNC/NH₃ est présenté plus en détail dans le **paragraphe 2.1**. La quantité d'oxygène

présent dans les fumées dépend principalement de la richesse de la flamme stabilisée sur le brûleur. Selon la fraction molaire de O₂ dans les fumées, l'oxydation de l'ammoniac sera favorisée au détriment du procédé de réduction de NO. Afin de s'affranchir de ce risque, nous avons débuté l'étude du procédé en fixant la richesse de la flamme à une valeur proche de la stœchiométrie.

Différents débits d'ammoniac (de 1,1 L/h à 5,5 L/h) en mélange dans l'azote moléculaire sont injectés dans les fumées tout en assurant un débit total constant et égal à 60 L/h. Dans ces conditions, le Rapport Stœchiométrique Normalisé (NSR) d'ammoniac ([NH₃]/[NO]₀) qui permet de caractériser la quantité d'agent réducteur injecté (NH₃) varie de 1 à 5. L'échantillonnage des fumées pour l'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF est réalisé à différentes hauteurs du réacteur afin d'évaluer l'influence du temps de passage moyen (τ) sur l'efficacité du procédé. Le temps de passage moyen est déterminé de la même façon que celle décrite dans le chapitre précédent.

1.2 Calcul du temps de passage moyen des fumées dans le réacteur

Les valeurs du temps de passage moyen (τ) ont été recalculées dans les conditions expérimentales de procédé RSNC/NH₃ (**Tableau 5.1**). Ce paramètre a été défini en détail dans le **Chapitre 4, partie 1.2**. Rappelons que le temps de passage moyen est calculé à partir du volume de réacteur, du débit volumique des gaz alimentant le réacteur et des températures de fumées mesurées expérimentalement (**Chapitre 3, Figure 3.36**). Le **Tableau 5.2** présente les temps de passage moyen (τ) calculés pour différents distances entre l'accès de prélèvement et le système d'injection en fonction de la température des fumées (T_f).

Hauteur/ injecteur (m)	0,06	0,11	0,16	0,26	0,36	0,46	0,56	0,66	0,76	0,86	0,96
N° d'accès	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$T_f = 873$ K	0,6	1,1	1,5	2,4	3,2	4,1	4,9	5,7	6,6	7,4	8,2
$T_f = 973$ K	0,5	1,0	1,3	2,1	2,9	3,6	4,3	5,1	5,8	6,6	7,3
$T_f = 1023$ K	0,5	0,9	1,3	2,0	2,7	3,4	4,1	4,8	5,5	6,2	6,9
$T_f = 1073$ K	0,5	0,9	1,2	1,9	2,6	3,3	3,9	4,6	5,3	6,0	6,6
$T_f = 1123$ K	0,5	0,9	1,2	1,9	2,5	3,2	3,8	4,5	5,1	5,7	6,4
$T_f = 1173$ K	0,4	0,8	1,2	1,8	2,5	3,1	3,7	4,3	4,9	5,5	6,2

Tableau 5.2 : Temps de passage moyens (τ) exprimés en secondes pour chacun des accès disponibles sur le réacteur en fonction de la température de fumées (T_f).

2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de présenter l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité du procédé RSNC/NH₃, nous avons choisi d'étudier individuellement chacun des cinq paramètres analysés. A partir des résultats obtenus, nous pourrions discuter de l'effet de chacun d'entre eux et définir une configuration optimale pour la mise en œuvre du procédé RSNC/NH₃ dans nos conditions expérimentales.

2.1 Influence de la quantité d'agent réducteur injecté sur le rendement du procédé RSNC/NH₃

La quantité d'agent réducteur injecté est caractérisée par le Rapport Stœchiométrique Normalisé (NSR) qui correspond au rapport entre la quantité de NH₃ injecté et la quantité de NO initialement présent dans les fumées. Ce paramètre important influence beaucoup le rendement du procédé RSNC.

L'effet du rapport NSR sur l'efficacité du procédé RSNC pour différents temps de passage moyen est présenté sur la **Figure 5.1**. Ces mesures ont été obtenues pour une température des fumées égale à 1173 K. Les résultats montrent que selon temps de passage et la valeur du NSR, l'injection d'ammoniac dans les fumées peut soit conduire à une formation importante de NO (Zone A), soit conduire à des taux de réduction significatifs du monoxyde d'azote (Zone B). La **Figure 5.2** est un agrandissement de la zone dans laquelle le procédé RSNC/NH₃ est effectif (zone B). Ainsi dans les conditions expérimentales testées, une réduction de NO est obtenue dans deux types de configuration (**Figure 5.2**) :

- (1) un temps de passage moyen faible ($\tau = 0,8$ s) : dans ces conditions, le taux de réduction augmente avec le NSR. Dans cette configuration, les taux de réduction restent limités à 10-15% ;
- (2) un temps de passage plus important ($2,5$ s $< \tau < 6,2$ s) : dans ces conditions, une valeur élevée du NSR est nécessaire ($NSR > 4$). Dans cette configuration, les taux de réduction sont beaucoup plus significatifs et peuvent atteindre 70%.

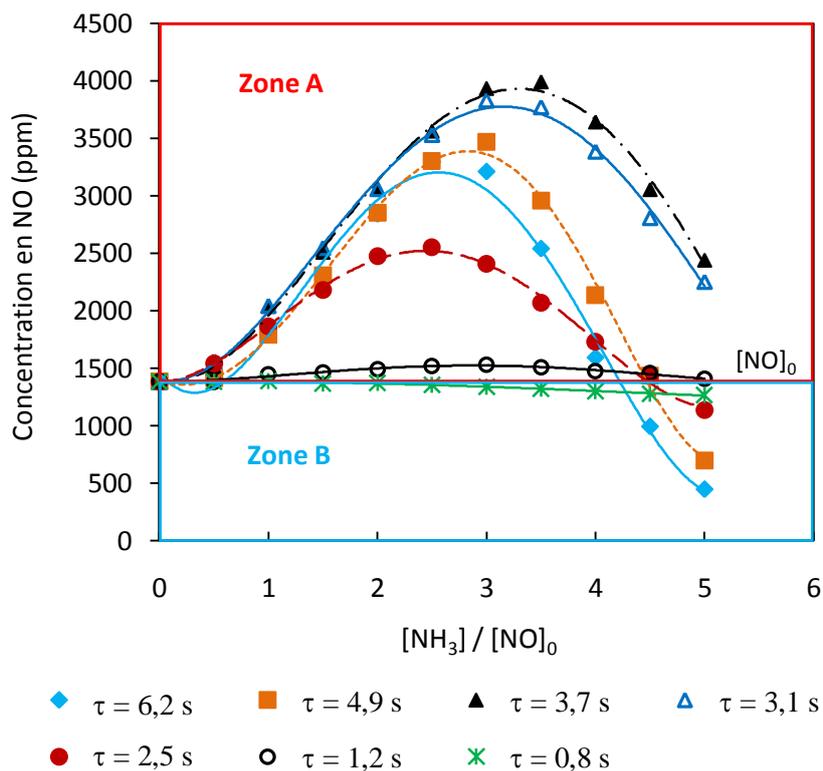


Figure 5.1 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées en fonction du NSR ($[NH_3]/[NO]_0$) pour différents temps de passage (τ). $T_f = 1173$ K ; richesse $\phi = 1,03$.

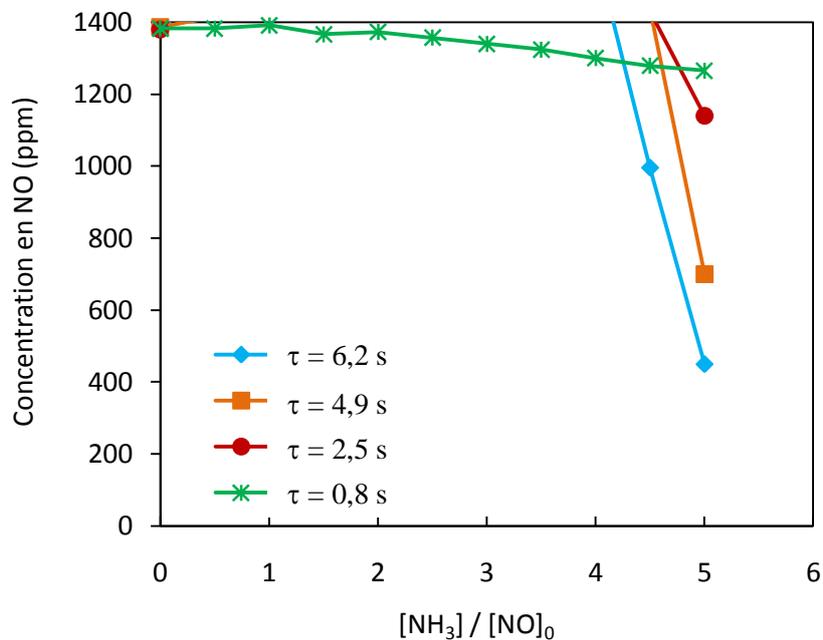


Figure 5.2: Zone de fonctionnement pour laquelle le procédé RSNC/NH₃ est efficace (zone B). $T_f = 1173$ K ; richesse de flamme $\phi = 1,03$.

Pour des temps de passage intermédiaires ($2,5 \text{ s} < \tau < 4,9 \text{ s}$), un ajustement de la quantité de NH_3 ne permet pas de réduire NO. C'est même l'effet contraire qui se produit lorsque le NSR est compris entre 1 et 4. Dans ces conditions de temps de passage et de NSR, on note une importante production de NO pouvant aboutir à une concentration finale en NO plus de deux fois supérieure à la quantité initiale présente dans les fumées. Globalement, quel que soit le temps de passage moyen et pour des valeurs du NSR supérieures à 3, la quantité résiduelle de NO dans les fumées tend à diminuer lorsqu'on augmente la valeur du Rapport Stœchiométrique Normalisé. En général, dans nos conditions expérimentales, la valeur optimale du NSR est comprise entre 4 et 5, selon la valeur du temps de passage moyen.

Donc, pour une température des fumées de 1173 K, le procédé RSNC/ NH_3 est le plus efficace pour un rapport NSR de 5 et un temps de passage moyen de 6,2 s. Dans ces conditions, le taux de réduction de NO obtenu est proche de 70%.

L'évolution de la concentration de NO dans les fumées présentée sur la **Figure 5.1**, et plus particulièrement l'importante formation de NO mise en évidence, peut s'expliquer par la présence d'une quantité significative d'oxygène dans les fumées. En effet, dans des conditions favorables de température (ce qui est le cas à $T_f = 1173\text{K}$), l'ammoniac injecté est d'abord oxydé en présence de O_2 pour finalement former du NO. Lorsque le NSR atteint une valeur proche de 3, la réactivité de l'ammoniac dans les fumées favorise plutôt la réduction du NO. Cette hypothèse est cohérente avec les observations expérimentales de *Han et col. (2003)* qui ont utilisé un mélange méthane / ammoniac pour réduire le monoxyde d'azote (procédé de Recombustion Avancée). Les auteurs ont constaté que l'addition de NH_3 favorise le procédé de réduction de NO lorsque la teneur en O_2 dans les fumées est suffisamment faible. Dans de telles conditions, la probabilité pour que les espèces azotées telles que NH_i et HCN s'oxydent est suffisamment faible pour que la réduction du monoxyde d'azote reste prépondérante.

Pour ces raisons, nous avons analysé en détail l'impact de la quantité d'oxygène moléculaire présent dans les fumées sur l'efficacité du procédé RSNC/ NH_3 .

2.2 Influence de la concentration en O_2 dans les fumées sur le rendement du procédé RSNC/ NH_3

La quantité d'oxygène moléculaire présent dans les fumées joue un rôle prépondérant sur l'efficacité du procédé RSNC/ NH_3 . En effet ce paramètre de fonctionnement « gère » le mécanisme d'oxydation de l'ammoniac injecté et donc « régule » la compétition entre

réduction de NO et oxydation de NH₃. Ainsi, une variation même très faible de la concentration en oxygène peut modifier considérablement l'efficacité du procédé RSNC/NH₃. Nous avons donc étudié l'influence de la concentration en O₂ dans les fumées sur l'efficacité du procédé RSNC.

L'ajustement de la quantité de O₂ dans les fumées peut se faire soit en modifiant la richesse de la flamme utilisée pour générer les fumées, soit en injectant des quantités connues de O₂ dans les fumées via le même dispositif que celui utilisé pour NH₃. La **Figure 5.3** présente l'évolution de la quantité résiduelle de NO dans les fumées pour différentes températures de fumées en fonction de la concentration en O₂ dans les fumées ajustée en modulant la richesse de la flamme. Les mesures ont été réalisées en mode RSNC/NH₃ avec une concentration initiale en NO de 1370 ppm, une valeur du NSR égale à 5 et un temps de passage moyen (τ) de 2,5 s, qui correspond au 5^{ème} accès de prélèvement du réacteur (**Tableau 5.2**). Pour chaque point de mesure, et avant d'injecter NH₃, la concentration initiale en NO est contrôlée pour vérifier l'absence de consommation de NO dans la flamme. Ces contrôles ont également montré que dans nos conditions expérimentales, une richesse de flamme supérieure à 1,06 induisait une consommation significative du NO du fait d'une quantité importante de radicaux hydrocarbonés présents dans la zone réactionnelle de la flamme. C'est pourquoi sur la **Figure 5.3** les richesses de flamme testées ne dépassent pas la valeur critique de 1,06 qui correspond à une concentration faible en O₂ dans les fumées, d'environ 40 ppm.

Les résultats présentés sur la **Figure 5.3** montrent que pour une quantité d'ammoniac injecté constante (i.e. NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$), et quelle que soit la température des fumées, la concentration résiduelle en NO diminue lorsque la richesse de la flamme augmente, c'est-à-dire lorsque la quantité d'oxygène dans les fumées diminue. Dans nos conditions expérimentales, le processus d'oxydation de l'ammoniac est donc bien favorisé par une présence plus significative d'oxygène dans les fumées. Ainsi, lorsque la concentration en O₂ ne dépasse pas 40ppm (ce qui correspond à une richesse de flamme de 1,06), on observe une réduction significative de NO dans les fumées quelle que soit la température. Parmi les différentes configurations testées, un taux de réduction maximal de NO proche de 80% a été obtenu pour une température des fumées de 1193 K et une fraction molaire en oxygène résiduel de 40 ppm.

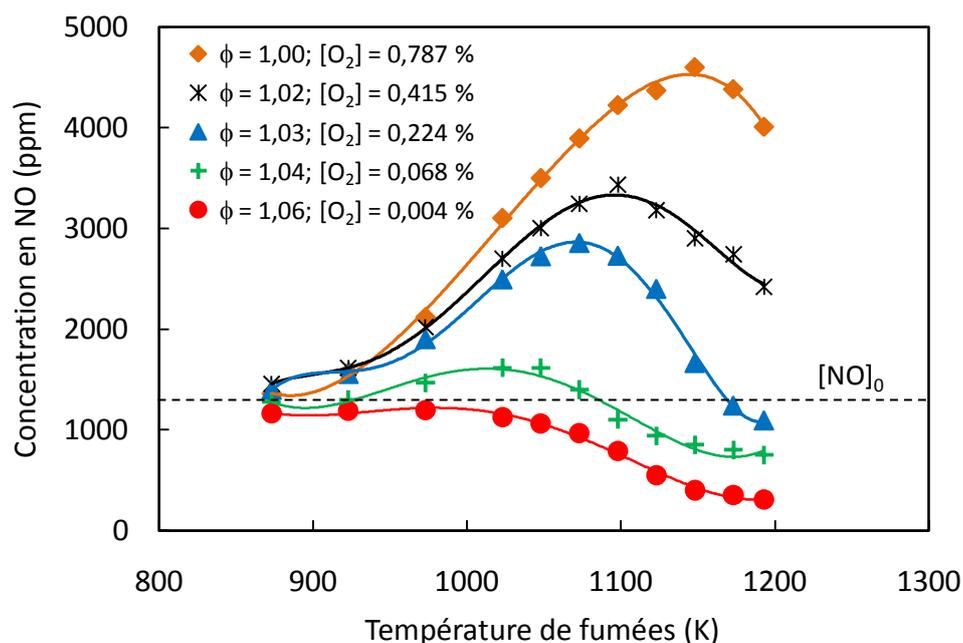


Figure 5.3 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées en fonction de la richesse de flamme (ϕ) et pour différentes températures de fumées.
 $[NO]_0 = 1370$ ppm ; $\tau = 2,5$ s ; NSR = 5

Pour compléter cette analyse, nous avons testé des configurations expérimentales pour lesquelles la quantité d'oxygène résiduel dans les fumées est supérieure à 0,8% (valeur maximale présentée sur la **Figure 5.3**). Pour ces configurations, l'oxygène a été injecté directement dans les fumées avec le mélange NH_3/N_2 pour une température des fumées de 1173 K, un temps de passage moyen (τ) égal à 2,5 s, une richesse de flamme de 1,06 et un rapport NSR fixé à 5. La **Figure 5.4** montre à nouveau clairement l'effet de l'oxygène sur le rendement du procédé RSNC/ NH_3 dans nos conditions expérimentales. On constate que la concentration en NO augmente fortement avec l'ajout d'oxygène, inhibant complètement le procédé RSNC/ NH_3 . Cependant, ce phénomène n'est significatif que dans une étroite fenêtre de concentration en O_2 , inférieure à 1,5%. Pour des quantités d'oxygène supérieures, la concentration résiduelle en NO dans les fumées reste constante.

Ces observations indiquent bien que la réactivité de l'ammoniac est très sensible à l'oxygène résiduel présent dans les fumées. La quantité d'oxygène doit donc être bien maîtrisée pour obtenir le meilleur rendement du procédé RSNC/ NH_3 . Dans nos conditions, ce paramètre est optimal pour une richesse $\phi = 1,06$.

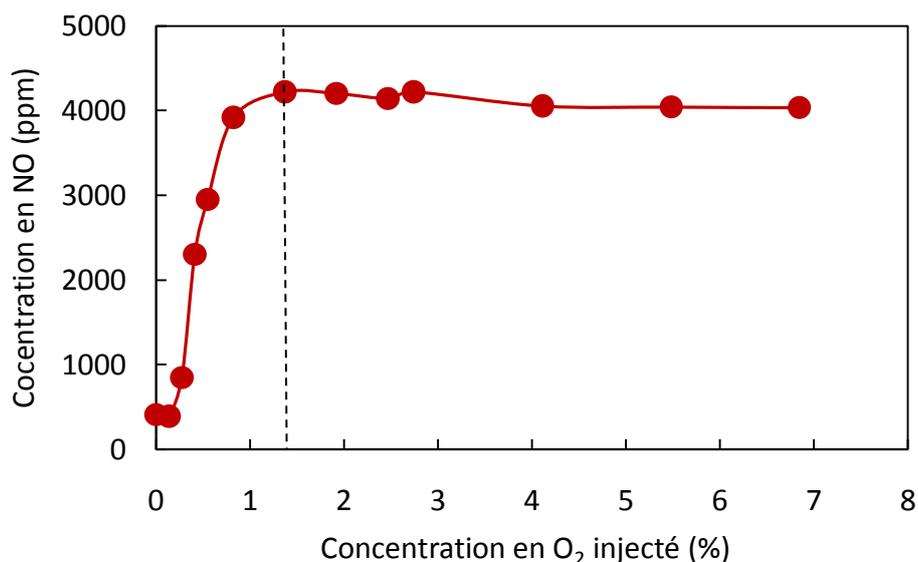


Figure 5.4 : Evolution de la concentration de NO en fonction de la quantité de O₂ injecté dans les fumées. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 2,5$ s ; $\phi = 1,06$; NSR = 5.

2.3 Influence du temps de passage moyen sur le rendement du procédé RSNC/NH₃

L'effet du temps de passage (τ) sur la performance du procédé RSNC/NH₃ a également été évalué dans ce travail. La **Figure 5.5** présente l'influence de (τ) sur les émissions de NO pour différents rapports NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$). La température des fumées est fixée à 1173 K et le procédé RSNC/NH₃ est évalué pour des temps de passage compris entre 0,8 s et 6,2 s.

Les résultats présentés sur la **Figure 5.5** montrent que l'évolution de la fraction molaire de NO dans les fumées avec le temps de passage est complexe puisqu'elle est également étroitement liée à la valeur de NSR. Globalement, pour toutes les valeurs de NSR, les émissions de NO sont favorisées par des temps de passage compris entre 2,5 s et 4,5 s. Pour la condition optimale du NSR définie précédemment (NSR = 5), la réduction du NO est effective pour un temps de passage court, $\tau < 2,5$ s, ou pour un temps de passage supérieur à 4,5 s. Ces observations sont cohérentes avec celles faites lors de l'étude de l'influence du NSR sur le taux de réduction par RSNC/NH₃ (**Figure 5.1**).

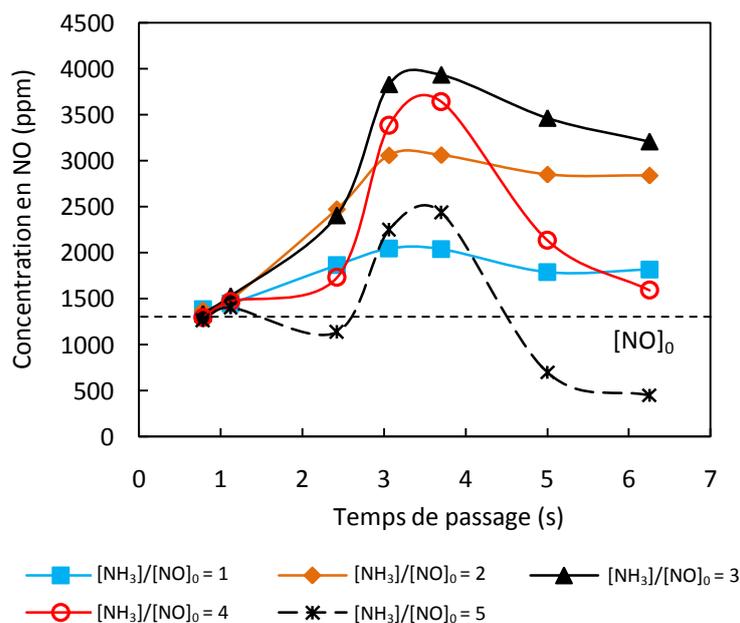


Figure 5.5 : Evolution de la concentration de NO résiduel dans les fumées en fonction du temps de passage (τ) pour différents rapports NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$). $T_f = 1173 \text{ K}$ et $\phi = 1,03$.

2.4 Influence de la température des fumées sur le rendement du procédé RSNC/NH₃

L'effet de la température des fumées (de 873 K à 1193 K) sur le rendement du procédé RSNC/NH₃ est présenté sur la **Figure 5.6**. Les essais ont été réalisés pour des temps de passage moyens compris entre 2,5 s et 6,2 s. On observe que l'évolution de la concentration de NO est similaire quelle que soit le temps de passage. Pour des températures inférieures à 1073 K, les émissions de NO augmentent avec la température. Dans ces conditions, l'oxydation de NH₃ qui conduit à la production de NO est favorisée par rapport à la consommation de NO. Pour des températures supérieures à 1073 K, le processus de consommation du NO devient prépondérant et augmente avec la température des fumées. Un taux de réduction maximal de NO de 75% est obtenu pour une température des fumées de 1193 K, valeur qui correspond à la température maximale des fumées évaluée dans cette étude.

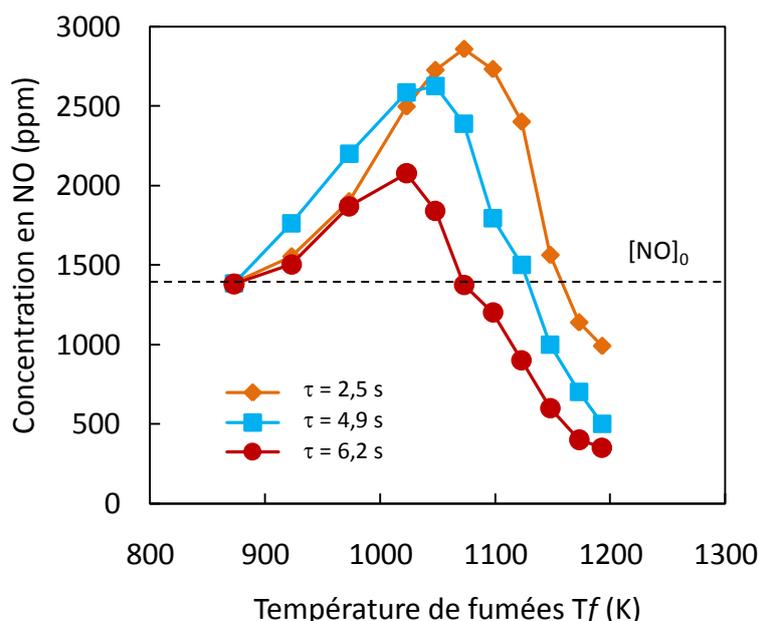


Figure 5.6 : Evolution de la concentration de NO en fonction de la température des fumées (T_f) pour différents temps de passage moyen (τ). NSR = 5 et richesse de flamme $\phi = 1,03$.

2.5 Influence de la concentration initiale en NO dans les fumées sur le rendement de procédé RSNC/ NH_3

Le dernier paramètre testé est la concentration initiale en NO $[\text{NO}]_0$ dans les fumées. Les résultats obtenus pour une température des fumées de 1123 K et un temps de passage moyen égale à 2,5 s sont présentés sur la **Figure 5.7**. La quantité de NH_3 injecté est systématiquement ajustée pour chaque valeur de $[\text{NO}]_0$ afin d'assurer un rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ constant et égal à 5. La performance du procédé RSNC/ NH_3 a été évaluée dans un domaine de concentration initiale en NO comprise entre 400 ppm et 2500 ppm.

Les résultats montrent que l'effet de $[\text{NO}]_0$ sur la réduction de NO par RSNC/ NH_3 est très significatif. D'autre part, l'évolution de la concentration de NO avec $[\text{NO}]_0$ est différente de celle obtenue en mode Recombustion (**Chapitre 4, Figure 4.5**), puisqu'il n'y a pas d'effet de saturation en mode RSNC/ NH_3 . Cette observation est cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus récemment par *G.W. Lee et col. (2008)* qui ont étudié le processus de réduction de NO par NH_3 dans une gamme de $[\text{NO}]_0$ comprise entre 100 ppm et 500 ppm, avec une valeur de NSR de 3, et dans une fenêtre de température comprise entre 923 K et 1423 K.

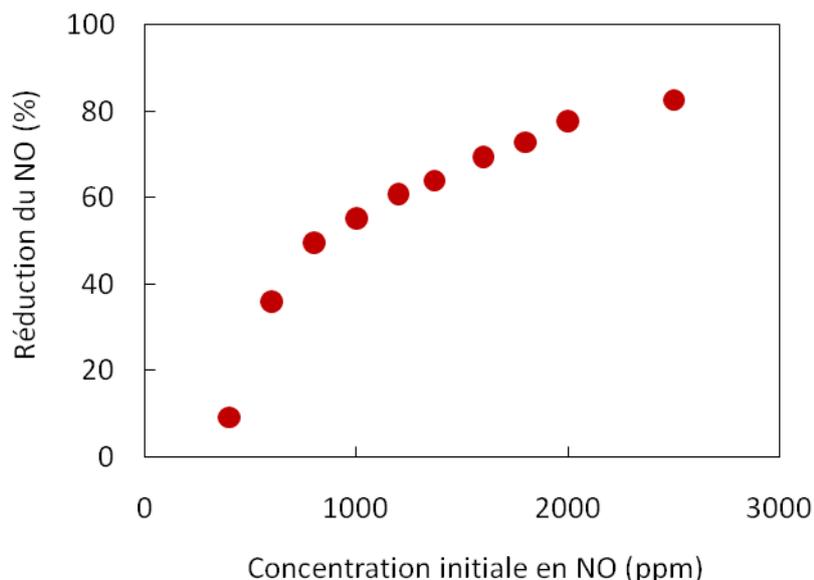


Figure 5.7 : Influence de la concentration initiale en NO sur l'efficacité de réduction du NO par RSNC/NH₃. T_f = 1123 K ; τ = 2,5 s ; NSR = 5, richesse de flamme φ = 1,06.

2.6 Evaluation des fuites d'ammoniac lors de la mise en œuvre du procédé RSNC/NH₃

L'utilisation d'ammoniac comme agent réducteur dans le procédé RSNC peut générer des émissions de NH₃ dans les fumées en sortie de cheminées. Nous avons évalué ces fuites d'ammoniac dans nos conditions expérimentales en fonction de la température des fumées et surtout en fonction de la valeur du rapport NSR puisque ce terme traduit la quantité d'ammoniac injecté (**Figure 5.8**).

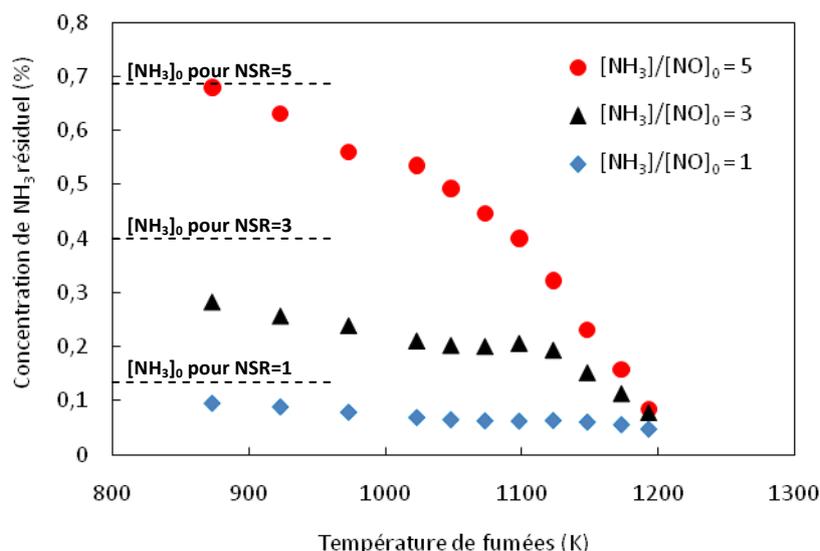


Figure 5.8 : Evaluation des fuites d'ammoniac en fonction de la température des fumées et du NSR lors de la mise en œuvre du procédé RSNC/NH₃. τ = 2,5 s ; φ = 1,06.

Les résultats obtenus montrent que quelle que soit la valeur du NSR, la fuite d'ammoniac diminue avec la température des fumées. Ainsi, pour les trois valeurs de NSR que nous avons utilisées, la fuite d'ammoniac est quasiment la même et de l'ordre de 800 ppm à une température de 1173 K. Pour des températures plus faibles, la fraction molaire de NH_3 résiduel dans les fumées augmente de façon significative avec le NSR, ce qui justifie la phase d'optimisation de la quantité d'ammoniac à injecter lors de la mise en œuvre du procédé RSNC/ NH_3 sur une installation industrielle. Notons enfin qu'à basse température ($T_f < 950$ K), la fuite d'ammoniac reste relativement faible par rapport à la quantité de NH_3 injecté pour des valeurs du NSR égales à 1 et 3.

2.7 Configuration optimale du mode de réduction de NO par RSNC/ NH_3

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis d'évaluer l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur l'efficacité du procédé RSNC/ NH_3 . L'étude portant sur l'impact de la quantité d'oxygène résiduel présent dans les fumées a mis en évidence une forte sensibilité du procédé à ce paramètre. Nous avons donc complété l'analyse du procédé RSNC/ NH_3 en optimisant les valeurs des principaux paramètres pour une richesse de flamme $\phi = 1,06$ ($[\text{O}_2] = 0,004\%$) plus propice à la réduction de NO. Des paramètres de fonctionnement tels que le NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) et la température des fumées ont été réévalués. L'évolution de la concentration en NO en fonction de la température des fumées pour différentes valeurs du NSR est présentée dans la **Figure 5.9** pour une richesse de flamme $\phi = 1,06$.

Une compétition entre la formation de NO via l'oxydation de NH_3 , et le procédé de réduction du NO est observée dans l'intervalle de température 873 K – 1193 K. Ainsi, pour un rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ constant, la concentration en NO augmente légèrement avec la température des fumées dans l'intervalle 873 K – 1073 K. Des températures de fumées plus élevées ($T_f > 1073\text{K}$) permettent une réduction significative de la quantité résiduelle de NO. Ainsi, pour un rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$ égal de 5, en augmentant la température des fumées jusque 1193 K, la concentration en NO diminue rapidement pour atteindre 280 ppm ce qui correspond à un taux de réduction proche de 80%.

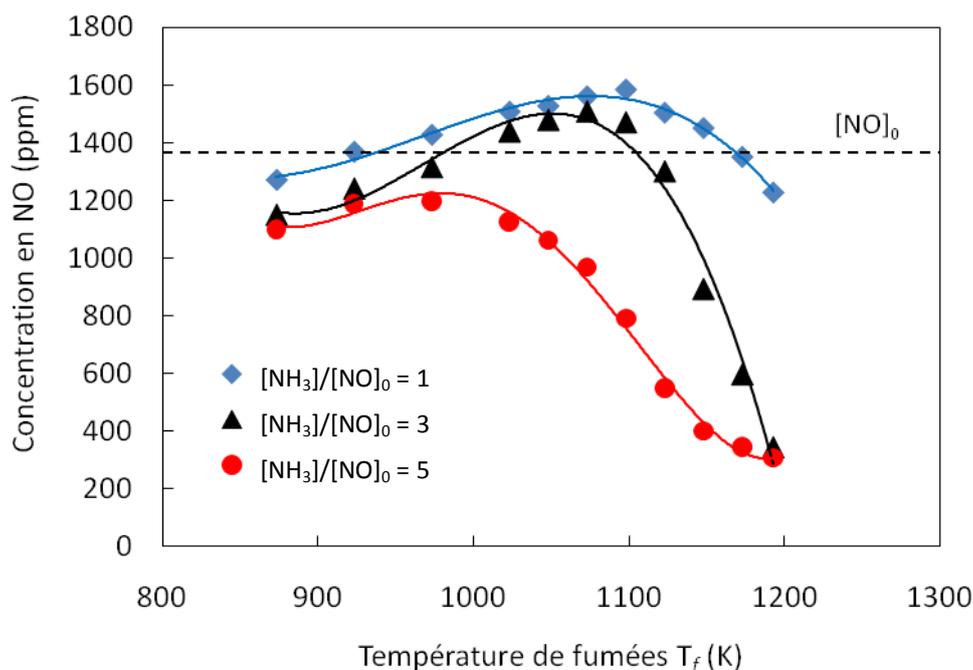


Figure 5.9 : Evolution de la concentration de NO en fonction de la température des fumées pour différents NSR. $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm, richesse de flamme $\phi = 1,06$.

Les résultats de la **Figure 5.9** permettent également d'évaluer l'influence du Rapport Stœchiométrique Normalisé NSR sur la réduction du NO pour une richesse de flamme $\phi = 1,06$. Trois valeurs du NSR (NSR = 1, 3 et 5) ont été testées. Pour toutes les températures de fumées, la concentration résiduelle de NO diminue lorsque NSR augmente.

3 CONCLUSIONS

L'étude paramétrique du procédé de Réduction Sélective Non-Catalytique du monoxyde d'azote par l'ammoniac (RSNC/ NH_3) a été réalisée sur le réacteur de laboratoire. L'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur la performance du procédé RSNC/ NH_3 a été évaluée. Dans nos conditions, le comportement de l'ammoniac injecté dans les fumées s'est avéré être très sensible à la quantité d'oxygène résiduel. Ainsi, dans certaines conditions, nous avons observé une prédominance de l'oxydation de NH_3 conduisant à une formation significative de NO. La compétition entre le procédé de formation de NO par oxydation de NH_3 et la réduction du NO via le procédé RSNC/ NH_3 est donc étroitement liée aux valeurs de certains paramètres de fonctionnement tels que la température des fumées et la concentration résiduelle en O_2 .

A partir des observations expérimentales, les principaux paramètres de fonctionnement ont été optimisés dans le but d'obtenir un rendement de réduction de NO maximal. Une efficacité maximale du procédé RSNC de 80% a été obtenue dans la configuration optimale, c'est-à-dire pour un Rapport Stœchiométrique Normalisé égal à 5, une richesse de flamme de 1,06 et une température des fumées de 1193 K. Nous avons choisi cette configuration pour évaluer l'effet de différents additifs sur les performances du procédé RSNC dans le chapitre suivant.

REFERENCES

Han, X., Wei, X., Schnell, U., Hein, K.R.G. (2003). Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces. *Combustion and Flame*, **132**, 374-386.

Lee, G.W., Shon, B.H., Yoo, J.G., Jung, J.H., Oh, K.J. (2008). The influence of mixing between NH₃ and NO for a DeNO_x reaction in the SNCR process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, 457 – 467.

Chapitre 6

**Etude de l'influence d'additifs
sur la Réduction Sélective Non
Catalytique du monoxyde
d'azote par l'ammoniac**

Chapitre 6

ETUDE DE L'INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA REDUCTION SELECTIVE NON CATALYTIQUE DU MONOXYDE D'AZOTE PAR L'AMMONIAC

L'étude paramétrique du procédé de Réduction Sélective Non-Catalytique du monoxyde d'azote (NO) en utilisant l'ammoniac (RSNC/NH₃) comme agent réducteur a permis d'optimiser les paramètres de fonctionnement (**Chapitre 5**). Dans cette configuration expérimentale, nous avons obtenu un taux de réduction de NO de 80% mais dans une fenêtre de température étroite comprise entre 1073 K et 1198 K. Il est possible d'abaisser et d'élargir cette fenêtre notamment en ajoutant des composés chimiques considérés alors comme des additifs au mélange réducteur initial (i.e. NH₃/N₂) (*Bae et col., 2006*).

Dans la littérature, plusieurs composés chimiques tels que CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃OH, C₂H₅OH, CO et H₂ ont été testés comme additifs au procédé RSNC (*Wenli et col., 1989 ; Bae et col., 2006 ; Yang et col., 2008*). Leur utilisation peut conduire à un décalage de l'ordre de 50 K à 200 K de la fenêtre optimale de température permettant ainsi d'adapter le procédé aux conditions de fonctionnement de l'installation considérée. D'autre part, ces additifs peuvent également conduire à une amélioration sensible du taux de réduction de NO selon la nature et la quantité de l'additif mis en œuvre.

L'influence de ces additifs sur l'efficacité du procédé RSNC a été évaluée dans nos conditions expérimentales. L'étude expérimentale a été associée à une analyse cinétique en modélisant le milieu réactionnel. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été simulés à l'aide du mécanisme cinétique détaillé récemment proposé par *Coda Zabetta et Hupa (2008)* que nous avons évalué, optimisé et adapté à nos conditions expérimentales. La version modifiée de ce mécanisme constitue un outil capable de prédire l'évolution de la concentration du monoxyde d'azote mais également des intermédiaires chimiques selon la nature et la quantité d'additif utilisé. Une analyse des vitesses des réactions impliquées dans le procédé permet également de mieux comprendre les effets cinétiques de ces additifs sur la réduction globale du monoxyde d'azote (NO).

1 ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS DE CERTAINS ADDITIFS SUR LE PROCEDE RSNC/NH₃

1.1 Configuration expérimentale et objectifs de l'étude

Les caractéristiques de la configuration expérimentale utilisée pour l'étude des effets d'additifs sur le procédé RSNC sont présentées dans le **Tableau 6.1**. Les mesures ont été réalisées dans une fenêtre de température comprise entre 973 K et 1198 K. Une flamme méthane – air de richesse $\phi = 1,06$ ensemencée avec une quantité connue de monoxyde d'azote (1370 ppm) a été utilisée pour générer les fumées. Les quantités d'agent réducteur (NH₃) et d'additif utilisées sont caractérisées par leur *Rapport Stœchiométrique Normalisé* (NSR). Dans le cas de l'ammoniac, le NSR a été volontairement maintenu constant et égal à 5, valeur optimale déterminée dans le **Chapitre 5**. Chaque additif testé a été ajouté directement au mélange réducteur initial (NH₃/N₂) dans des quantités variables. Le temps de passage moyen a également été maintenu constant et égal à 2,5 s, ce qui correspond à des prélèvements d'échantillons gazeux réalisés au niveau du cinquième accès du réacteur (**Chapitre 5, Tableau 5.2**). Différentes espèces chimiques telles que l'ammoniac, le monoxyde d'azote, les oxydes de carbone, les additifs ainsi que certaines espèces chimiques intermédiaires ont été quantifiés par Spectroscopie d'Absorption Infrarouge à Transformée de Fourier.

L'utilisation d'additifs est considérée comme une solution efficace pour résoudre un des désavantages inhérents au procédé RSNC/NH₃, c'est-à-dire une fenêtre étroite et plutôt élevée de la température de fonctionnement. L'injection d'additifs, même en petites quantités,

permet en effet de diminuer la température optimale de réduction de NO, mais également d'élargir cette fenêtre et donc de rendre le procédé plus attractif pour certaines installations. L'objectif principal de l'étude est donc d'évaluer et d'expliquer d'un point de vue cinétique l'effet de ces additifs sur les performances du procédé RSNC/NH₃.

Paramètre de fonctionnement		
Mélange réducteur		NH ₃ - Additif - N ₂
Température des fumées (K)		973 – 1193
Brûleur	Débit d'air (L/h)	670
	Débit de CH ₄ (L /h)	74
	Débit de NO (L /h)	1,1
	Débit total au brûleur (L /h)	744
	Richesse de la flamme (ϕ)	1,06
Injecteur	Débit de NH ₃ (L /h)	5,5
	Débit de N ₂ (L /h)	complément à 60 L/h
	Débit total à l'injecteur (NH ₃ + Additif + N ₂) (L /h)	60
	NSR ([NH ₃]/[NO] ₀)	5
	NSR ([Additif]/[NO] ₀) ; (Additif : CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CO, H ₂)	0 - 3
Concentration initiale en NO dans les fumées		1370 ppm
Temps de passage moyen (s)		2,5

Tableau 6.1 : Configuration expérimentale mise en œuvre pour l'étude des effets d'additifs sur l'efficacité du procédé RSNC/NH₃.

1.2 Influence des alcanes : cas du méthane CH₄ et de l'éthane C₂H₆

1.2.1 Cas du méthane CH₄

L'influence de l'ajout de méthane au mélange réducteur initial (NH₃/N₂) sur l'efficacité du procédé de réduction est illustrée sur la **Figure 6.1**. La configuration dite « sans additif » correspond au résultat obtenu avec le procédé RSNC/NH₃ classique en utilisant une valeur du NSR ([NH₃]/[NO]₀) égale à 5.

Les résultats montrent que l'addition du méthane conduit à un décalage plus ou moins marqué de la fenêtre de température optimale selon la quantité de CH₄ injecté. En général, afin d'évaluer quantitativement l'effet des additifs sur la fenêtre de fonctionnement du procédé RSNC/NH₃, nous avons choisi de comparer les températures de fumées nécessaires à l'obtention d'une concentration résiduelle en NO de 600 ppm avec ou sans additif. Ainsi, pour

obtenir une concentration en NO de 600ppm en mode RSNC/NH₃ classique, une température de 1130 K est nécessaire. L'ajout de méthane au mélange NH₃/N₂ permet d'atteindre cette valeur limite avec une température de fumées de 1080 K et un NSR [CH₄]/[NO]₀ égal à 4. L'addition de méthane se traduit donc par un abaissement de 50 K de la température de réduction de NO. De plus, à température constante, l'addition de méthane améliore sensiblement le taux de réduction du NO à basse température (entre 973 K et 1150 K). Cependant, certaines précautions doivent être prises lors de l'utilisation de quantités importantes de méthane, notamment à plus basse température. Dans ces conditions, l'installation est en effet susceptible d'émettre des quantités significatives de méthane en sortie de cheminée. Enfin, il est intéressant de noter que l'utilisation de CH₄ comme additif induit une légère diminution - de l'ordre de 5% - du taux de réduction accessible (**Figure 6.1**).

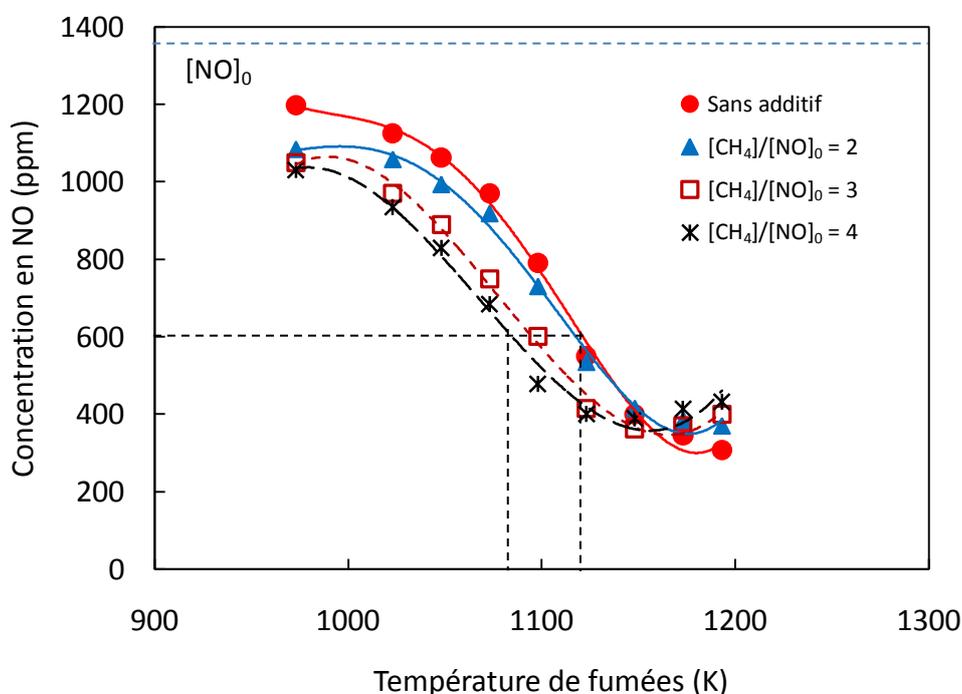


Figure 6.1 : Influence de l'addition de méthane sur les performances de la RSNC/NH₃.
 $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm et [NH₃]/[NO]₀ = 5.

L'effet de CH₄ sur le décalage de la fenêtre de température, ainsi que sur le taux de réduction de NO a également été observé expérimentalement par *Wenli et col. (1990)* et *Robin et col. (1991)* qui ont testé les effets de différents hydrocarbures (CH₄, C₂H₆, C₄H₁₀ et C₂H₄) sur le processus RSNC/NH₃ (**Chapitre 2, Figure 2.31**). En utilisant le CH₄ comme additif, les auteurs ne rapportent aucune émission de sous-produits comme le monoxyde de carbone ou le méthane résiduel. Cependant plus récemment, *Zhang et col. (2008)* ont observé une émission

de 200 ppm d'un mélange constitué de N_2O , NO_2 et CO lors de l'ajout de 250 ppm de CH_4 ($[CH_4]/[NO]_0 = 1/4$) à l'agent réducteur initial (NH_3) pour des températures de fumées supérieures à 1173 K.

1.2.2 Cas de l'éthane C_2H_6

Nous avons également évalué l'influence de l'éthane lorsqu'il est utilisé comme additif. La **Figure 6.2** présente les résultats obtenus en fonction de la température des fumées.

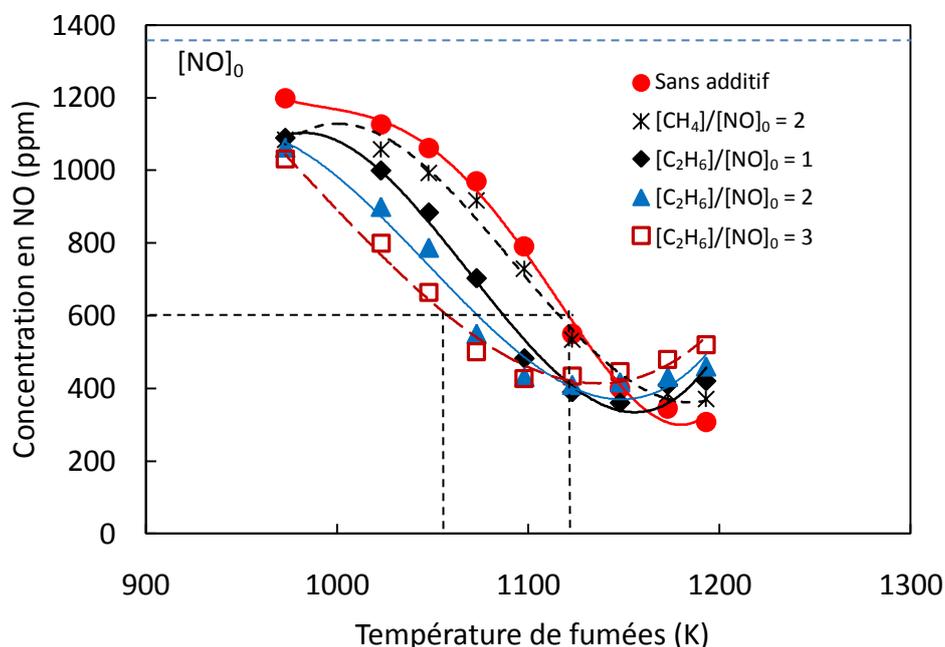


Figure 6.2 : Influence de l'addition d'éthane sur les performances de la RSNC/ NH_3 .
 $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm et $[NH_3]/[NO]_0 = 5$.

L'utilisation de l'éthane conduit, comme pour le méthane, à un décalage de la fenêtre de température du mode RSNC/ NH_3 . Pour comparer avec le méthane, l'ajout d'éthane au mélange NH_3/N_2 permet d'atteindre une concentration en NO de 600 ppm à une température de 1050 K pour un NSR $[C_2H_6]/[NO]_0$ égal à 3. Le décalage de la fenêtre de température est donc de 80 K par rapport au mode RSNC/ NH_3 classique. En dessous de 1150 K, le taux de réduction de NO augmente avec le rapport $[C_2H_6]/[NO]_0$. Néanmoins, pour des températures de fumées plus élevées, l'addition d'éthane conduit plutôt à une augmentation significative de la quantité de NO. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la quantité d'éthane injecté est

élevée. Dans ces conditions (température de fumées proche de 1200 K associée à une concentration élevée d'éthane), on peut supposer que l'augmentation de la concentration en NO est directement liée au mécanisme du *Prompt-NO*. D'autre part, l'utilisation d'éthane induit également une diminution de l'ordre de 10% du taux de réduction maximal du NO. Cette diminution est plus marquée que dans le cas du méthane où une diminution proche de 5% était observée.

Les mesures ont également mis en évidence la formation de quantités importantes d'éthylène C_2H_4 (pic à 1400 ppm) et de monoxyde de carbone CO (pic à 1500 ppm) dans l'intervalle de température compris entre 1050 K et 1150 K (**Figure 6.3**). La formation de ces espèces chimiques intermédiaires est directement liée au mécanisme d'oxydation de C_2H_6 . Il est intéressant de noter que ces espèces n'ont pas été mesurées lors de l'injection de méthane. L'éthane et le monoxyde de carbone sont ensuite consommés aux températures plus élevées. A titre d'exemple, pour une température de 1173 K, il ne reste que 100 ppm de C_2H_4 et 400 ppm de CO résiduels dans les fumées. De plus, à cette température, l'éthane injecté est totalement consommé.

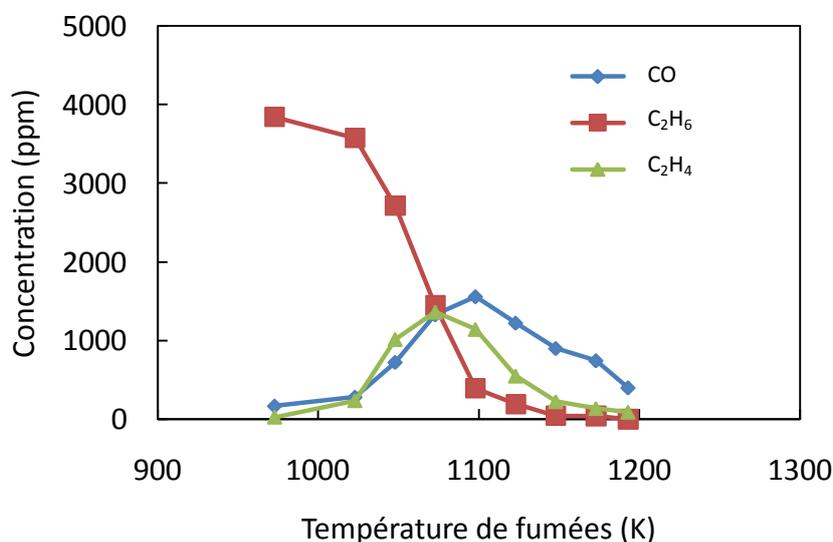


Figure 6.3 : Emissions de CO, C_2H_6 et C_2H_4 en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C_2H_6 . $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm ; $[NH_3]/[NO]_0 = 5$ et $[C_2H_6]/[NO]_0 = 3$.

La **Figure 6.2** permet également de comparer l'influence du méthane (NSR=2) et de l'éthane (NSR=1) pour une teneur équivalente en radicaux CH_i ($i = 2, 3, 4$). On observe ainsi que l'influence de CH_4 est moins significative que celle de C_2H_6 sur le procédé de réduction

de NO, notamment au niveau du décalage de la fenêtre de température. Cette différence de comportement a également été relevée par *Wenli et col. (1990)*. Les auteurs ont étudié l'effet de l'addition de C_2H_6 sur le rendement du procédé RSNC/ NH_3 dans un réacteur piston pour différentes valeurs du temps de passage (0,07 s - 0,13 s) et de la température des fumées (723 K - 1273 K). En ajoutant l'éthane, les auteurs ont observé une production de 100 ppm de CO à la température de 1100 K. Ce taux de CO dépend de la température des fumées et diminue jusque 50 ppm lorsque la température atteint 1273 K (**Chapitre 2, Figure 2.31**). *Hemberger et col. (1994)* ont également comparé l'effet des additifs CH_4 et C_2H_6 sur le procédé de réduction de NO par RSNC/ NH_3 en réacteur piston dans un domaine de température compris entre 800 K et 1300 K. Les auteurs ont mis en évidence la formation d'environ 20 ppm de NO_2 à 1173 K lorsque l'éthane est utilisé comme additif.

1.3 Influence des alcènes : cas de l'éthylène C_2H_4

L'effet de l'addition de C_2H_4 sur la réduction de NO a également été évalué et les résultats sont présentés sur la **Figure 6.4**. L'influence de C_2H_4 sur la fenêtre de température du procédé de réduction de NO est similaire à celle observée dans le cas des alcanes. Cependant, l'effet de C_2H_4 semble être plus significatif dans l'intervalle 1000 K – 1150 K. En effet, dans cette fenêtre de température et pour une concentration en NO de 600 ppm, l'injection d'éthylène avec un rapport $[C_2H_4]/[NO]_0$ égal à 3 conduit à un décalage de 100 K de la température de réduction de NO.

Cependant, pour des températures de fumées inférieures à 1000 K, l'éthylène semble inhiber la réduction de NO. Ainsi, à 973 K l'utilisation de l'éthylène comme additif au procédé RSNC/ NH_3 ne permet pas de réduction supplémentaire de la quantité de NO dans les fumées. Au contraire, dans ces conditions la fraction molaire de NO est même supérieure à celle obtenue en mode RSNC/ NH_3 classique. D'autre part, comme lors de l'utilisation de l'éthane, des précautions doivent être prises lors de l'injection de C_2H_4 à des températures supérieures à 1130 K. A partir de cette température, l'injection de C_2H_4 favorise en effet une augmentation de NO dans les fumées. Le phénomène est d'ailleurs d'autant plus marqué que la quantité d'additif est importante. Globalement, l'influence de C_2H_4 sur le procédé RSNC/ NH_3 est plus significative que celle mise en évidence avec CH_4 et C_2H_6 .

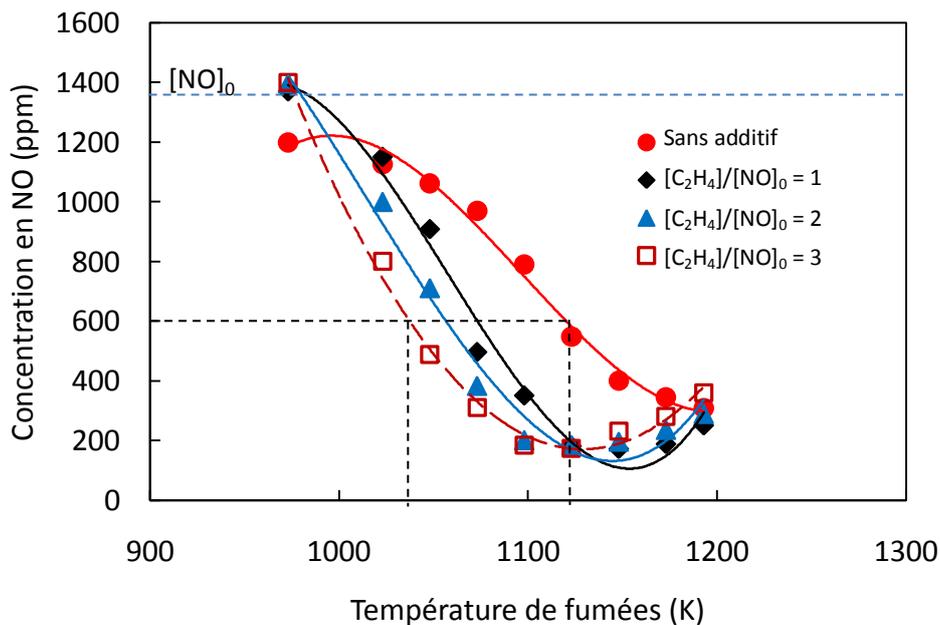


Figure 6.4 : Influence de l'addition d'éthane sur les performances de la RSNC/NH₃. $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm et $[NH_3]/[NO]_0 = 5$.

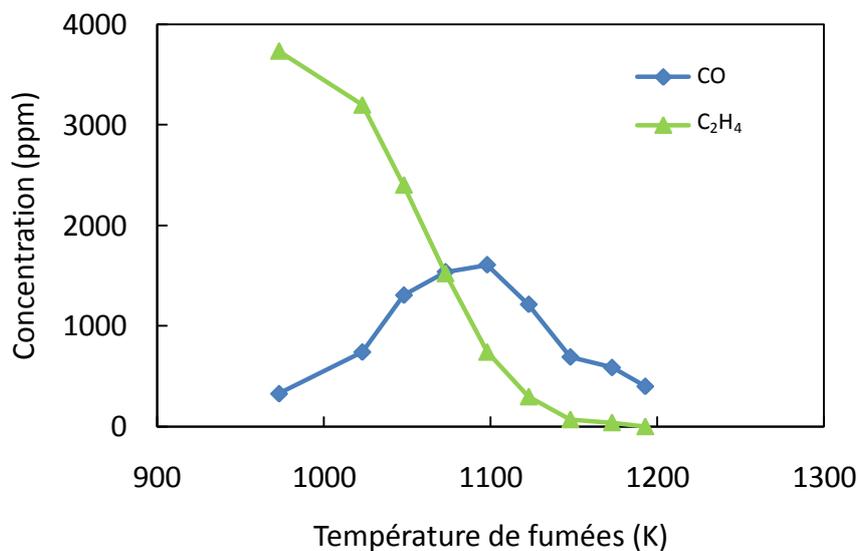


Figure 6.5 : Emissions de CO et C₂H₄ en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C₂H₄. $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm ; $[NH_3]/[NO]_0 = 5$ et $[C_2H_4]/[NO]_0 = 3$.

D'autre part, les mesures ont montré que comme dans le cas de l'éthane, l'oxydation de l'éthylène induit la formation de CO dans la gamme de températures 1023 K – 1173 K (**Figure 6.5**). A plus haute température, CO est oxydé en CO₂. Une quantité résiduelle d'environ 300 ppm de CO a été mesurée à une température de fumées de 1200K et avec un

rapport $[C_2H_4]/[NO]_0$ égal à 3. En ce qui concerne les émissions d'éthylène, une fraction molaire de C_2H_4 proche de 3000 ppm a été mesurée dans les fumées à basse température (1023 K). Pour des températures plus élevées ($T_f > 1150$ K), les fuites d'éthylène en sortie de réacteur sont inférieures à 50 ppm (**Figure 6.5**). L'influence de l'éthylène sur l'efficacité du procédé RSNC/ NH_3 a également été mise en évidence par *Wenli et col. (1990)*. Les auteurs ont observé un décalage de 80 K de la fenêtre de réduction de NO ainsi qu'une augmentation du taux de réduction de NO.

1.4 Influence des alcynes : cas de l'acétylène C_2H_2

L'acétylène est une espèce chimique intermédiaire importante aussi bien lors de la combustion des hydrocarbures que pour la formation des particules de suies. Malgré les différentes études menées sur l'influence des hydrocarbures sur la performance du procédé RSNC/ NH_3 , aucune n'a évalué l'acétylène comme additif. Afin de compléter notre étude sur les additifs hydrocarbonés, nous avons donc testé l'addition de C_2H_2 au procédé RSNC/ NH_3 .

Les résultats présentés sur la **Figure 6.6** montrent que comme dans le cas des autres hydrocarbures, l'addition de C_2H_2 induit un décalage vers les basses températures de la fenêtre de température du procédé. De plus, comme avec les autres additifs, à plus haute température, l'addition d'acétylène au mélange NH_3/N_2 induit une légère diminution du taux de réduction maximal de NO. L'utilisation de C_2H_2 comme additif permet d'atteindre une concentration résiduelle de 600 ppm en NO à une température de 1020 K contre 1130 K dans le cas où aucun additif n'est utilisé. L'injection d'acétylène permet donc un abaissement de la fenêtre de fonctionnement du procédé de réduction de 110 K en travaillant avec un NSR ($[C_2H_2]/[NO]_0$) de 3. De plus, pour des températures de fumées inférieures à 1150 K, la réduction de NO est fortement améliorée en ajoutant C_2H_2 dans le mélange réducteur. Par exemple, pour une température de 973 K, l'augmentation du NSR ($[C_2H_2]/[NO]_0$) de 0 à 3 conduit à une diminution de la concentration de NO de 1300 ppm à 730 ppm, ce qui correspond à des taux de réduction respectifs de 5% et 46%. En revanche, dans le cas de températures de fumées supérieures à 1150 K, l'addition de C_2H_2 se traduit par une diminution du taux de réduction et donc par une concentration résiduelle en NO plus élevée.

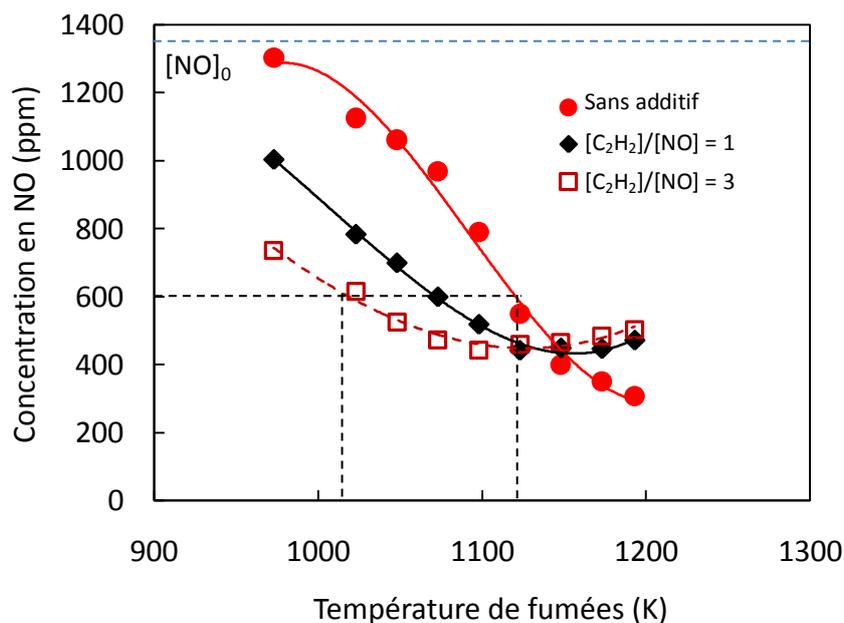


Figure 6.6 : Influence de l'addition d'acétylène sur les performances de la RSNC/NH₃. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

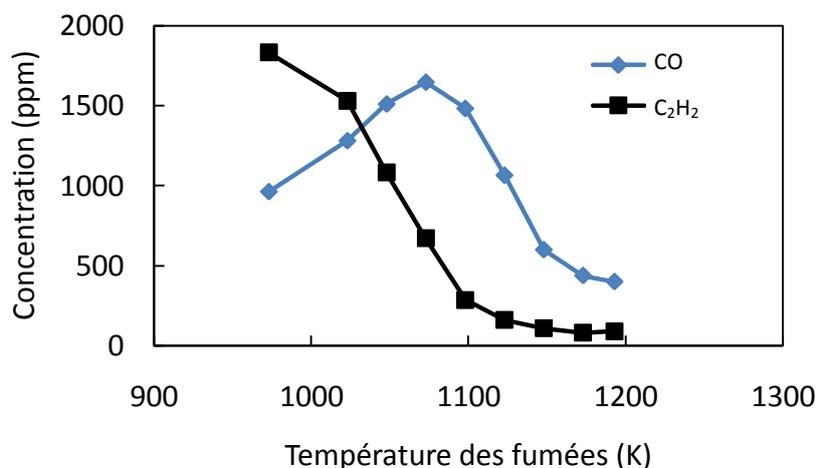


Figure 6.7 : Emissions de CO et C₂H₂ en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C₂H₂. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{NO}]_0 = 3$.

Pour ce qui est de la formation de sous-produits lors de l'utilisation de C₂H₂ comme additif, le monoxyde de carbone CO a été détecté pour les conditions de température les plus basses. Un pic de concentration en CO de l'ordre de 1600 ppm a ainsi été mesuré pour une température de 1073 K et avec un NSR en acétylène égal à trois (**Figure 6.7**). Cependant la quantité résiduelle de CO dans les fumées diminue rapidement lorsque la température augmente. Par exemple, pour une température de fumées de 1173 K, la concentration

maximale de CO mesurée est de 400 ppm. A cette température, la quasi totalité du C_2H_2 injecté est consommée avec un résiduel de l'ordre de 50 ppm dans les fumées. Aucune autre espèce chimique intermédiaire n'a été détectée dans nos conditions expérimentales.

1.5 Influence des alcools : cas du méthanol CH_3OH et de l'éthanol C_2H_5OH

L'utilisation d'alcools comme additifs peut constituer une alternative intéressante (Wenli et col., 1990 ; Robin et col., 1991 ; Lee et Kim, 1996 ; Javed et col., 2009). Nous avons choisi de tester le méthanol et l'éthanol en raison de leur faible point d'ébullition. Comme pour les autres additifs testés, ces deux composés ont été ajoutés au mélange réducteur NH_3/N_2 avec différentes valeurs du NSR ($[alcoool]/[NO]_0$).

1.5.1 Cas du méthanol CH_3OH

L'effet de l'addition de CH_3OH sur la réduction de NO par RSNC/ NH_3 est présenté sur la *Figure 6.8*.

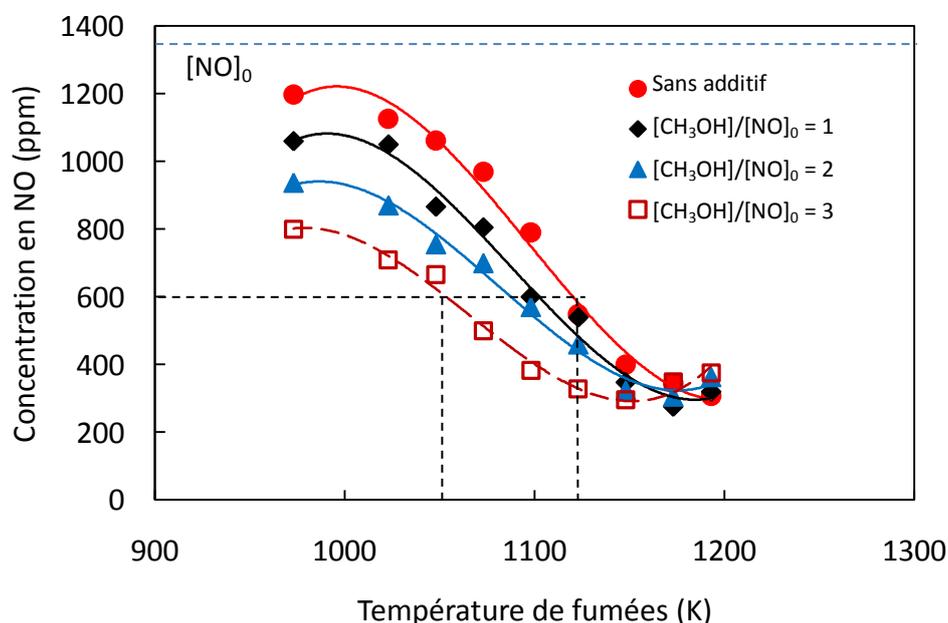


Figure 6.8 : Influence de l'addition de méthanol sur les performances de la RSNC/ NH_3 .
 $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm et $[NH_3]/[NO]_0 = 5$.

Comme le montre la *Figure 6.8*, l'addition de méthanol induit un effet significatif sur la fenêtre de température optimale du procédé RSNC/ NH_3 . L'utilisation du méthanol avec un

NSR égal à trois permet d'obtenir une concentration résiduelle en NO de 600 ppm à 1050 K comparée à 1130 K dans la configuration sans additif, ce qui correspond à un décalage de 80 K. De plus, la performance du procédé est améliorée à basse température. En effet, pour une température de fumées de 1023 K, la concentration en NO diminue de 1050 ppm à 700 ppm lorsque le NSR ($[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{NO}]_0$) augmente de 0 à 3. Dans ces deux configurations expérimentales, les taux de réduction de NO sont respectivement 23% et 50%. Enfin, l'addition de méthanol conduit également à une légère diminution (~5%) du taux de réduction maximal de NO à plus haute température ($T_f = 1193$ K).

Pour les températures de fumées les plus basses, l'injection de méthanol conduit à la formation de CO. Ainsi, à 1023 K, nous avons mesuré une quantité de monoxyde de carbone dans les fumées de l'ordre de 560 ppm (**Figure 6.9**). Pour des températures supérieures à 1123 K, la concentration résiduelle de CO dans les fumées diminue fortement pour atteindre finalement 300 ppm à 1193 K. A cette température de fumées, la totalité du méthanol injecté est consommée.

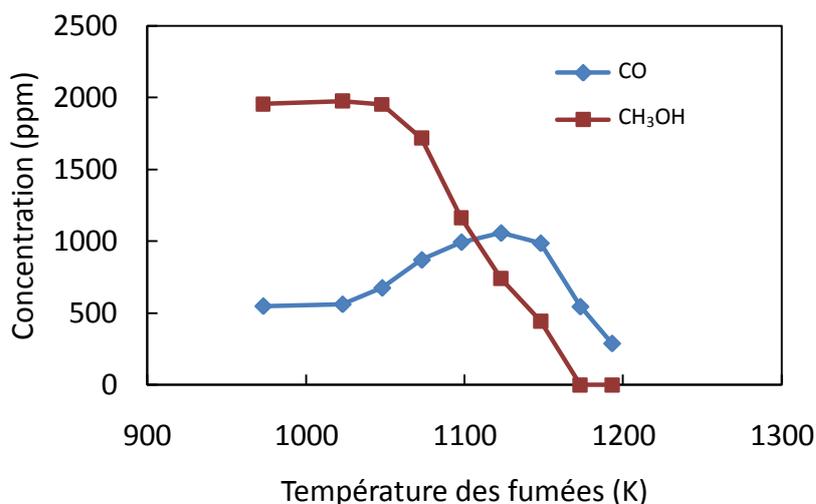


Figure 6.9 : Emissions de CO et CH₃OH en fonction de la température des fumées lors de l'addition de CH₃OH. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$.

1.5.2 Cas de l'éthanol C₂H₅OH

L'effet de l'addition de C₂H₅OH sur la réduction de NO par RSNC/NH₃ est présenté sur la **Figure 6.10**. Les résultats expérimentaux observés avec l'éthanol sont similaires à ceux obtenus avec le méthanol. Cependant le décalage de la fenêtre de température est plus marqué que dans le cas de CH₃OH. Ainsi, pour une valeur du NSR d'éthanol égal à trois, on peut

obtenir une concentration en NO de 600 ppm à une température de 1010 K, soit 120 K de moins qu'en l'absence d'additif. Pour une température de fumées donnée, l'addition de C₂H₅OH conduit à une réduction très significative de NO notamment pour les plus basses températures. A titre d'exemple, pour une température de 1023 K, lorsque le rapport [C₂H₅OH]/[NO]₀ augmente de 0 à 3, le taux de réduction de NO augmente de 17% à 57%. En revanche, l'injection d'éthanol dans des fumées plus chaudes (T_f > 1173 K) diminue l'efficacité du procédé RSNC/NH₃. L'effet est d'ailleurs plus intense lorsque le NSR augmente. Globalement, l'éthanol semble plus efficace que le méthanol pour l'abaissement de la fenêtre de température du procédé RSNC/NH₃.

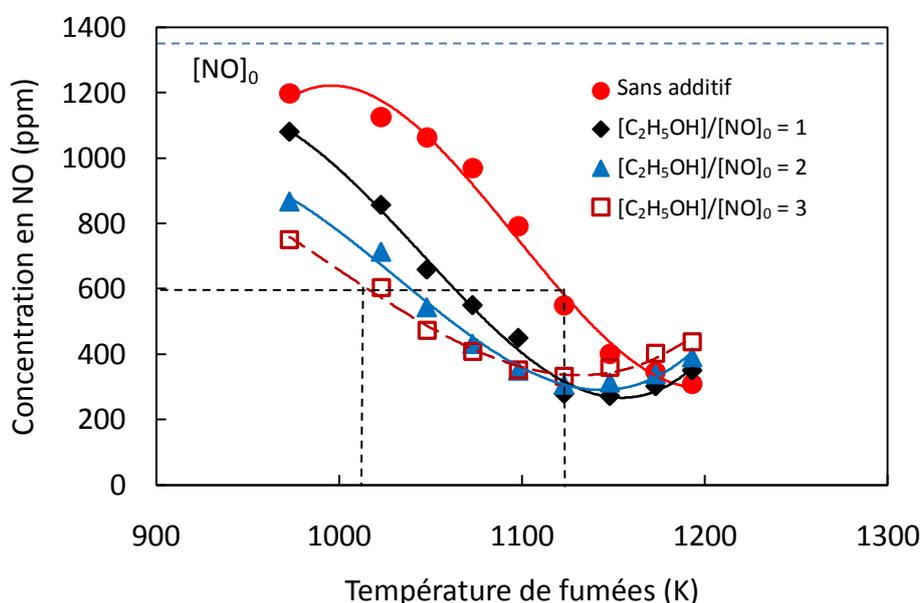


Figure 6.10 : Influence de l'addition de l'éthanol sur les performances de la RSNC/NH₃.
 $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm et [NH₃]/[NO]₀ = 5.

Comme pour le méthanol, des quantités de CO proches de 650 ppm ont été mesurées lors de l'injection d'éthanol à basse température (T_f < 1050 K). Les émissions de CO augmentent fortement avec la température de fumées pour atteindre une concentration maximale de 1400 ppm à 1073 K. Pour des températures supérieures à 1073 K, la concentration en CO dans les fumées diminue significativement. Ainsi à 1193 K, la concentration en CO dans les fumées est descendue à 400ppm avec un NSR d'éthanol égal à 3. D'autre part, l'éthanol injecté est totalement consommé lorsque la température des fumées est supérieure à 1100 K (**Figure 6.11**). Dans nos conditions expérimentales, aucune autre espèce intermédiaire n'a été mesurée.

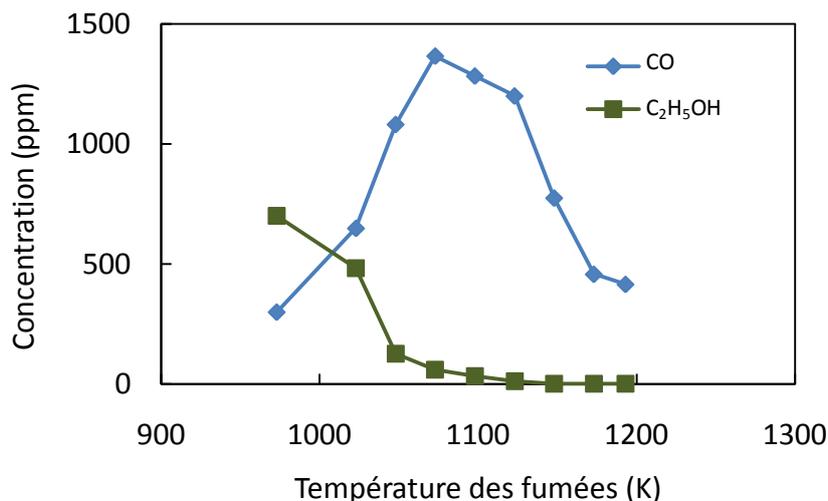


Figure 6.11 : Emissions de CO et C₂H₅OH en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C₂H₅OH. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$

L'efficacité des deux additifs, méthanol et éthanol, peut notamment s'expliquer par la présence de la fonction alcool. Le radical OH joue en effet un rôle très important dans les réactions de propagation du procédé RSNC/NH₃. De plus, la performance générale du processus est nettement améliorée lorsque le milieu réactionnel se caractérise par une concentration plus élevée en radicaux OH (Wenli et col., 1990). La meilleure efficacité de l'éthanol par rapport au méthanol peut également s'expliquer par la présence de deux groupements hydrocarbonés de type CH_i dans la structure de l'éthanol.

En effet, Wenli et col. (1990) ont étudié les effets de trois alcools (méthanol CH₃OH, éthanol C₂H₅OH et éthylène glycol C₂H₄(OH)₂) sur le rendement du procédé RSNC/NH₃ dans un réacteur piston à des températures comprises entre 973 K et 1373 K. Les auteurs ont mis en évidence l'influence de ces composés sur le décalage de la fenêtre de température optimale du procédé en présence d'alcools, et ont mentionné l'amélioration de l'efficacité du procédé de réduction avec l'utilisation de ces composés comme additifs. L'éthanol présente l'effet le plus significatif avec un décalage de la fenêtre de température proche de 100 K (Chapitre 2, Figure 3.32).

Les résultats observés dans ce travail sont également cohérents avec ceux obtenus par Bae et col. (2006) qui ont évalué l'influence de CH₃OH et de C₂H₅OH dans la fenêtre de température 1073 K - 1273 K. Cependant les auteurs n'ont observé qu'une faible influence de ces deux alcools sur le décalage de la fenêtre de température (de l'ordre de 50 K), et l'efficacité du procédé de réduction à basse température.

Plus récemment, *Javed et col. (2009)* ont comparé l'efficacité de trois alcools (l'éthanol C_2H_5OH , l'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et le glycérol $C_3H_5(OH)_3$) sur le rendement du procédé RSNC en utilisant l'urée comme agent réducteur. Cette étude a été réalisée sur un réacteur pilote dans un domaine de température compris entre 1073 K et 1473 K. Des décalages de la fenêtre de température de 180 K, 140 K et 330 K ont été mis en évidence en ajoutant respectivement C_2H_5OH , $C_2H_4(OH)_2$ et $C_3H_5(OH)_3$ (**Chapitre 2, Figure 2.37**). Les auteurs ont également observé des émissions importantes de CO (entre 400 ppm et 600 ppm) avec un maximum pour une température de fumées de 1073 K.

1.6 Influence d'autres additifs : le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2

1.6.1 Cas du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est une espèce chimique susceptible d'être présente dans les fumées. Pour des quantités significatives (> 500 ppm) on peut envisager que CO ait un effet sur l'efficacité du procédé RSNC/ NH_3 . De plus, le développement des procédés de gazéification de la biomasse permet de disposer de mélanges $CO/H_2/CH_4$ susceptibles d'être utilisés dans les procédés de réduction des NO_x . Ainsi, le monoxyde de carbone, tout comme le dihydrogène et le méthane, peut constituer une alternative intéressante dans les procédés de réduction de NO comme la RSNC.

Dans la littérature, plusieurs études ont été réalisées pour évaluer l'influence de ce composé sur les performances de la RSNC (*Carton et Siebers, 1989 ; Bae et col., 2006 ; Cao et col., 2009*). Nous avons donc effectué une étude paramétrique similaire aux précédentes en utilisant le monoxyde de carbone comme additif. L'influence de CO a été évaluée dans les mêmes conditions expérimentales que les autres additifs, c'est-à-dire pour des températures de fumées comprises entre 973 K et 1193 K et avec un NSR pour l'ammoniac égal à 5. Les résultats expérimentaux obtenus pour deux valeurs du NSR de CO sont présentés sur la **Figure 6.12**.

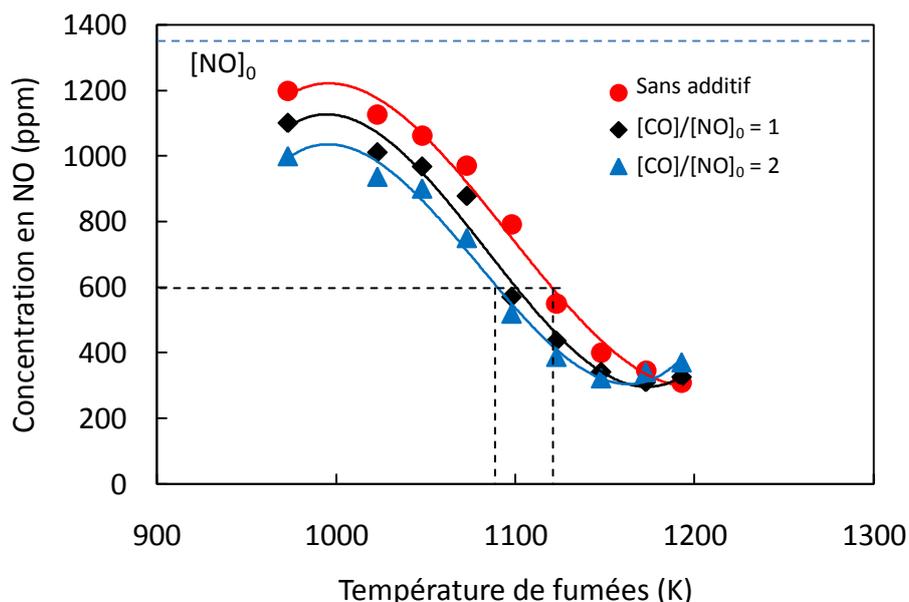


Figure 6.12: Influence de l'addition du monoxyde de carbone sur les performances de la RSNC/NH₃. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

L'injection de monoxyde de carbone dans les fumées conduit à un décalage de la fenêtre de température du procédé de réduction de NO vers les températures plus basses. De plus, pour une température de fumées donnée, l'augmentation de la concentration de CO améliore la réduction du NO. L'effet de CO est donc similaire à celui observé pour les autres additifs. Ainsi, l'injection de CO dans les fumées avec un NSR égal à deux, permet de réduire la concentration de NO résiduel à 600 ppm à une température de 1080 K comparée à 1130 K sans additif. Cependant, l'effet de CO est moins marqué que celui obtenu avec les hydrocarbures tels que C₂H₆, C₂H₄, ou C₂H₂.

La **Figure 6.13** présente les émissions de monoxyde de carbone résiduel en fonction de la température de fumées et pour différents rapport $[\text{CO}]/[\text{NO}]_0$. On observe que le monoxyde de carbone est fortement consommé à des températures de fumées supérieures à 1050 K. A la température maximale de ce travail (1193 K), on a mesuré une concentration de CO dans les fumées proche de 950 ppm avec une valeur du NSR de CO égale à 2.

Ces observations expérimentales sont en accord avec celles obtenues par *Lee et Kim (1996)* et *Bae et col. (2006)*. En effet, *Bae et col. (2006)*, lors de l'étude de l'effet de CO sur le rendement du procédé RSNC/NH₃ en réacteur piston pour des températures de fumées comprises entre 973 K et 1273 K, ont observé un décalage de la fenêtre optimale de température de 120 K en augmentant le rapport $[\text{CO}]/[\text{NO}]_0$ de 0 à 2. Les résultats obtenus par *Bae et col. (2006)* sont comparables avec ceux de *Lee et Kim (1996)* dans les mêmes

conditions expérimentales de température et de NSR pour NH₃ et CO. Ces auteurs ont également mis en évidence une influence importante de CO sur le taux de réduction de NO avec une augmentation de 20% à 60% en augmentant [CO]/[NO]₀ de 0 à 2 pour une température de fumées de 1073 K.

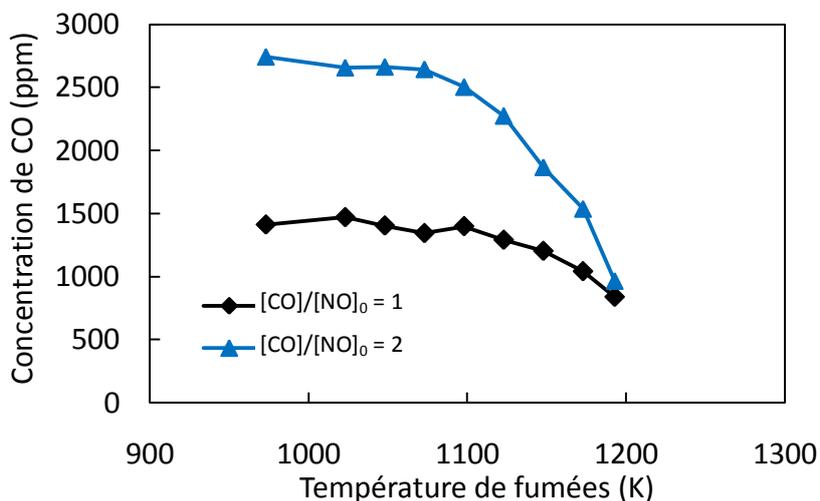
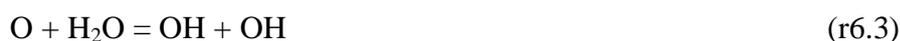
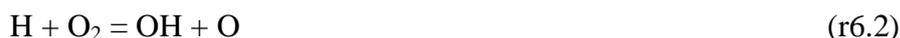
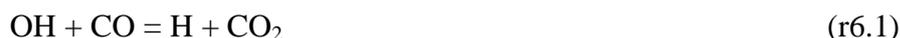


Figure 6.13 : Emissions de CO en fonction de T_f lors de l'addition de monoxyde de carbone. $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5 et [CO]/[NO]₀ = 1 et 2.

Récemment, les travaux de *Cao et col. (2009)* ont montré une faible influence de l'addition de CO sur le rendement du procédé RSNC/NH₃. En effet, en ajoutant CO avec un rapport [CO]/[NO]₀ égal à 1 dans un domaine de température compris entre 973 K et 1473 K, le décalage de température observé n'était que de 25 K.

D'un point de vue cinétique, l'effet du monoxyde d'azote sur le procédé RSNC/NH₃ peut s'expliquer par le mécanisme d'oxydation de CO qui, en présence de vapeur d'eau, tend à favoriser la formation de radicaux OH et O (*Bae et col., 2006*) selon les réactions suivantes (*Suhlmann et Rotzoll, 1993 ; Alzueta et col., 1997*) :



Comme l'ont montré *Bae et col. (2006)*, ce phénomène est surtout important à basse température. Ainsi, dans ces conditions de température le mécanisme de réduction de NO est amplifié par la disponibilité des radicaux OH et O, ce qui se traduit finalement par un décalage de la température optimale de réduction de NO.

1.6.2 Cas de l'hydrogène moléculaire H₂

L'hydrogène est comme le monoxyde de carbone un des constituants majoritaires des mélanges issus de la gazéification de la biomasse. L'intérêt de ces mélanges notamment lors de la mise en œuvre des procédés de réduction de NO peut constituer une voie de valorisation de ces biocarburants. Nous avons donc complété notre étude sur les additifs en évaluant l'influence de l'hydrogène sur l'efficacité du procédé RSNC. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 6.14**.

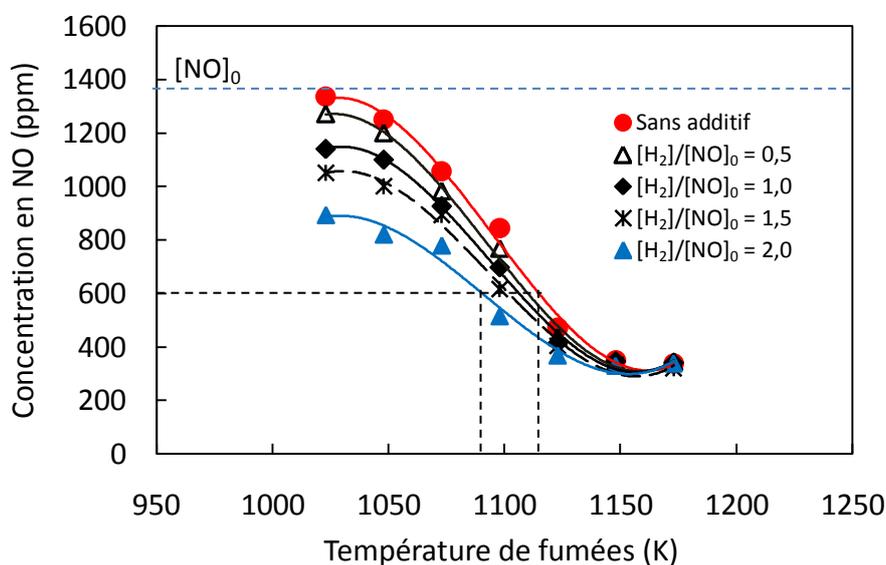
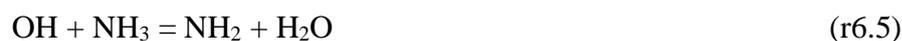


Figure 6.14: Influence de l'addition de dihydrogène sur les performances de la RSNC/NH₃.
 $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

Les tests ont été réalisés dans une fenêtre de température des fumées comprise entre 1023 K et 1173 K. Le NSR de l'hydrogène ($[\text{H}_2]/[\text{NO}]_0$) est compris entre 0,5 et 2,0. Nous nous sommes limités à une valeur de deux pour le NSR de H₂ car même pour cette valeur l'influence du dihydrogène sur la RSNC/NH₃ était suffisamment significative. Ainsi l'effet de l'addition d'H₂ dans le mélange NH₃/N₂ améliore très sensiblement la réduction de NO surtout à basse température. Par exemple, pour une température de 1023 K, les émissions de NO diminuent de 1300 ppm à 900 ppm lorsque le rapport $[\text{H}_2]/[\text{NO}]_0$ augmente de 0 à 2. Ainsi, dans cette gamme de NSR, le taux de réduction de NO augmente de 5% à 35%. De plus, l'injection de H₂ dans les fumées avec un NSR égal à deux, permet de réduire la

concentration de NO à 600 ppm à une température de 1090 K comparée à 1130 K sans additif. Enfin, l'influence de H₂ sur la réduction de NO devient moins significative lorsque la température des fumées augmente. En effet, pour des températures supérieures à 1150 K, l'utilisation de H₂ comme additif a peu d'effet sur la réduction de NO.

Cette dernière observation peut s'expliquer par la cinétique d'oxydation de l'ammoniac en présence d'hydrogène. La présence d'hydrogène favorise la production de radicaux OH permettant notamment la formation des radicaux NH₂ qui jouent un rôle prépondérant dans le procédé RSNC/NH₃. Cette augmentation de la quantité de NH₂ présents dans le milieu réactionnel peut s'expliquer par la séquence réactionnelle suivante :



Cependant, une augmentation simultanée de la température et de la quantité d'hydrogène conduit à une formation plus importante de radicaux OH. Un excès de ces radicaux va alors favoriser l'oxydation de NH₃ en NH et ainsi diminuer l'efficacité de la RSNC/NH₃ (*Silver, 1983 ; Miller et Bowman, 1989*). Pour ces raisons, l'injection de plus grandes quantités de dihydrogène va avoir tendance à limiter la performance du procédé de réduction de NO à plus haute température.

1.7 Influence des additifs sur la fuite d'ammoniac

Lors de l'étude du procédé de réduction de NO par RSNC/NH₃, nous avons mentionné le risque de générer des fuites d'ammoniac en sortie de cheminée et évalué ce taux de fuite en fonction de la température des fumées et du NSR de NH₃ (*Chapitre 5, Partie 2.6*). L'utilisation d'additifs au procédé RSNC/NH₃ a montré que selon les conditions opératoires, on pouvait retrouver en sortie de cheminée des composés polluants issus du processus d'oxydation de l'additif. Cependant ces additifs permettent également d'améliorer sensiblement le taux de réduction de NO par RSNC/NH₃ à basse température. Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer également l'influence de ces additifs sur la fuite d'ammoniac.

Le **Tableau 6.2** regroupe les valeurs de la fuite d'ammoniac mesurées en fonction de la température des fumées et de l'additif utilisé. Globalement, quelle que soit la température de

fumées, les additifs tendent à diminuer la fraction molaire résiduelle de NH₃ dans les fumées. Ce phénomène est surtout significatif pour des températures de fumées supérieures à 1073 K. En dessous de cette valeur, l'utilisation de ces additifs n'induit qu'une légère diminution du taux de fuite qui est d'ailleurs équivalente quelle que soit la nature de l'additif utilisé.

	Température T _f (K)	973	1023	1048	1073	1098	1123	1148	1173	1193
Concentration de NH ₃ (%)	RSNC/NH ₃	0,5603	0,5355	0,4922	0,4463	0,3999	0,3219	0,2309	0,1581	0,1145
	RSNC/NH ₃ /CH ₄	0,5009	0,4490	0,4353	0,4034	0,3478	0,2746	0,2188	0,1611	0,1124
	RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₆	0,4941	0,4618	0,4202	0,3378	0,2216	0,1237	0,0551	0,0433	0,0000
	RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₄	0,6900	0,5863	0,4370	0,2964	0,2080	0,1139	0,0439	0,0400	0,0000
	RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₂	0,6900	0,5923	0,5730	0,4437	0,2532	0,0978	0,0124	0,0017	0,0025
	RSNC/NH ₃ /CH ₃ OH	0,4800	0,4661	0,4279	0,3582	0,2580	0,1977	0,1175	0,0338	0,0000
	RSNC/NH ₃ /C ₂ H ₅ OH	0,6000	0,4650	0,2966	0,1987	0,1523	0,0871	0,0442	0,0357	0,0343
	RSNC/NH ₃ /CO	0,4821	0,4586	0,4325	0,4055	0,2872	0,2341	0,1723	0,1074	0,0608
	RSNC/NH ₃ /H ₂	-	0,6780	-	0,5630	-	0,3488	0,2430	0,1538	0,0790

Tableau 6.2. : Influence des additifs sur les émissions de NH₃ résiduel en fonction de la température des fumées. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$, $[\text{Additif}]/[\text{NO}]_0 = 3$ (Additif : CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃OH et C₂H₅OH); $[\text{CO}]/[\text{NO}]_0 = 2$; $[\text{H}_2]/[\text{NO}]_0 = 2$.

Cependant, à haute température certains additifs présentent un effet plus marqué que les autres. C'est notamment le cas de l'éthane C₂H₆, de l'éthylène C₂H₄ et du méthanol CH₃OH qui permettent d'avoir un taux de fuite nul à 1193 K. D'autres additifs ont un effet plus significatif pour des températures de fumées intermédiaires. C'est notamment le cas de l'éthanol C₂H₅OH qui permet d'atteindre le taux de fuite le plus bas dans l'intervalle de température compris entre 1048 K et 1148 K.

2 MODELISATION CINETIQUE DE L'EFFET DES ADDITIFS SUR LE PROCEDE RSNC/NH₃

Dans cette partie, nous présentons l'effet cinétique des additifs sur le procédé RSNC/NH₃. Dans un premier temps, nous avons testé en mode RSNC/NH₃ plusieurs mécanismes chimiques détaillés disponibles dans la littérature. La modélisation est réalisée à l'aide du code de calcul SENKIN du package CHEMKIN II. Les cinq mécanismes chimiques évalués sont ceux de *Miller et Bowman, (1989) (MB89)*, de *Coda Zabetta et col., (2000) (Kilpinen 97)*, de *Rota et col., (2000) (Rota 2000)*, de *Skreiberg et col., (2004) (Skreiberg*

2004), et de *Coda Zabetta et Hupa, (2008) (AA2006)*. L'objectif de ce travail est de mettre au point un mécanisme le mieux adapté à nos conditions expérimentales.

2.1 Description des mécanismes cinétiques testés

Le mécanisme de **MB89** (*Miller et Bowman, 1989*) est un mécanisme chimique détaillé de référence pour la chimie de l'azote. Il comprend *19 espèces chimiques* impliquées dans *73 réactions* élémentaires et permet de rendre compte de la formation des espèces NO, NO₂ ainsi que de la réduction de NO par l'ammoniac et l'acide cyanurique. Ce mécanisme est souvent considéré comme le mécanisme de base dans les études portant sur le procédé *Thermal DeNO_x*.

Le mécanisme **Kilpinen 97** développé par *Coda Zabetta et col. (2000)* comporte *137 réactions* élémentaires et *26 espèces* chimiques. Il considère les réactions de formation et de consommation de NH₃, NH₂, NH, N, NO et NO₂. Les sous mécanismes relatifs à la chimie des espèces azotées HNO, HONO, H₂NO, NO₃ sont également pris en compte. Ce mécanisme a été développé pour expliquer l'effet des principaux paramètres de fonctionnement sur l'efficacité du procédé RSNC notamment lors de la combustion de biomasse.

Le mécanisme **Rota 2000** développé par *Rota et col. (2000)* comprend *134 réactions* élémentaires et *24 espèces chimiques*. Ce mécanisme considère les sous mécanismes relatifs à la chimie des espèces NH₃, NH₂, NH, N, NO, N₂O, NO₂ et NO₃. Les réactions concernant HNCO, HCO, HONO, H₂NO, HNO et NCO sont aussi intégrées au mécanisme.

Skreiberg et col. (2004) ont optimisé un mécanisme cinétique détaillé comportant *35 espèces* chimiques et *200 réactions* élémentaires. Le mécanisme appelé **Skreiberg 2004**, comprend les espèces NH₂OH, NH₂NO, H₂NN, et HNN qui ne sont pas pris en compte dans les autres mécanismes testés. Ce schéma cinétique a été développé pour prédire la réduction de NO par le procédé RSNC en utilisant l'ammoniac NH₃ comme agent réducteur à des températures inférieures à 1400 K.

Le mécanisme développé par *Coda Zabetta et Hupa (2008)*, appelé **AA2006**, a été développé pour simuler la cinétique de combustion et de pyrolyse de la biomasse. Il correspond à une mise à jour de celui de **Kilpinen 97** (*Coda Zabetta et col., 2000*) avec l'addition de 18 réactions d'oxydation du méthanol. Il comporte les sous-mécanismes d'oxydation de H₂, du CO, des hydrocarbures légers (C₁ et C₂) et du méthanol CH₃OH. De

plus, ce modèle, comme son mécanisme de référence (i.e. le mécanisme **Kilpinen 97**), prend en compte la chimie des polluants azotés, ainsi que les sous mécanismes relatifs à la Recombustion et à la Réduction Sélective Non Catalytique par l'ammoniac. Il a été validé pour différents types de réacteur (réacteur piston, tube à choc).

2.2 Modélisation cinétique de la Réduction Sélective Non Catalytique par l'ammoniac NH₃

Les cinq mécanismes chimiques détaillés ont été testés pour mettre au point un mécanisme le plus représentatif de nos conditions expérimentales. Pour cela les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux prédits par les cinq mécanismes. La **Figure 6.15** présente, à titre d'exemple, la comparaison expérience / modélisation obtenue en mode RSNC/NH₃ avec une valeur du NSR de l'ammoniac ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) égale à 5. Cette configuration expérimentale correspond à la configuration de réduction optimale de NO définie au **Chapitre 5**.

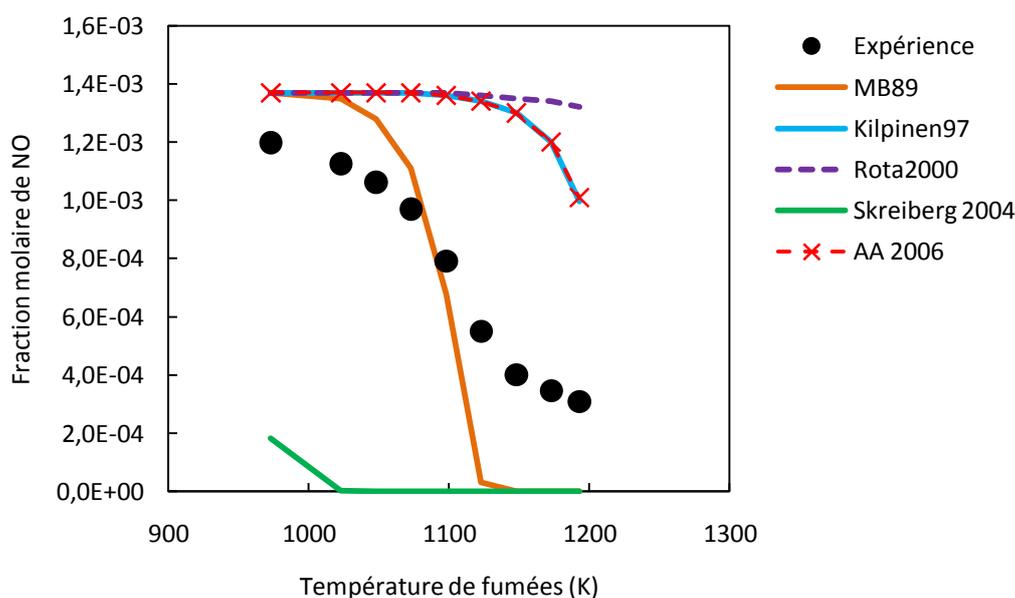


Figure 6.15 : Evolution de NO en fonction de la température des fumées. Comparaison expérience / modélisation pour la configuration optimale du mode RSNC/NH₃. $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0=5$; $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $\phi = 1,06$.

La **Figure 6.15** montre que dans cette configuration, les trois mécanismes **Rota 2000** (Rota et col., 2000), **Kilpinen 97** (Coda Zabetta et col., 2000) et **AA2006** (Coda Zabetta et Hupa, 2008) surestiment la fraction molaire de NO dans les fumées quelle que soit la

température. Les prédictions des modèles **Kilpinen 97** et **AA2006** sont quasiment similaires ; la principale différence est la prise en compte de la chimie du méthanol dans le mécanisme **AA2006**. De plus ces deux mécanismes ont été validés dans une gamme de température plus élevée que celle de nos conditions expérimentales. Par contre, le mécanisme **Skreiberg 2004** (*Skreiberg et col., 2004*) conduit à une importante sous-estimation de la fraction molaire de NO par rapport aux valeurs expérimentales. Ses prédictions indiquent que le monoxyde d'azote est entièrement réduit à partir d'une température de fumées de 1020 K. Enfin, le meilleur accord modélisation / expérience bien que non satisfaisant est obtenu avec le mécanisme **MB89** (*Miller et Bowman, 1989*).

Un des objectifs de la phase initiale d'évaluation de ces différents mécanismes disponibles dans la littérature et capables de rendre compte du procédé RSNC/NH₃, était de trouver un mécanisme permettant de prédire le processus RSNC/NH₃, mais également la chimie des hydrocarbures en C₁ et C₂, ainsi que celle des alcools CH₃OH et C₂H₅OH. Même si les premiers résultats obtenus avec le mécanisme de *Miller et Bowman (1989)* sont satisfaisants, ce mécanisme ne reproduit pas l'évolution des hydrocarbures et des alcools. Par contre, le mécanisme **AA2006** qui contient les sous-mécanismes d'oxydation de H₂, de CO, des hydrocarbures légers (C₁ et C₂) et du méthanol CH₃OH peut être choisi comme mécanisme de base pour reproduire les résultats expérimentaux obtenus en mode RSNC/NH₃ en présence d'additifs. Nous avons donc choisi le mécanisme cinétique **AA2006** de *Coda Zabetta et Hupa, (2008)* avec pour objectif de l'optimiser dans nos conditions expérimentales.

2.3 Optimisation du mécanisme AA2006 (Coda Zabetta et Hupa, 2008)

Les modifications apportées au mécanisme **AA2006** de *Coda Zabetta et Hupa, (2008)* ont pour objectif principal de disposer d'un mécanisme capable de prédire non seulement les résultats obtenus en mode RSNC/NH₃, mais aussi les effets de l'ensemble des additifs testés sur l'efficacité du procédé.

Pour cela, une analyse des vitesses des réactions du mécanisme de référence **AA2006** faisant intervenir les espèces chimiques impliquées dans le procédé RSNC/NH₃ avec et sans additif a été réalisée. L'analyse des vitesses de réaction nettes permet d'obtenir des informations sur la contribution des principales réactions impliquées dans la production ou la consommation d'une espèce chimique donnée.

Dans un premier temps, nous avons identifié les réactions prépondérantes impliquées dans le procédé de réduction du NO en mode RSNC classique. Les paramètres cinétiques de ces réactions ont été mis à jour en utilisant comme référence la base de données de la NIST (<http://www.nist.gov/srd/chemkin.htm>). Les critères retenus sont par ordre de priorité :

- l'utilisation des paramètres cinétiques déterminés dans des conditions de température et de pression les plus proches de nos conditions expérimentales ;
- l'utilisation des paramètres cinétiques les plus récents ;
- l'ajustement des paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation, terme de température n) dans leur domaine d'incertitude défini par les auteurs ;
- l'ajustement des paramètres cinétiques hors de leur domaine d'incertitude.

La même procédure d'optimisation a été réalisée dans le cas des sous-mécanismes d'oxydation des additifs que nous avons analysés. Nous nous sommes intéressés uniquement aux réactions d'initiation du schéma d'oxydation de l'additif ; elles font généralement intervenir les radicaux O, OH, H ou l'oxygène moléculaire O₂.

Le sous-mécanisme d'oxydation de l'éthanol a été ajouté au mécanisme **AA2006** afin de prendre en compte l'influence de cet additif sur la réduction de NO. Ce sous-mécanisme développé par *Alzueta et Hernandez (2002)* est présenté dans le **Tableau 6.3** et comprend 35 réactions. Ce mécanisme a été choisi car il a été développé à partir de travaux expérimentaux réalisés dans des conditions proches des nôtres (réacteur piston, pression atmosphérique et température des fumées variable entre 700 K et 1500 K).

La base de données thermodynamiques utilisée pour la modélisation à l'aide du mécanisme « *AA2006-modifié* » est celle préconisée par *Coda Zabetta et Hupa, (2008)*. Les données thermodynamiques relatives aux espèces C₂H₅OH, CH₃HCO, C₂H₅O, CH₃CH₂O, et C₂H₄OH ont été ajoutées (*Alzueta et Hernandez, 2002*).

Le **Tableau 6.4** récapitule les modifications des paramètres cinétiques apportées au mécanisme de base **AA2006**. L'**Annexe B** présente en détail la liste des espèces chimiques et des réactions du mécanisme « *AA2006-modifié* » ainsi que la base de données thermodynamiques utilisée

	Réactions	A (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	n	E _a (cal mol ⁻¹)
(r6.6)	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₂ OH+CH ₃ (+M)	5.90E+23	-1.7	91163.0
(r6.7)	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₅ +OH(+M)	1.20E+23	-1.5	96005.0
(r6.8)	C ₂ H ₅ OH(+M)=C ₂ H ₄ +H ₂ O(+M)	2.80E+13	0.1	66136.0
(r6.9)	C ₂ H ₅ OH(+M)=CH ₃ HCO+H ₂ (+M)	7.20E+11	0.1	91007.0
(r6.10)	C ₂ H ₅ OH+OH=C ₂ H ₄ OH+H ₂ O	1.70E+11	0.3	600.0
(r6.11)	C ₂ H ₅ OH+OH=C ₂ H ₅ O+H ₂ O	4.60E+11	0.1	0.0
(r6.12)	C ₂ H ₅ OH+OH=CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O	1.50E+12	0.6	3268.0
(r6.13)	C ₂ H ₅ OH+H=C ₂ H ₄ OH+H ₂	1.20E+07	1.8	5098.0
(r6.14)	C ₂ H ₅ OH+H=C ₂ H ₅ O+H ₂	2.60E+07	1.6	2827.0
(r6.15)	C ₂ H ₅ OH+H=CH ₃ CH ₂ O+H ₂	1.50E+07	1.6	3038.0
(r6.16)	C ₂ H ₅ OH+O=C ₂ H ₄ OH+OH	9.40E+07	1.7	5459.0
(r6.17)	C ₂ H ₅ OH +O=C ₂ H ₅ O+OH	1.90E+07	1.9	1824.0
(r6.18)	C ₂ H ₅ OH +O=CH ₃ CH ₂ O+OH	1.60E+07	2.0	4448.0
(r6.19)	C ₂ H ₅ OH +CH ₃ =C ₂ H ₄ OH+CH ₄	2.20E+02	3.2	9622.0
(r6.20)	C ₂ H ₅ OH +CH ₃ =C ₂ H ₅ O+CH ₄	7.30E+02	3.0	7948.0
(r6.21)	C ₂ H ₅ OH +CH ₃ =CH ₃ CH ₂ O+CH ₄	1.40E+02	3.0	7649.0
(r6.22)	C ₂ H ₅ OH +HO ₂ =C ₂ H ₄ OH+H ₂ O ₂	1.20E+04	2.5	15750.0
(r6.23)	C ₂ H ₅ OH +HO ₂ =C ₂ H ₅ O+H ₂ O ₂	8.20E+03	2.5	10750.0
(r6.24)	C ₂ H ₅ OH +HO ₂ =CH ₃ CH ₂ O+H ₂ O ₂	2.50E+12	0.0	24000.0
(r6.25)	C ₂ H ₄ OH+O ₂ =CH ₂ O+CH ₂ O+OH	1.00E+13	0.0	5000.0
(r6.26)	CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ HCO+H+M	1.20E+35	-5.9	25274.0
(r6.27)	CH ₃ CH ₂ O+M=CH ₃ +CH ₂ O+M	1.30E+38	-7.0	23800.0
(r6.28)	CH ₃ CH ₂ O+CO=C ₂ H ₅ +CO ₂	4.70E+02	3.2	5380.0
(r6.29)	CH ₃ CH ₂ O+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	4.00E+10	0.0	1100.0
(r6.30)	CH ₃ CH ₂ O+H=CH ₃ +CH ₂ OH	3.00E+13	0.0	0.0
(r6.31)	CH ₃ CH ₂ O+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
(r6.32)	CH ₃ CH ₂ O+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O	1.00E+13	0.0	0.0
(r6.33)	C ₂ H ₅ O+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	4.80E+14	0.0	5017.0
	DUP			
(r6.34)	C ₂ H ₅ O+O ₂ =CH ₃ HCO+HO ₂	8.40E+15	-1.2	0.0
	DUP			
(r6.35)	C ₂ H ₅ O+O=CH ₃ HCO+OH	1.00E+14	0.0	0.0
(r6.36)	C ₂ H ₅ O+H=CH ₃ +CH ₂ OH	3.00E+13	0.0	0.0
(r6.37)	C ₂ H ₅ O+H=C ₂ H ₄ +H ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
(r6.38)	C ₂ H ₅ O+HO ₂ =CH ₃ HCO+OH+OH	4.00E+13	0.0	0.0
(r6.39)	C ₂ H ₅ O+OH=CH ₃ HCO+H ₂ O	5.00E+12	0.0	0.0
(r6.40)	C ₂ H ₅ O+M=CH ₃ HCO+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0

Tableau 6.3 : Sous-mécanisme d'oxydation de l'éthanol développé par *Alzueta et Hernandez (2002)*.

	Réactions	A (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	n	Ea (cal mol ⁻¹)	Références
(r6.1)	CO+OH = CO ₂ +H	1.40E+05	1.95	-1347	AA2006
		4.40E+06	1.5	-740.0	Warnatz (1984)
(r6.41)	HNO+M = H+NO+M	1.50E+16	0	48680	AA2006
		1.04E+15	-0.43	207790	Tsang et Herron (1991)
(r6.42)	CH ₂ O+O ₂ = HCO+HO ₂	2.10E+13	0	38950	AA2006
		1.00E+14	0	167200	Smith et col. (2000)
(r6.43)	CH ₃ +H(+M)=CH ₄ (+M)	6.00E+16	-1.0	0	AA2006
		1.30E+16	-0.63	383	GRI-MECH 2.11
(r6.44)	CH ₃ +O ₂ = CH ₂ O+OH	3.30E+11	0	9001	AA2006
		5.65E+11	0	37380	Ing et col. (2003)
(r6.45)	C ₂ H ₄ +H = C ₂ H ₃ +H ₂	5.40E+14	0	15002	AA2006
		5.42E+14	0	1.49E04	Baulch (1992)
(r6.46)	C ₂ H ₄ +OH = C ₂ H ₃ +H ₂ O	1.20E+14	0	6140	AA2006
		2.05E+13	0	5942	Baulch (1992)
(r6.47)	CH ₃ +NO = H ₂ CN+OH	5.30E+11	0	14902	AA2006
		1.50E-01	3.523	3950	Glarborg (1998)
(r6.48)	CH ₃ OH + H = CH ₂ OH + H ₂	3.20E+13	0	6095	AA2006
		1.00E+13	0	5505	Hoyermann (1981)
(r6.49)	NH ₂ +NO = NNH+OH	8.90E+12	-0.35	0	AA2006
		6.80E+15	-1.25	0	« AA 2006 modifié »
		6.40 E+15	-1.25	0	Miller et Bowman, (1989)
(r6.50)	NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	1.30E+16	-1.25	0	AA2006
		8.57E+15	-1.25	0	« AA2006 modifié »
		6.20 E +15	-1.25	0	Miller et Bowman, (1989)
(r6.51)	NNH+NH ₂ = N ₂ +NH ₃	5.00E+13	0	0	AA2006
		2.60E+18	0	0	« AA2006 modifié »
		5.00 E+13	0	0	Miller et Bowman, (1989)
(r6.52)	C ₂ H ₆ +H = C ₂ H ₅ +H ₂	1.40E+09	1.5	7411	AA2006
		1.34E+07	1.98	6325	« AA2006 modifié »
		2,68E+07	1.98	6325	(Bryukov et col., 2001)
(r6.53)	C ₂ H ₆ +OH = C ₂ H ₅ +H ₂ O	7.20E+06	2.0	854	AA2006
		7.20E+06	2.0	3617	« AA 2006 modifié »
		6,50E+13	0	3577	(Wilson, 1972)
(r6.54)	NO+O+M = NO ₂ +M	7.50E+19	-1.41	0	AA2006
		7.50E+15	-1.41	0	« AA 2006 modifié »
(r6.55)	CH ₄ +OH = CH ₃ +H ₂ O	1.60E+07	1.83	2782	AA2006
		1.60E+07	0	0	« AA 2006 modifié »
(r6.56)	CH ₄ +O ₂ = CH ₃ +HO ₂	4.00E+13	0	56908	AA2006
		4.00E+13	0	40908	« AA 2006 modifié »

Tableau 6.4 : Bilan des modifications apportées aux paramètres cinétiques du mécanisme **AA2006** (Coda Zabetta et Hupa, 2008). Les paramètres cinétiques sur fond gris sont ceux utilisées dans le mécanisme « AA2006-modifié ».

Les modifications effectuées sur le mécanisme de base **AA2006** nous ont permis de l'actualiser de le rendre plus représentatif de nos conditions expérimentales notamment avec la prise en compte de la chimie d'oxydation des additifs que nous avons testés. La version actualisée de ce mécanisme, appelée « *AA2006-modifié* », doit maintenant être évaluée par rapport à nos résultats expérimentaux.

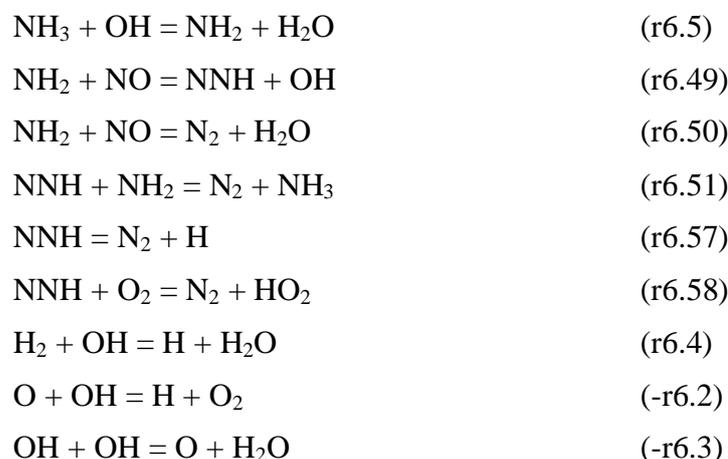
2.4 Evaluation du mécanisme « *AA2006 - modifié* »

Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus à l'aide du mécanisme « *AA2006-modifié* ». Pour chaque configuration expérimentale étudiée, l'évolution de la fraction molaire du monoxyde d'azote dans les fumées est présentée.

2.4.1 Cas du procédé RSNC/NH₃ sans additif

La comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés de NO en fonction de la température des fumées est présentée sur la **Figure 6.16**. On constate que les prédictions du mécanisme « *AA2006-modifié* » sont satisfaisantes dans la fenêtre de température testée (973 K – 1200 K) ainsi que dans la gamme de NSR utilisée ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$). Un résultat très satisfaisant est obtenu pour une valeur du NSR égal à 5. La **Figure 6.16** présente également les prédictions du mécanisme original **AA2006** pour un NSR égal à 5. On constate que les modifications apportées aux réactions (r6.49), (r6.50) et (r6.51) (**Tableau 6.3**) qui contrôlent le procédé RSNC conduisent à un meilleur accord expérience / modélisation.

La fraction molaire de NO résulte d'une compétition entre les réactions de consommation et de formation de NO lors du processus d'oxydation de l'ammoniac. A basse température ($T_f < 1123$ K), la réduction de NO est contrôlée par les réactions suivantes :



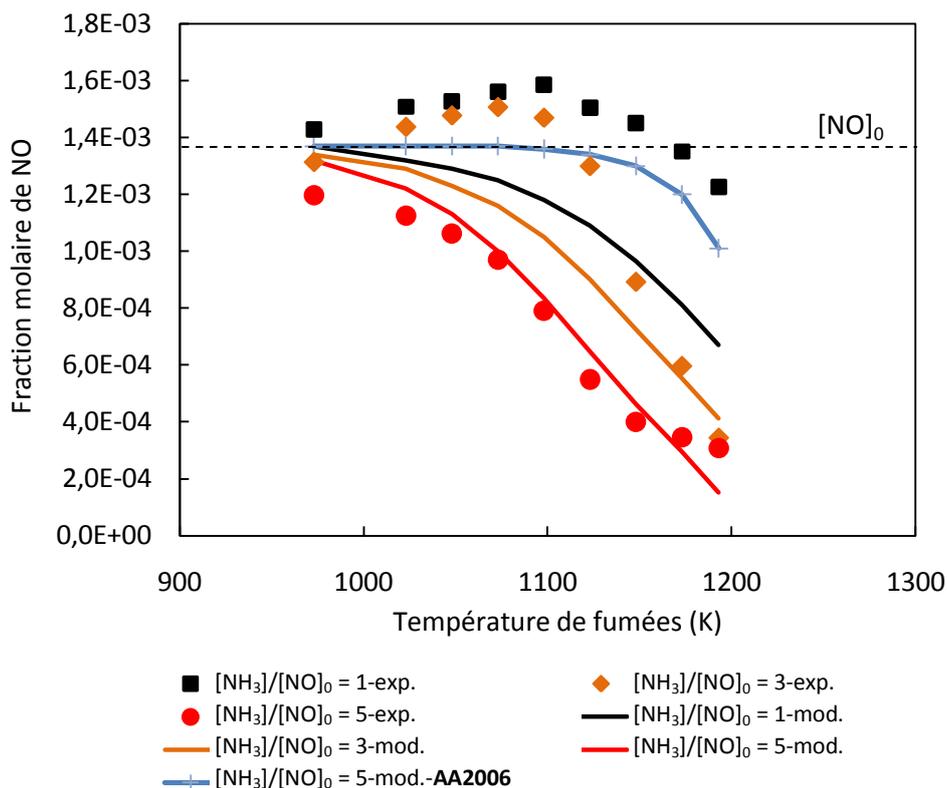


Figure 6.16 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃. τ = 2,5 s ; [NO]₀ = 1370ppm.

La **Figure 6.17** présente les voies principales réactionnelles impliquées dans la réduction sélective non catalytique de NO par NH₃.

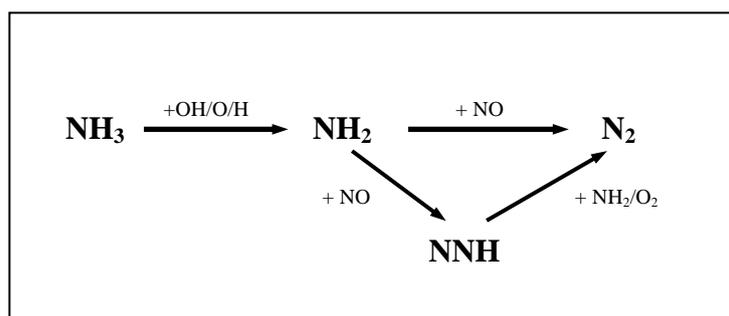


Figure 6.17 : Principales voies réactionnelles impliquées dans le procédé RSNC/NH₃. Mécanisme « AA2006 modifié ». τ = 2,5 s ; [NH₃]/[NO]₀ = 5 ; T_f = 1123 K.

Ce schéma réactionnel montre que NH₂ est la principale espèce chimique impliquée dans la réduction de NO en N₂ (r6.49 ; r6.50). Le radical OH intervient directement dans la production de NH₂ en réagissant avec l'ammoniac (r6.5) injecté dans les fumées. Pour cette

raison le radical OH joue un rôle prépondérant dans le processus RSNC. Une partie du NO est également converti en NNH par la réaction (r6.49). NNH se décompose ensuite (r6.57) ou réagit avec NH₂ (r6.51) ou O₂ (r6.58) pour finalement former N₂ et contribuer à la formation d'ammoniac NH₃ et des radicaux HO₂. Dans nos conditions expérimentales, les radicaux OH sont principalement formés par les réactions (r6.49), (r6.4), (-r6.2) et (-r6.3).

2.4.2 Cas de l'utilisation du monoxyde de carbone CO comme additif (RSNC/NH₃/CO)

La **Figure 6.18** présente les résultats expérimentaux et modélisés de l'évolution de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées lors de l'addition du monoxyde de carbone CO à l'ammoniac. Le cas « sans additif » correspond aux résultats obtenus en mode RSNC classique avec un rapport [NH₃]/[NO]₀ égal à 5. Les résultats obtenus avec le mécanisme « AA2006-modifié » pour une valeur du NSR de CO égale à 2 sont également comparés avec ceux prédits par le mécanisme AA2006 original. A basse température ($T_f < 1123$ K), un accord expérience / modélisation très satisfaisant est obtenu aussi bien qualitativement que quantitativement. Pour les plus hautes températures testées ($T_f > 1123$ K), on note un léger désaccord entre modèle et expérience, le modèle sous-estimant la quantité résiduelle de NO dans les fumées.

Le CO injecté dans les fumées est principalement consommé par la réaction :



Cette réaction induit une consommation des radicaux OH mais permet la formation de l'hydrogène atomique qui ensuite reforme OH via les réactions (r6.2) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ et (-r6.4) $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$. D'autre part, comme dans le cas du procédé RSNC/NH₃, les radicaux OH sont également formés via les réactions (r6.3) $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$ et (r6.49) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$. La **Figure 6.19** présente, à titre d'exemple, l'évolution de la fraction molaire de OH prédite en fonction de la quantité de CO injecté et du temps de passage à une température de 1098 K. Pour des temps de passage suffisamment élevés ($\tau > 2$ s) l'addition de CO induit bien une augmentation significative de la fraction molaire de OH dans les fumées. Donc, globalement, l'addition de CO augmente la concentration des radicaux OH et favorise la réduction de NO à basse température. Ainsi, la présence de CO permet de déplacer le procédé de réduction de NO vers les basses températures.

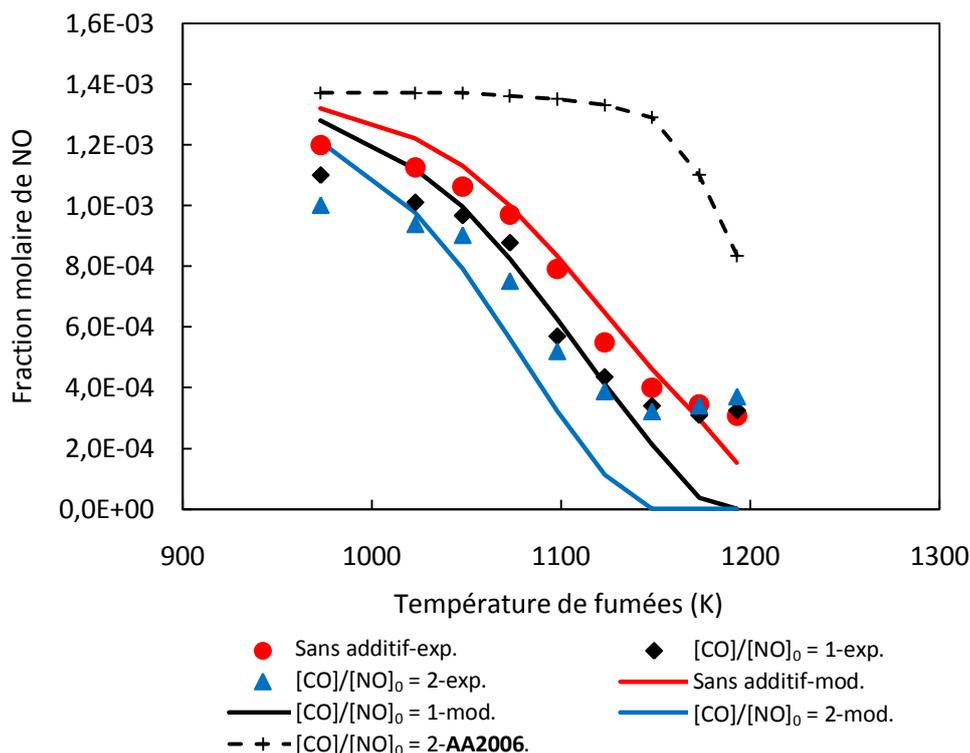


Figure 6.18 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/CO. $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

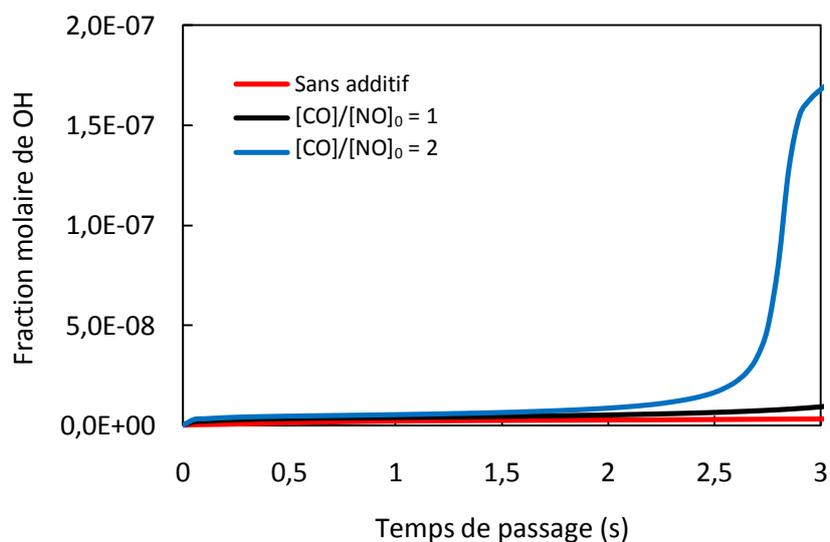


Figure 6.19 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CO comme additif au procédé RSNC/NH₃. $T_f = 1098$ K ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

2.4.3 Cas de l'utilisation du méthane CH₄ comme additif (RSNC/NH₃/CH₄)

Le modèle a également été testé dans le cas où le méthane est utilisé comme additif. Les résultats présentés sur la **Figure 6.20** montrent que le mécanisme développé dans ce travail conduit à un bon accord expérience / modélisation notamment à basse température. Les prédictions obtenues avec le mécanisme « AA2006-modifié » pour une valeur du NSR de CH₄ égal à 4 sont également comparés avec celles du mécanisme AA2006 original.

Dans le cas où le rapport [CH₄]/[NO]₀ est égal de 2, l'évolution relative de la fraction molaire de NO est bien reproduite par le modèle, mais au niveau quantitatif, un écart entre expérience et modélisation proche de 30% est observé. De plus, comme dans le cas du CO, un désaccord expérience / modélisation est également observé pour les températures les plus élevées (T_f > 1123 K) où le mécanisme prévoit une réduction complète du NO.

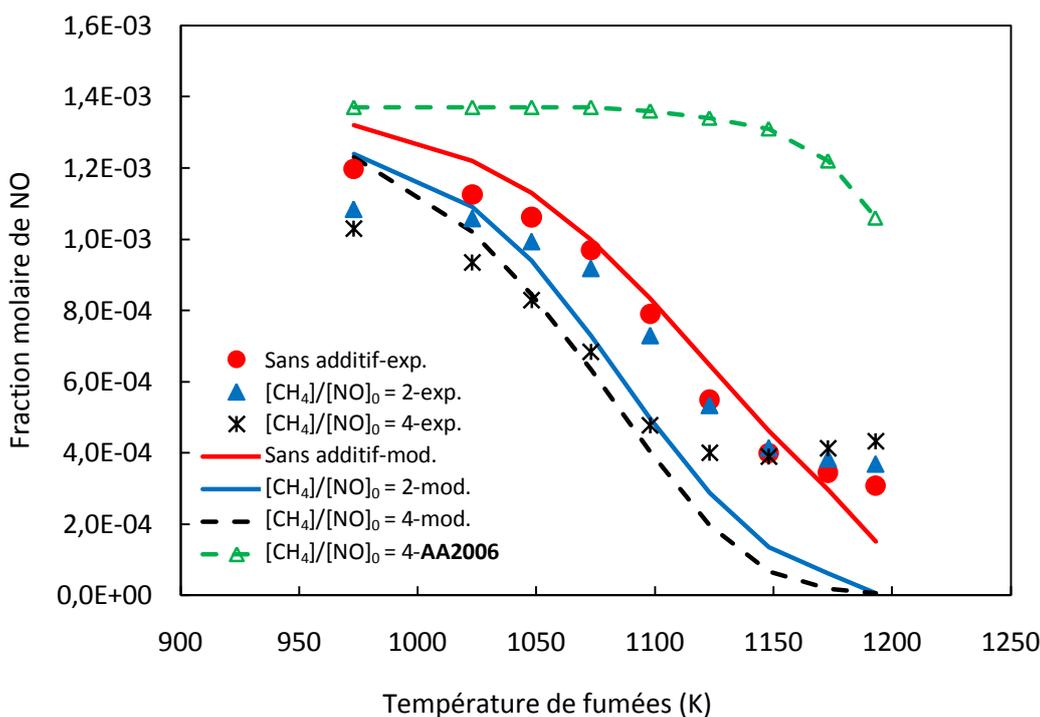


Figure 6.20 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/CH₄.
τ = 2,5 s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

L'évolution de la concentration de OH prédite en fonction de la quantité de méthane injecté et du temps de passage moyen est présentée sur la **Figure 6.21**. On constate que l'addition de CH₄ induit une augmentation significative de la quantité de OH dans les fumées.

D'autre part, pour un temps de passage donné, la concentration de OH augmente avec la quantité de CH₄ injecté.

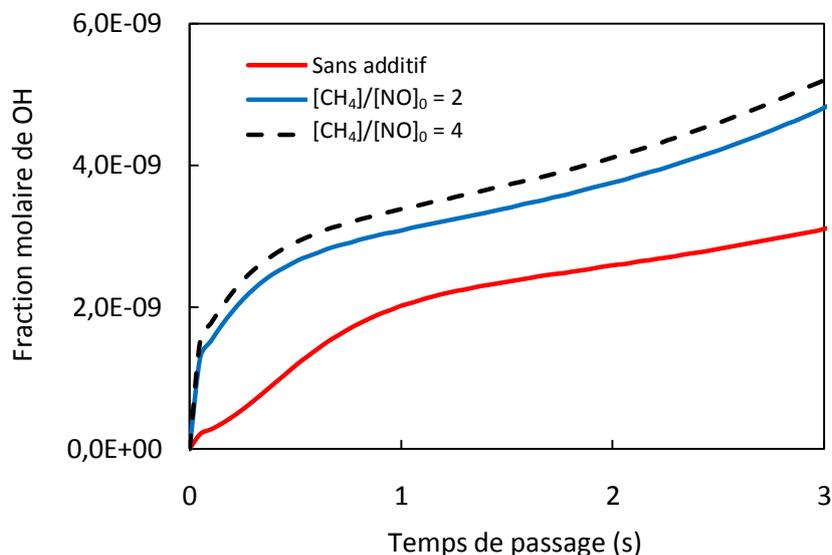
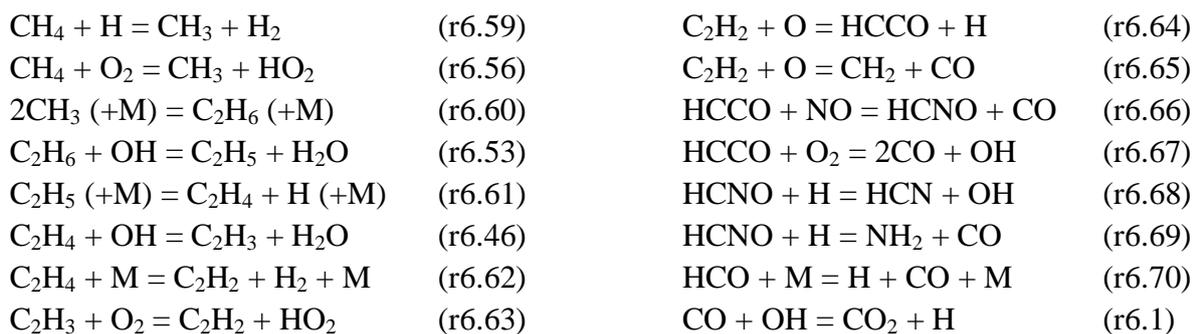


Figure 6.21 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CH₄ comme additif au procédé RSNC/NH₃.
 $T_f = 1098 \text{ K}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

L'effet de CH₄ sur la réduction de NO est étroitement lié au schéma d'oxydation du méthane. Le mécanisme d'oxydation du CH₄ est plus complexe que celui de CO. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :



Les radicaux HO₂ produits par les réactions (r6.58) $\text{NNH} + \text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{HO}_2$, (r6.56) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ et (r6.63) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$ contribuent grandement à la formation des radicaux OH via les réactions (r6.71) et (r6.72) :



Cette séquence réactionnelle favorise la production des radicaux OH qui influencent le processus de réduction de NO par NH₃. D'autre part, l'oxydation de CO essentiellement formé via les réactions (-r6.1) CO₂ + H = CO + OH et (r6.70) HCO + M = H + CO + M, contribue aussi à la formation de OH par la réaction (r6.72).

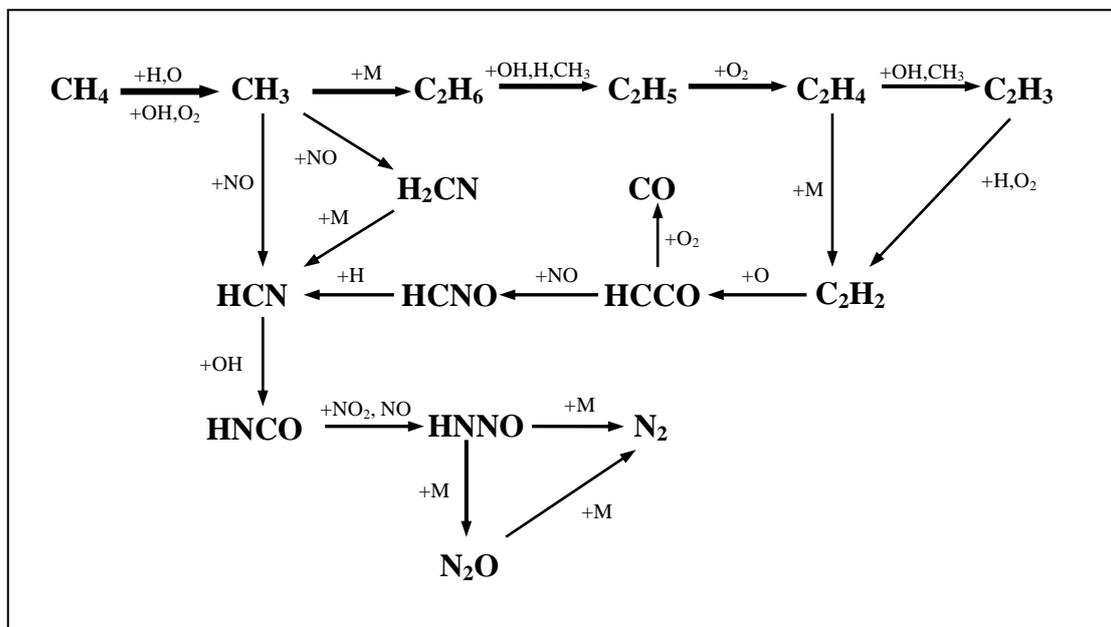


Figure 6.22 : Principales voies réactionnelles d'oxydation de CH₄ dans le procédé RSNC/NH₃/CH₄. Mécanisme « AA2006 modifié ». $\tau = 2,5$ s ; [NH₃]/[NO]₀ = 5 ; [CH₄]/[NO]₀ = 3 ; T_f = 1123 K.

La **Figure 6.22** présente les principales voies réactionnelles impliquées dans l'oxydation de CH₄. Globalement, en utilisant CH₄ comme additif au procédé RSNC/NH₃, le monoxyde d'azote NO est réduit non seulement par les radicaux NH₂ via les réactions (r6.49) NH₂ + NO = NNH + OH et (r6.50) NH₂ + NO = N₂ + H₂O, mais également par les radicaux HO₂ en formant NO₂ via la réaction (r6.71) NO + HO₂ = NO₂ + OH. Le dioxyde d'azote NO₂ réagit avec l'hydrogène atomique H afin de reformer NO via la réaction (r6.73) comme dans le cas du procédé de Recombustion (**Chapitre 4, Partie 2.6.2**) :



De plus, il est intéressant de noter que les réactions de Recombustion suivantes participent également à la réduction de NO lors de l'injection de CH₄ :



2.4.4 Cas de l'utilisation de l'éthane C₂H₆ comme additif (RSNC/NH₃/C₂H₆)

La **Figure 6.23** présente les résultats expérimentaux et modélisés en fonction de la température de fumées obtenus en ajoutant de l'éthane au procédé RSNC/NH₃. L'évolution expérimentale de la concentration de NO est globalement bien reproduite par le mécanisme « AA2006-modifié ». Les prédictions du mécanisme « AA2006-modifié » pour une valeur du NSR de C₂H₆ égal à 1 et 3 sont également comparés avec celles obtenues avec le mécanisme AA2006 original. Pour les deux valeurs du NSR de C₂H₆, on observe un meilleur accord expérience / modélisation avec le mécanisme modifié.

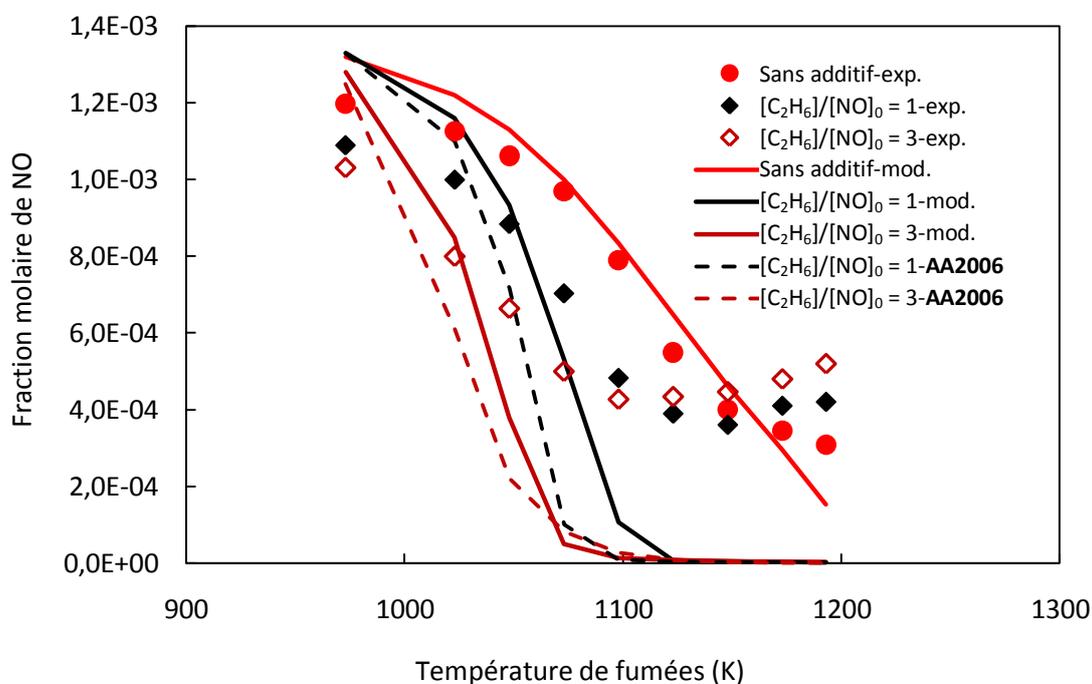


Figure 6.23 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/C₂H₆.
 $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

Comme déjà observé avec les additifs CO et CH₄, lorsque la température de fumées est supérieure à 1123 K, le modèle sous estime d'environ 30% la concentration résiduelle de NO dans les fumées.

L'effet de l'addition de C₂H₆ sur le processus RSNC peut s'expliquer à l'aide du schéma d'oxydation de l'éthane qui est initié par les réactions suivantes :



La séquence réactionnelle expliquant la consommation des radicaux C_2H_5 est similaire à celle obtenue dans le cas du méthane ($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCO} \rightarrow \text{HCNO} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HNNO} \rightarrow \text{N}_2$).

Ainsi, de la même façon, l'oxydation de C_2H_6 conduit à une augmentation de la concentration des radicaux OH présents dans les fumées, ainsi qu'à la formation de CO. En utilisant l'éthane comme additif pour le procédé RSNC, les radicaux OH sont essentiellement formés via les réactions suivantes :



Les radicaux HO_2 et H qui contribuent à la formation des radicaux OH sont principalement formés via les réactions suivantes :



L'augmentation des radicaux OH dans les fumées permet d'expliquer la meilleure efficacité du procédé RSNC/ NH_3 ainsi que le décalage de température observé lors de l'addition de C_2H_6 .

La **Figure 6.24** présente, pour différentes quantités de C_2H_6 ajouté, l'évolution des prédictions de la fraction molaire de OH dans les fumées en fonction du temps de passage. La comparaison avec les profils de OH obtenus en injectant du méthane (**Figure 6.21**), montre que pour un temps de passage donné, et pour une même quantité d'additif utilisé, la fraction molaire de OH est quasiment deux fois plus élevée lorsque l'éthane est injecté. La formation d'une quantité plus importante de radicaux OH lors de l'injection d'éthane permet d'expliquer l'effet plus prononcé de C_2H_6 sur la réduction de NO par rapport à CH_4 (**Figure 6.2**). Sur la **Figure 6.24**, on note que lors de l'injection d'une quantité importante d'éthane ($[\text{C}_2\text{H}_6]/[\text{NO}]_0 = 3$) la fraction molaire de OH diminue lorsque le temps de passage est supérieur à 2 s. Cette diminution de OH peut résulter d'une baisse du taux de réduction de NO par NH_3 (r6.49 :

$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$) dans ces conditions opératoires. En effet, la quantité de NO résiduel dans les fumées étant très faible au-delà d'un temps de passage de 2 secondes, la contribution des réactions du type $(\text{NO} + \text{NH}_i)$ à la formation des radicaux OH devient négligeable.

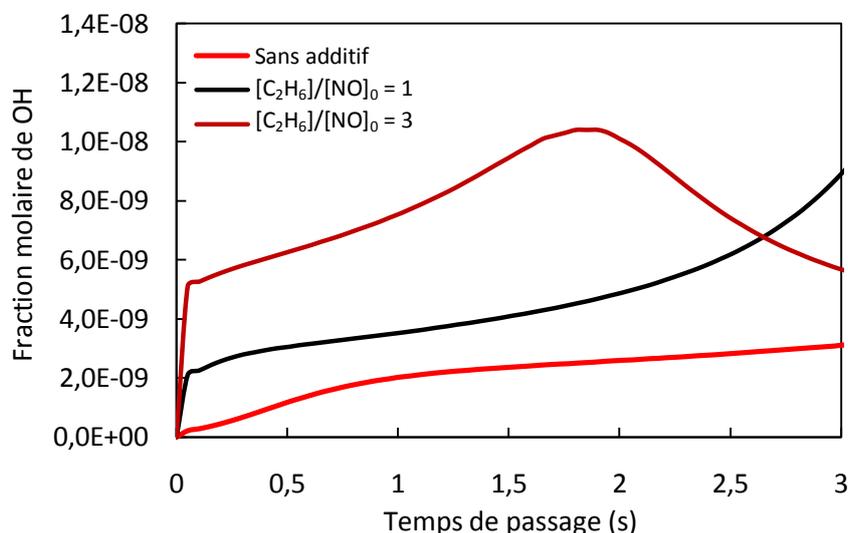
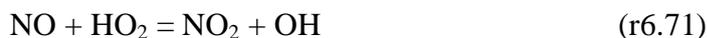


Figure 6.24 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C_2H_6 comme additif au procédé RSNC/ NH_3 .
 $T_f = 1098 \text{ K}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

Comme dans le cas du procédé RSNC classique, le monoxyde d'azote NO est essentiellement consommé non seulement par les réactions (r6.49) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ et (r6.50) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, mais aussi par la réaction (r6.71) et celle de Recombustion (r6.66) :



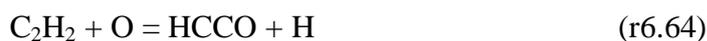
Le dioxyde d'azote NO_2 quant à lui participe à la réaction avec le radical H en reformant le monoxyde d'azote NO via la réaction (r6.73) $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$.

Les autres réactions caractéristiques du procédé de Recombustion ($\text{CH}_i + \text{NO}$) contribuent à moins de 1% de la réduction de NO.

Rappelons également qu'une grande quantité de CO a été mesurée lors de l'injection d'éthane (**Figure 6.3**). Dans nos conditions expérimentales, le monoxyde de carbone CO est formé via les réactions suivantes :



Les espèces chimiques HCCO, CH₂CO et HCO sont formées lors de l'oxydation de l'éthane. Les espèces HCCO et CH₂CO sont essentiellement formées par les réactions (r6.64) et (r6.78) :



Le radical formyl HCO est formée par la séquence de réactions suivante :



2.4.5 Cas de l'utilisation de l'éthylène C₂H₄ comme additif (RSNC/NH₃/C₂H₄)

Le mécanisme cinétique détaillé développé dans ce travail a également été utilisé pour prédire l'effet de C₂H₄ sur le processus RSNC/NH₃. La **Figure 6.25** compare les profils de fractions molaires de NO expérimentaux et modélisés en fonction de la température des fumées lors de l'addition de différentes quantités de C₂H₄ à l'ammoniac. On constate que le modèle reproduit très bien les résultats expérimentaux. Le profil de NO modélisé avec le mécanisme « AA2006-modifié » pour une valeur du NSR de C₂H₄ égal à 3 est également comparé à celui obtenu avec le mécanisme original AA2006.

La **Figure 6.26** présente les profils de fraction molaire de OH modélisés en fonction du temps de passage et de la quantité de C₂H₄ injecté. L'ajout de C₂H₄ à l'ammoniac favorise la production des radicaux OH dans les fumées. Cependant, l'injection d'une quantité importante de C₂H₄ ([C₂H₄]/[NO]₀ = 3) combinée à un temps de passage supérieur à 2 secondes peut conduire à une diminution de la fraction molaire de OH dans les fumées. Ce phénomène est similaire à celui observé dans le cas de l'injection de C₂H₆. La diminution de OH dans les fumées est liée à la consommation quasi complète de NO dans ces conditions de fonctionnement, limitant ainsi le rôle joué par les réactions de réduction de NO par les espèces NH_i dans le schéma global de formation du radical OH.

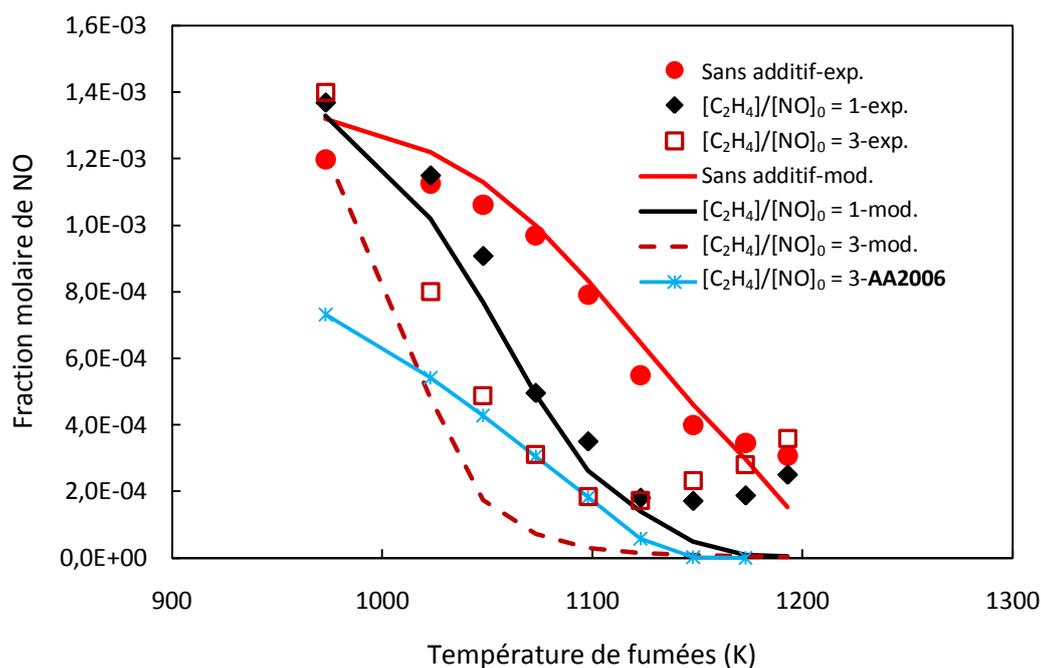


Figure 6.25 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSN/C/NH₃/C₂H₄.
 $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

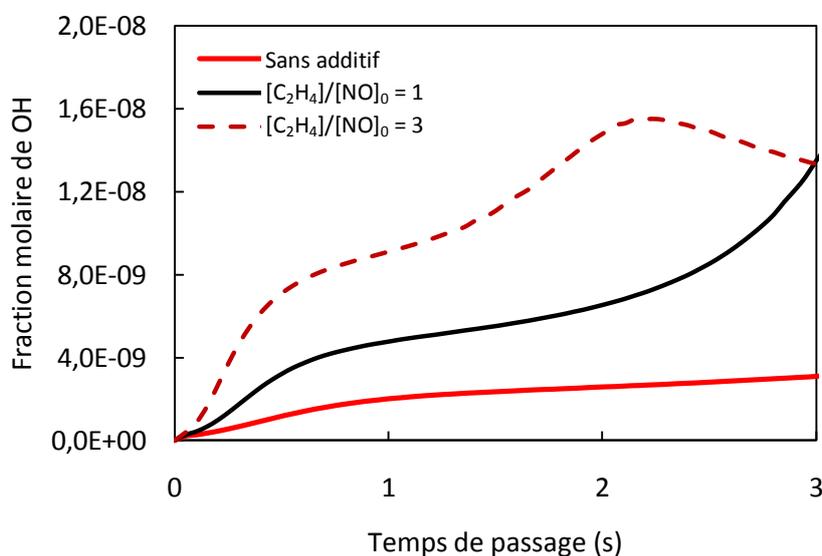


Figure 6.26 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C₂H₄ comme additif au procédé RSN/C/NH₃.
 $T_f = 1098$ K ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

L'oxydation de C₂H₄ est initiée par les réactions :



L'acétylène ainsi formé est ensuite consommé par la séquence réactionnelle :



L'acide cyanhydrique HCN est ensuite transformé en azote moléculaire (HCN → HNCO → HNNO → N₂). L'ensemble de ces réactions contribue à la production des radicaux OH dans les fumées. Globalement, lorsque l'éthylène est utilisé comme additif, les principales réactions qui contribuent à la formation de OH sont :



Comme nous l'avons observé expérimentalement, l'oxydation de C₂H₄ conduit à la formation d'une grande quantité de CO via les réactions (-r6.1) CO₂ + H = CO + OH, (r6.65) C₂H₂ + O = CH₂ + CO, (r6.66) HCCO + NO = HCNO + CO, et (r6.70) HCO + M = H + CO + M. La consommation de CO contribue également à la production des radicaux OH via la réaction (r6.72) CO + HO₂ = CO₂ + OH. En conséquence, la dégradation de C₂H₄ dans les fumées participe fortement à la production des radicaux OH qui améliorent l'efficacité du procédé de réduction de NO notamment à basse température.

Lors de l'addition de C₂H₄, le monoxyde d'azote NO est principalement consommé par les réactions (r6.49) NH₂ + NO = NNH + OH et (r6.50) NH₂ + NO = N₂ + H₂O en réagissant avec les radicaux NH₂, et par les réactions (r6.66) et (r6.71) suivantes :



Hormis la réaction (r6.66), aucune réaction de Recombustion ne contribue de façon significative à la réduction de NO. Cette constatation montre bien que le principal effet induit par l'utilisation de ces additifs est principalement lié à la formation des radicaux OH.

2.4.6 Cas de l'utilisation de l'acétylène C₂H₂ comme additif (RSNC/NH₃/C₂H₂)

Les résultats expérimentaux montrant l'effet de C₂H₂ sur le procédé de réduction du NO ont également été comparés à ceux modélisés à l'aide du mécanisme (**Figure 6.27**). Dans le cas de l'acétylène, l'accord expérience / modélisation est moins satisfaisant qu'avec les autres additifs même si globalement l'évolution relative de la fraction molaire de NO avec la température et la quantité de C₂H₂ est correcte. Pour une température de fumées supérieure à 1050 K, le modèle sous estime à nouveau la quantité de NO présent dans les fumées. La même observation avait été faite avec les autres additifs hydrocarbonés. Le profil de fraction molaire de NO modélisé par le mécanisme **AA2006** dans le cas du NSR ([C₂H₂]/[NO]₀) égal à 3 est aussi présenté sur la **Figure 6.27** ; on constate que le mécanisme original surestime la quantité de NO pour des températures de fumées inférieure à 1123 K. La prédiction de l'effet de la température sur le profil de NO est nettement plus satisfaisante avec le mécanisme « *AA2006-modifié* ».

La **Figure 6.28** présente les profils de fraction molaire de OH modélisés en fonction du temps de passage moyen pour différentes quantités d'acétylène injecté. Quel que soit le temps de passage, l'augmentation de la quantité de C₂H₂ dans le mélange d'agents réducteurs (NH₃/C₂H₂/N₂) favorise la production de radicaux OH.

Dans nos conditions expérimentales, l'oxydation de l'acétylène est initiée par les réactions suivantes :



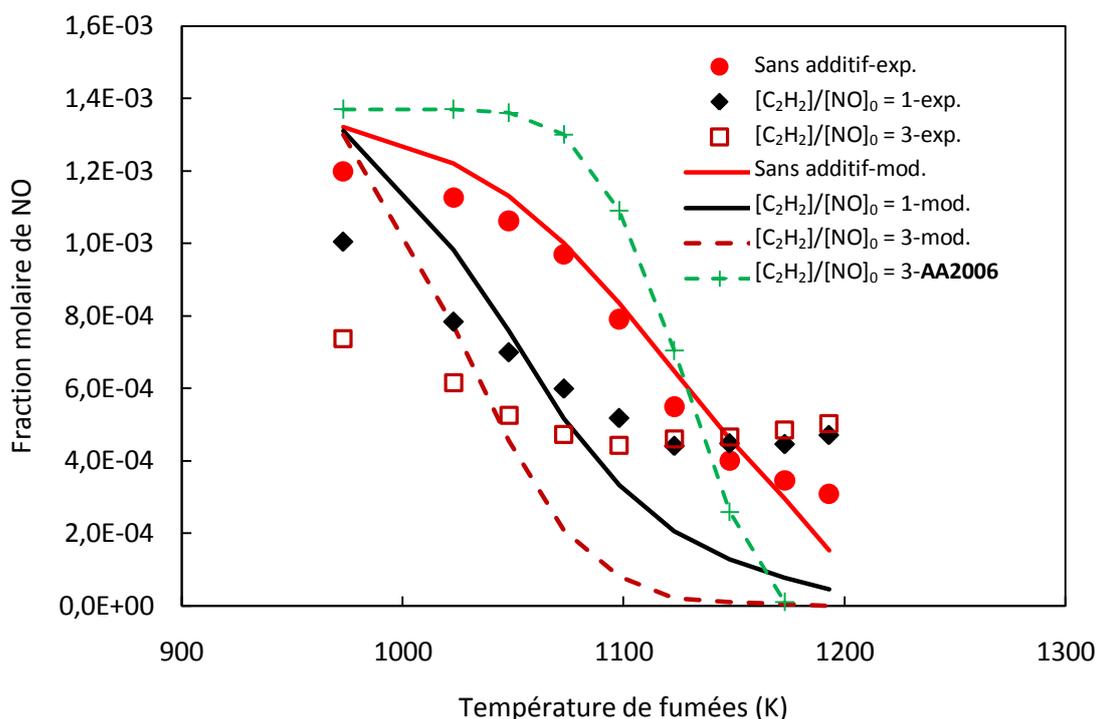


Figure 6.27 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/C₂H₂.
 $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

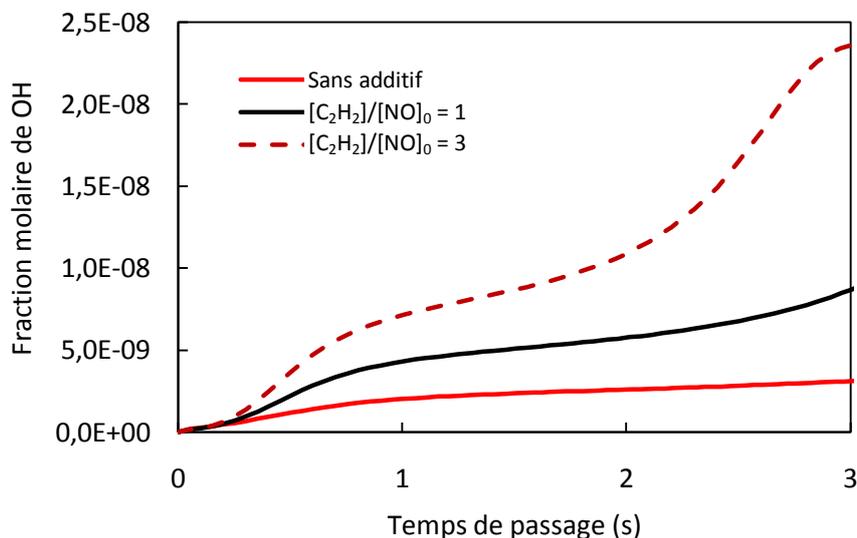
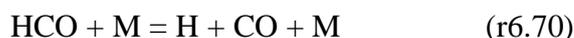
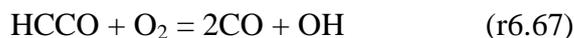


Figure 6.28 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C₂H₂ comme additif au procédé RSNC/NH₃.
 $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

Les espèces CH₂CO et HCCO ainsi formées sont ensuite consommées par les réactions :



Ces réactions favorisent non seulement la production des radicaux OH, mais aussi la formation de CO. Comme lors de l'injection de C₂H₄, les radicaux OH sont essentiellement formés par les réactions (r6.71) NO + HO₂ = NO₂ + OH, (r6.73) NO₂ + H = NO + OH, (r6.49) NH₂ + NO = NNH + OH et (-r6.1) CO₂ + H = CO + OH. Le monoxyde de carbone CO est formé par les réactions (-r6.1) CO₂ + H = CO + OH, (r6.65) C₂H₂ + O = CH₂ + CO, (r6.66) HCCO + NO = HCNO + CO et (r6.70) HCO + M = H + CO + M.

Dans le cas de l'injection d'acétylène, les réactions (r6.49) NH₂ + NO = NNH + OH, (r6.50) NH₂ + NO = N₂ + H₂O, (r6.66) HCCO + NO = HCNO + CO et (r6.71) NO + HO₂ = NO₂ + OH sont prépondérantes pour la réduction de NO. Les réactions de Recombustion de NO de type CH_i + NO contribuent à moins de 1% de la consommation globale de NO.

2.4.7 Cas de l'utilisation du méthanol CH₃OH comme additif (RSNC/NH₃/CH₃OH)

Nous avons également évalué le mécanisme « AA2006 modifié » dans le cas de l'utilisation du méthanol comme additif au procédé RSNC/NH₃. La **Figure 6.29** compare les profils de fractions molaires de NO expérimentaux et modélisés en fonction de la température des fumées lors de l'addition de différentes quantités de méthanol à l'ammoniac. Un profil de NO modélisé par le mécanisme AA2006 est également présenté. Un accord raisonnable entre expérience et modélisation est obtenu notamment à basse température (T_f < 1100 K). Pour les températures supérieures à 1100 K, le mécanisme sous-estime à nouveau la quantité de NO présent dans les fumées. Ce désaccord est du même type que celui relevé dans le cas des additifs hydrocarbonés.

D'autre part, l'injection de CH₃OH favorise fortement la production de radicaux OH dans les fumées comme le montre la **Figure 6.30**. Si on compare l'effet du méthanol à celui

de l'acétylène (**Figure 6.28**) on constate que la concentration maximale de OH ($\tau = 2,7$ s ; $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$) est environ 10 fois plus élevée avec le méthanol, pour une même quantité d'additif injecté.

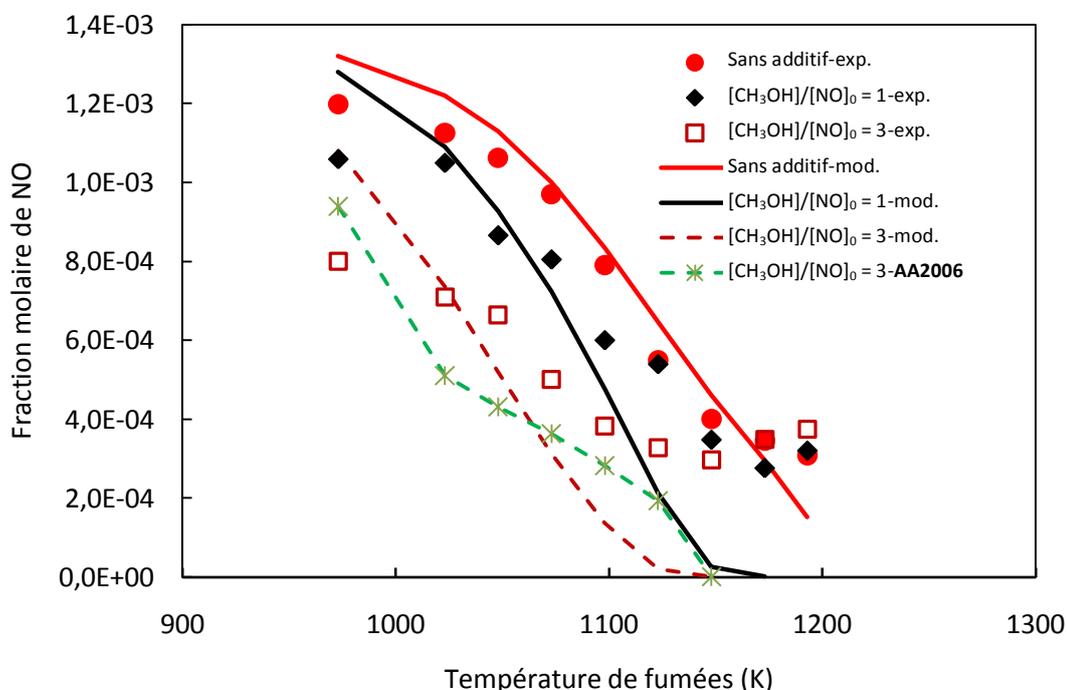


Figure 6.29 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température de fumées en mode RSNC/NH₃/CH₃OH $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

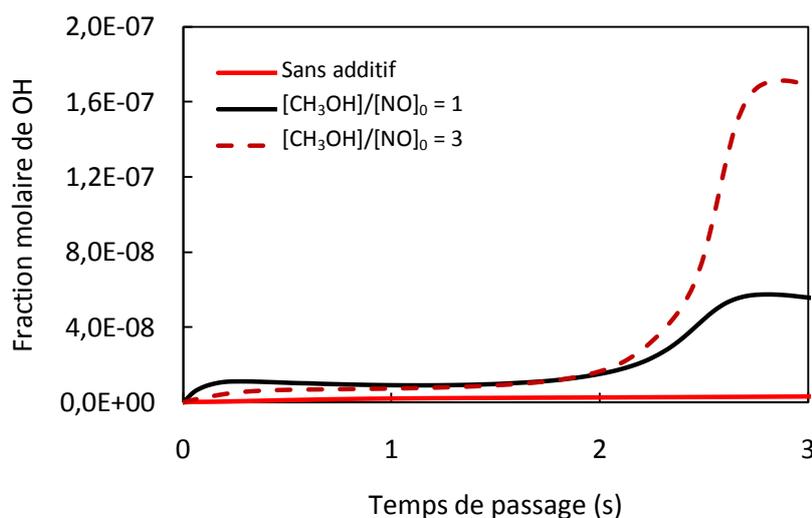


Figure 6.30 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CH₃OH comme additif au procédé RSNC/NH₃. $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$.

L'effet du méthanol sur le procédé RSNC plus marqué qu'avec les additifs hydrocarbonés, est directement lié à la plus grande disponibilité de radicaux OH lors de l'injection de CH₃OH dans les fumées. Pour mieux expliquer l'effet de CH₃OH, la **Figure 6.31** présente les principales voies réactionnelles impliquées dans l'oxydation du méthanol dans nos conditions expérimentales.

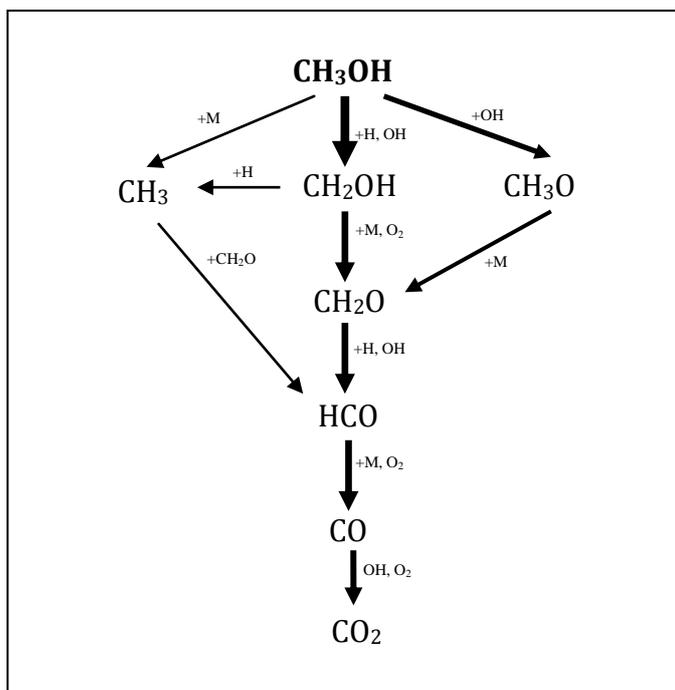


Figure 6.31 : Principales voies réactionnelles d'oxydation de CH₃OH dans le procédé RSNC/NH₃/CH₃OH. Mécanisme « AA2006 modifié ».

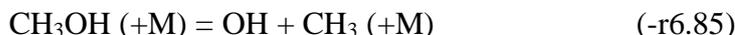
$T_f = 1098 \text{ K}$; $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$.

L'oxydation du méthanol est initiée par les réactions avec l'hydrogène et l'oxygène atomiques. Ces réactions conduisent à la formation des radicaux CH₂OH et CH₃O :

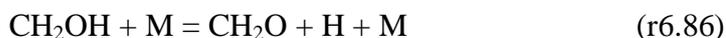


Les réactions faisant intervenir H et OH sont prépondérantes dans nos conditions expérimentales. L'importance relative de ces réactions dépend essentiellement de la température des fumées puisqu'elles sont favorisées aux plus basses températures ($T_f < 1073 \text{ K}$).

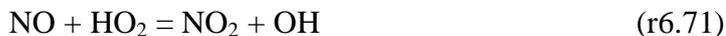
A plus haute température ($T_f > 1073 \text{ K}$), une petite proportion de méthanol se décompose en formant les radicaux méthyles CH_3 via la réaction (r6.85) favorisée à haute température.



La cinétique de dégradation du méthanol (**Figure 6.31**) est caractérisée par la séquence $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ impliquant les espèces partiellement oxydées CH_2OH , CH_2O et HCO . La conversion du méthanol conduit donc à une production importante de radicaux H et HO_2 par les réactions suivantes :



Ce sont essentiellement les radicaux H et HO_2 qui contribuent à la formation de OH .



Les radicaux OH ainsi formés jouent un rôle très important dans le processus RSNC. En effet, la disponibilité des radicaux OH dans les fumées favorise la formation des radicaux NH_2 aux basses températures via la réaction (r6.5) $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, et donc, augmente la performance du procédé de réduction de NO . Cela permet d'expliquer le décalage de la fenêtre de température optimale du procédé et l'augmentation du taux de réduction à basse température.

En utilisant le méthanol comme additif au procédé RSNC, le monoxyde d'azote NO est essentiellement consommé par les réactions (r6.49) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ et (r6.50) $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ quelle que soit la température des fumées. L'analyse cinétique ne montre aucun effet significatif du groupement méthyle sur la réduction de NO via un mécanisme de Recombustion.

2.4.8 Cas de l'utilisation de l'éthanol C_2H_5OH comme additif (RSNC/ NH_3 / C_2H_5OH)

Afin de prendre en compte la chimie de l'éthanol, nous avons utilisé le sous-mécanisme développé par *Alzueta et Hernandez (2002)*. Ce sous-mécanisme comprend 35 réactions élémentaires et n'a pas été modifié.

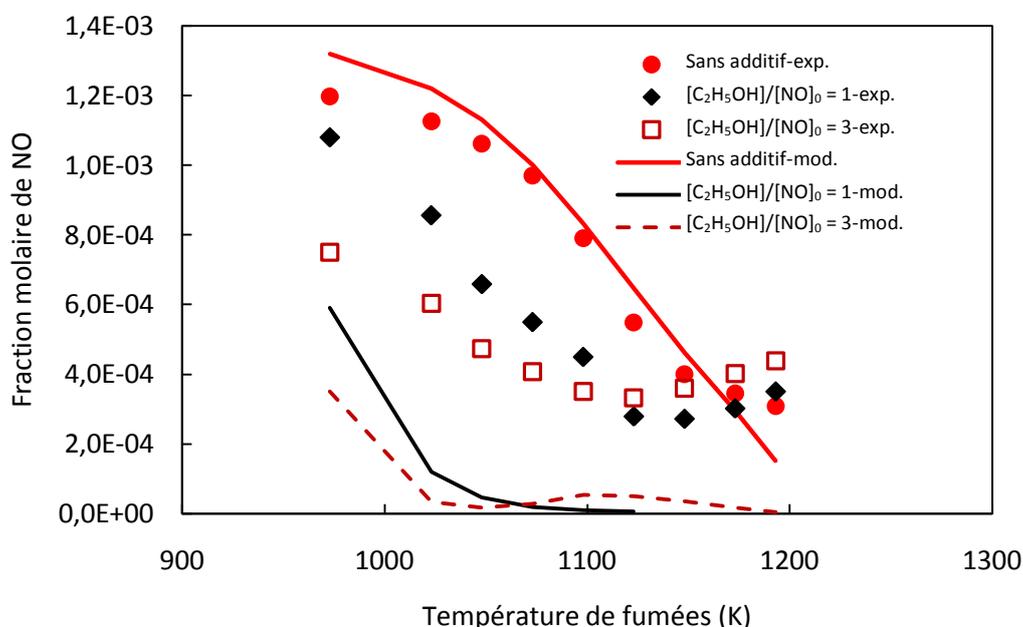


Figure 6.32 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température de fumées en mode RSNC/ NH_3 / C_2H_5OH . $\tau = 2,5$ s ; $[NO]_0 = 1370$ ppm ; $[NH_3]/[NO]_0 = 5$.

La **Figure 6.32** présente la comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux et modélisés du monoxyde d'azote NO avec l'éthanol comme additif. On constate que l'évolution qualitative de la concentration de NO est globalement bien reproduite par la modélisation, même si au niveau quantitatif l'accord n'est pas très satisfaisant. Il est intéressant de noter que le mécanisme reproduit l'augmentation de la fraction molaire de NO dans les fumées lorsque la quantité de C_2H_5OH injecté augmente et pour des températures de fumées supérieures à 1073 K. Cependant, le sous-mécanisme d'*Alzueta et Hernandez (2002)* est très sensible à la température et conduit à une sous-estimation de la quantité de NO quelle que soit la température des fumées.

La **Figure 6.33** présente l'évolution de la fraction molaire des radicaux OH prédite par le modèle en fonction du temps de passage et pour différents rapports $[C_2H_5OH]/[NO]_0$. On constate que l'ajout d'éthanol conduit à une forte augmentation des radicaux OH dans les fumées notamment pour des temps de passage relativement courts ($\tau < 0,2$ s). Au-delà de ce

pic de concentration, la fraction molaire de OH décroît avec la quantité d'éthanol injecté et le temps de passage jusque $\tau = 1$ s pour ensuite à nouveau augmenter. Ainsi, lorsque le temps de passage est supérieur à 0,7 s, la quantité de OH présent dans les fumées lorsque $[C_2H_5OH]/[NO]_0 = 1$ est plus importante que lorsque $[C_2H_5OH]/[NO]_0 = 3$. Cette tendance permet d'expliquer l'évolution de la fraction molaire de NO observée (**Figure 6.32**).

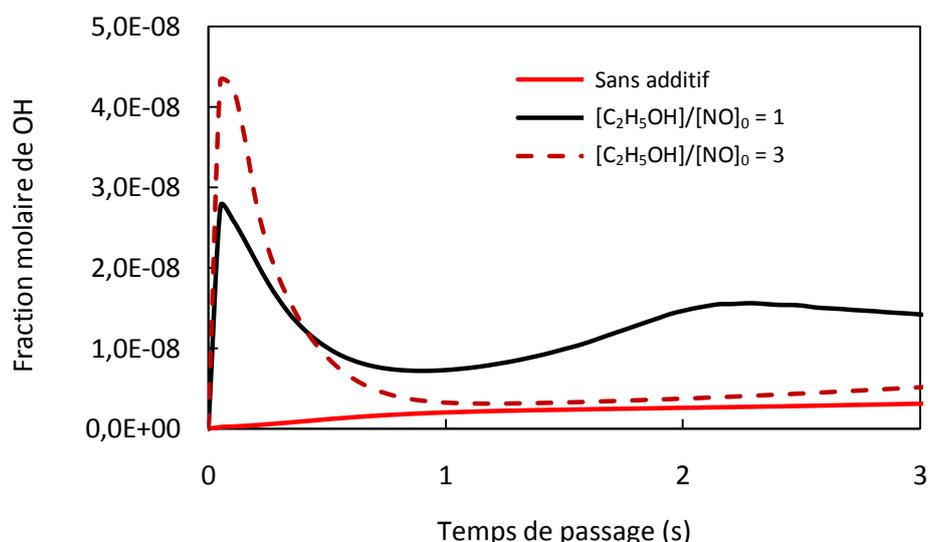


Figure 6.33 : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C_2H_5OH comme additif au procédé RSNC/ NH_3 .
 $T_f = 1098$ K ; $[NO]_0 = 1370$ ppm ; $[NH_3]/[NO]_0 = 5$.

L'analyse des réactions impliquées dans la chimie de l'éthanol permet de définir les principales voies réactionnelles impliquées (**Figure 6.34**). Dans nos conditions expérimentales, l'oxydation de l'éthanol est initiée par les réactions suivantes :



La contribution de la réaction de décomposition de l'éthanol (r6.8) $C_2H_5OH (+M) = C_2H_4 + H_2O (+M)$ dépend de la température des fumées et de la quantité d'éthanol injecté. Ainsi, cette réaction qui forme C_2H_4 est favorisée à haute température. Par contre, en diminuant la température de fumées et en augmentant la quantité d'éthanol, une autre voie de décomposition de l'éthanol prend de l'importance :



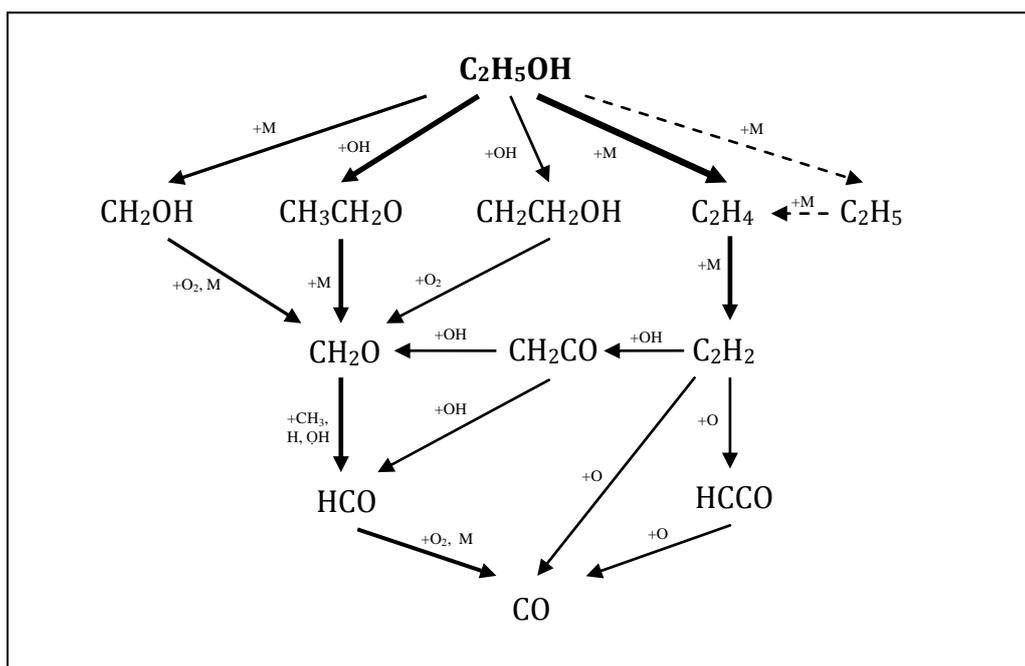
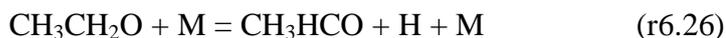


Figure 6.34 : Principales voies réactionnelles d'oxydation de C₂H₅OH dans le procédé RSNC/NH₃/C₂H₅OH. Mécanisme « AA2006-modifié ».

$T_f = 1098 \text{ K}$; $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$.

Comme dans le cas du méthanol, l'ajout de C₂H₅OH dans le milieu réactionnel influence la production des espèces chimiques H et HO₂. La conversion de l'éthanol augmente la production de H et HO₂ par les réactions suivantes :



H et HO₂ contribuent ensuite fortement à la production des radicaux OH :



La présence de quantités importantes de OH facilite l'oxydation de NH₃ pour former les radicaux NH₂, et donc favoriser le procédé de réduction du NO par RSNC/NH₃. Cela

permet d'expliquer l'amélioration du taux de réduction du NO ainsi que le décalage de la fenêtre de température du procédé RSNC lorsque C₂H₅OH est ajouté.

D'autre part, le **Tableau 6.4** présente l'importance relative des réactions prépondérantes dans la consommation des radicaux OH en présence d'éthanol. On constate qu'une importante proportion de radicaux OH contribue à la production des radicaux NH₂ via la réaction (r6.5). De plus, la consommation des radicaux OH est étroitement liée au processus d'oxydation de l'éthanol par les réactions (r6.10), (r6.12) et (r6.46). On constate que ces réactions d'oxydation deviennent beaucoup plus importantes dans la consommation de OH lorsque la quantité d'éthanol présente dans le milieu réactionnel augmente. En revanche, le poids relatif des réactions de formation de NH₂ (r6.5) diminue lorsque la quantité d'éthanol augmente. Dans ces conditions, la diminution de la quantité de NH₂ dans les fumées conduit à une diminution du taux de réduction de NO comme nous avons pu l'observer expérimentalement.

Réactions	[C ₂ H ₅ OH]/[NO] ₀ = 1	[C ₂ H ₅ OH]/[NO] ₀ = 3
(r6.5) : NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	53%	46%
(r6.12) : C ₂ H ₅ OH + OH = CH ₃ CH ₂ O + H ₂ O	9%	22%
(r6.46) : C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	13%	15%
(r6.10) : C ₂ H ₅ OH + OH = CH ₂ CH ₂ OH + H ₂ O	3,5%	7%

Tableau 6.5 : Contribution relative des principales réactions de consommation de OH en fonction des quantités d'éthanol injecté.
T_f = 1098K ; τ = 2,5 s ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

2.4.9 Cas de l'utilisation du dihydrogène H₂ comme additif (RSNC/NH₃/H₂)

Pour finaliser ce travail, nous avons testé le mécanisme « AA2006 modifié » en utilisant l'hydrogène comme additif au procédé RSNC/NH₃. La comparaison des profils expérimentaux et modélisés de fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées et la quantité de H₂ ajouté est présentée sur la **Figure 6.35**. Le mécanisme surestime de 30% à 50% de la quantité de NO présent dans les fumées, notamment à basses températures (T_f < 1150 K). Cependant, l'évolution globale de NO avec la température est bien reproduite qualitativement même si pour les températures les plus élevées, le modèle prévoit une augmentation du taux de réduction, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

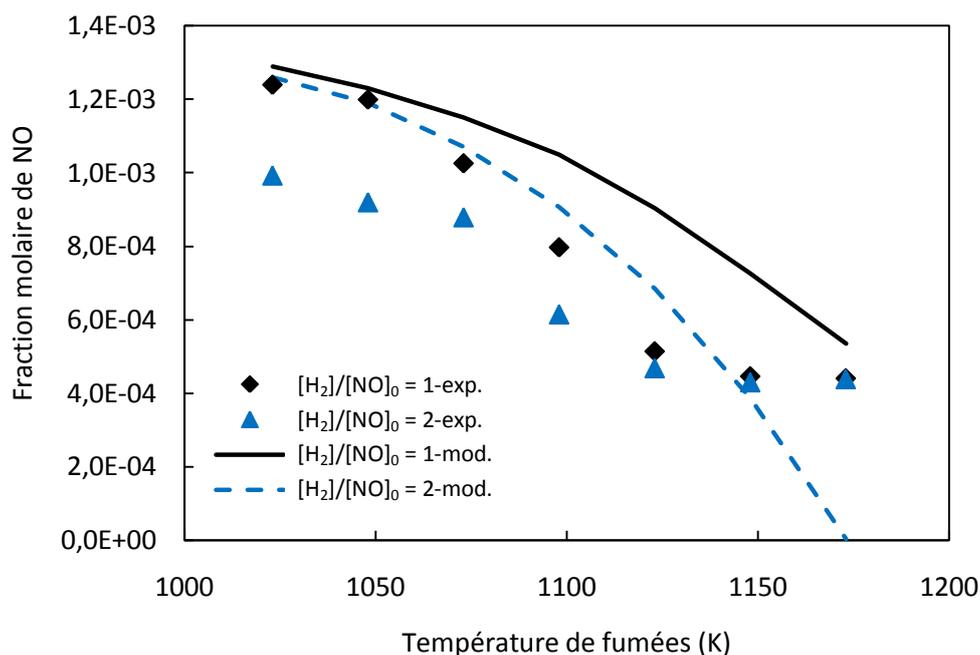


Figure 6.35 : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/H₂.
 $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.

L'ajout de dihydrogène au milieu réactionnel se traduit par une formation importante de radicaux OH et H via les réactions suivantes :



L'hydrogène atomique participe ensuite à la formation de OH et de NH₂ via les réactions :



Le radical OH facilite la formation de NH₂ qui est une espèce clé pour la réduction de NO par NH₃.

3 CONCLUSIONS

L'influence d'additifs sur la performance du procédé RSNC par l'ammoniac (RSNC/NH₃) a été étudiée dans un réacteur de laboratoire. Les composés chimiques CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃OH, C₂H₅OH, CO, et H₂ ont été évalués dans ce travail. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que leur utilisation permet d'améliorer de façon significative

l'efficacité de la RSNC (entre 20% et 50%) pour des faibles températures de fumées ($T_f < 1100$ K). La présence d'additifs conduit également à un décalage de près de 100 K de la fenêtre de température optimale du procédé de réduction.

Afin de modéliser les résultats expérimentaux et de décrire la cinétique mise en jeu en présence d'additifs, nous avons évalué et optimisé le mécanisme cinétique proposé récemment par *Coda Zabetta et Hupa* (2008). Les paramètres cinétiques des réactions d'initiation des sous-mécanismes d'oxydation des additifs ont été actualisés. Le sous-mécanisme d'oxydation de l'éthanol développé par *Alzueta et Hernandez* (2002) a été ajouté sans modification pour décrire le rôle des alcools sur le procédé.

Globalement le mécanisme cinétique développé dans ce travail permet de reproduire de façon satisfaisante l'influence des additifs sur le procédé RSNC/NH₃. L'accord expérience / modélisation est notamment très satisfaisant à basse température ($T_f < 1100$ K). Pour les températures de fumées les plus élevées, le modèle a tendance à systématiquement sous-estimer la fraction molaire de NO résiduelle dans ces conditions. Le décalage de la fenêtre de température optimale pour la réduction de NO par RSNC/NH₃ en présence d'additif est également bien prédit. Enfin, l'analyse des voies réactionnelles impliquées en présence d'additifs a mis en évidence l'importance du radical OH. Le radical OH est prépondérant dans la formation de NH₂, espèce clé du procédé RSNC/NH₃. Nous avons montré que la disponibilité du radical OH dans le milieu réactionnel était étroitement liée à la nature et à la quantité de l'additif utilisé.

Une optimisation du mécanisme pourrait être réalisée afin d'améliorer les résultats obtenus dans certaines conditions expérimentales. C'est notamment le cas lors de l'injection d'éthanol ou de dihydrogène, ainsi que pour les températures de fumées les plus élevées ($T_f > 1100$ K)

REFERENCES

- Alzueta, M.U., Hernandez, J.M.** (2002). Ethanol oxidation and its interaction with nitric oxide. *Energy Fuels*, **16** (1), 166 – 171.
- Alzueta, M.U., Rojel, H., Kristensen, P.G., Glarborg, P., Dam-Johansen, K.** (1997). Laboratory study of the CO/NH₃/NO/O₂ system: implication for hybrid reburn:SNCR strategies. *Energy Fuels*, **11**, 716 – 723.
- Bae, S.W., Roh, S.A., Kim, S.D.** (2006). NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. *Chemosphere*, **65**, 170 – 175.
- Cao, Q., Wu, S., Liu, D., Qiu, P.** (2009). Experimental and modeling study of the effects of multicomponent gas additives on selective non-catalytic reduction process. *Chemosphere*, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.06.008
- Cao, Q.X., Liu, H., Wu, S.H., Zhao, L.P., Huang, X.** (2008). Kinetic study of promoted SNCR process by different gas additives. In: *Second International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Computer Society, Piscataway, United States, pp. 4034 – 4038.
- Coda Zabetta, E., Hupa, M.** (2008). A detailed kinetic mechanism including methanol and nitrogen pollutants relevant to the gas-phase combustion and pyrolysis of biomass-derived fuels. *Combustion and Flame*, **152**, 14 – 27.
- Coda Zabetta, E., Kilpinen, P., Hupa, M., Ståhl, K., Leppälähti, J., Cannon, M., and Nieminen, J.** (2000). A Kinetic Modeling Study on the Potential of Staged Combustion in Gas Turbines for the Reduction of Nitrogen Oxide Emissions from Biomass IGCC Plants. *Energy & Fuels*, **14**, 4, 751-761. Mécanisme disponible sur: <http://cmc.abo.fi>
- Coda Zabetta, E., Hupa, M.** (2008). A Detailed Kinetic Mechanism including Methanol and nitrogen pollutants relevant to the gas-phase combustion and pyrolysis of biomass-derived fuels. *Combustion and Flame*, **152**, 14-27. Mécanisme disponible sur : <http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc>.
- Hemberger, R., Muris, S., Pleban, K.-U., Wolfrum, J.** (1994). En experimental and modelling study of the selective non-catalytic reduction of NO by ammonia in presence of hydrocarbons. *Combustion and Flame*, **99**, 660 – 668.
- Javed, M.T., Nimmo, W., Mahmood, A., Irfan, N.** (2009). Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process. *Journal of environmental management*, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.05.021
- Lee, J.B., Kim, S.D.** (1996). Kinetics of NO_x reduction by urea solution in a pilot scale reactor. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 620 – 626.
- Miller, J.A., Bowman, C.T.** (1989). Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **15**, 287 – 338.
- Robin, M.A.I., Price, H.J., Squires, R.T.** (1991). Tailoring NH₃ based SNCR for installation on power plants boilers. Joint EPA/EPRI Symposium on Stationary Combustion NO_x control, Springfield, VA, Section 5A. 99 – 118.
- Rota, R., Zanoelo, E.F., Antos, D., Morbidelli, M., Carrà, S.** Analysis of the thermal DeNO_x process at high partial pressure of reactants. *Chemical Engineering Science*, **55**, 1041 – 1051.

Schulmann, J., Rotzoll, L.J., Montgomery, T.A. (1991). Experimental characterization of the influence of CO on the high temperature reduction of NO by NH₃. *Fuel*, **72**, 175 – 179.

Silver, J.A. (1983). The effect of sulphur on thermal DeNOx process. *Combustion and Flame*, **53**, 17 – 21.

Skreiberg, O., Kilpinen, P., Glarborg, P. (2004). Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, **136**, 501–518.

Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K. (1989). The influence of additives on selective non-catalytic reduction of nitric oxide with NH₃. *ACHEMASIA, Beijing*.

Wenli, D., Dam-Jonhansen, K., Ostergaard, K. (1990). Widening the temperature range of the thermal DeNOx process. An experimental investigation. Twenty third Symposium International on Combustion/The combustion Institute. 297 – 303.

Yang, W., Zhou, J., Zhou, Z., Lu, Z., Wang, Z., Liu, J., Cen, K. (2008). Characteristics of sodium compounds on NO reduction at high temperature in NOx control technologies. *Fuel Processing Technology*, **89**, **12**, 1317-1323.

Zhang, Y.W., Cai, N.S., Yang, J.B., Xu, B. (2008). Experimental and modeling study of the effect of CH₄ and pulverized coal on selective non catalytic reduction process. *Chemosphere*, **73**, 650 – 656.

qwertyuiopasdfghjklzxcvbnmqwerty
uiopasdfghjklzxcvbnmqwertyuiopasd
fghjklzxcvbnmqwertyuiopasdfghjklzx
cvbnmq
wertyui
opasdfg
hijklzxcv
vbnmqwertyuiopasdfghjklzxcvbnmq
wertyuiopasdfghjklzxcvbnmqwertyui
opasdfghjklzxcvbnmqwertyuiopasdfg
hijklzxcvbnmqwertyuiopasdfghjklzxc
vbnmqwertyuiopasdfghjklzxcvbnmq
wertyuiopasdfghjklzxcvbnmqwertyui
opasdfghjklzxcvbnmqwertyuiopasdfg
hijklzxcvbnmrtyuiopasdfghjklzxcvbn
mqwertyuiopasdfghjklzxcvbnmqwert
yuiopasdfghjklzxcvbnmqwertyuiopas

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence des principaux paramètres de fonctionnement sur les performances de réduction de NO des procédés de Recombustion et de Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC) en utilisant respectivement le méthane et l'ammoniac comme agents réducteurs. L'étude paramétrique a été réalisée sur un réacteur de type piston à l'échelle du laboratoire. Les principaux paramètres de fonctionnement évalués sont la température des fumées, le temps de passage, la concentration initiale en NO ainsi que la quantité d'agent réducteur injecté. L'étude portant sur la RSNC a été complétée en testant l'efficacité de différents additifs au procédé RSNC avec l'ammoniac (RSNC/NH₃) : le méthane, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le méthanol, l'éthanol, le dihydrogène et le monoxyde de carbone.

La première partie du travail a consisté en une étude bibliographique générale sur les oxydes d'azote (NO_x) afin d'inventorier les principales sources de production des NO_x et leurs impacts sur l'environnement. Ce travail a permis également de présenter les mécanismes de formation de ces polluants ainsi que les techniques mises en œuvre par les industriels afin de réduire leurs émissions. De plus une étude détaillée des principaux travaux de la littérature menés sur l'influence des paramètres de fonctionnement sur l'efficacité des procédés de Recombustion et de RSNC a été réalisée. Un inventaire des différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de ces études a également été présenté.

Dans une seconde partie, nous avons présenté en détails le dispositif expérimental utilisé dans ce travail. Il associe un brûleur utilisé pour générer des fumées de compositions connues à un réacteur de type piston permettant de reproduire les procédés de réduction de NO à l'échelle du laboratoire. Le dispositif mis en œuvre permet de faire varier les principaux paramètres de fonctionnement des procédés afin d'évaluer leur influence sur l'efficacité de la Recombustion et de la RSNC. Une approche analytique adaptée a été développée afin de suivre l'évolution des principales espèces chimiques impliquées dans les différents procédés selon les paramètres de fonctionnement. Ainsi la spectroscopie d'absorption Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été couplée à une sonde de prélèvement pour analyser qualitativement et quantitativement les fumées. En parallèle, un système comprenant deux thermocouples de tailles différentes a été utilisé pour mesurer la température de fumées au sein du réacteur.

Le dispositif expérimental a d'abord été utilisé pour réaliser l'étude paramétrique du procédé de Recombustion de NO par le méthane. Les résultats expérimentaux montrent que le rendement du procédé augmente avec la température des fumées, le facteur de richesse dans la zone de Recombustion ainsi que le temps de passage moyen dans le réacteur. De plus, nous avons montré que la concentration initiale en NO dans les fumées avait une influence importante sur l'efficacité du procédé. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés avec ceux issus de la modélisation en utilisant quatre mécanismes cinétiques détaillés disponibles dans la littérature : **GDF-Kin@3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*). Dans nos conditions expérimentales, l'accord expérience / modélisation le plus satisfaisant a été obtenu avec le mécanisme de **Glarborg**. Ce mécanisme a donc été utilisé pour analyser les réactions impliquées dans les processus de consommation et de formation de NO dans les fumées. Cette étude a montré que dans certaines conditions de température et de richesse de la zone de Recombustion, une compétition entre la réduction de NO et la formation de NO via le mécanisme du NO-Précoce pouvait se produire, induisant une diminution significative du taux de réduction de NO.

Le procédé de Réduction Sélective Non Catalytique de NO par l'ammoniac (RSNC/NH₃) a ensuite été étudié avec le même dispositif expérimental. L'effet des principaux paramètres de fonctionnement sur la performance du procédé RSNC a été évalué. Les résultats ont notamment montré qu'il était nécessaire de trouver un compromis entre la quantité d'ammoniac à injecter et la température des fumées. En effet, selon les valeurs de ces deux paramètres de fonctionnement, une compétition entre le processus de formation de NO via l'oxydation de NH₃ et la réduction du NO via le procédé RSNC a été observée. En prenant en considération les résultats expérimentaux, les paramètres de fonctionnement ont été optimisés pour finalement atteindre un taux de réduction maximale de NO de 80%.

Afin de compléter ce travail, une étude des effets de plusieurs additifs (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃OH, C₂H₅OH, CO et H₂) a été réalisée dans les conditions optimales du procédé RSNC/NH₃. Globalement, l'utilisation de ces additifs permet d'améliorer de façon significative l'efficacité de la RSNC notamment pour des températures de fumées relativement basses (< 1100 K). Ces additifs conduisent également à un décalage de l'ordre de 100 K de la fenêtre de température optimale du procédé de réduction. Pour expliquer d'un point de vue cinétique l'effet des additifs sur le procédé RSNC, nous avons évalué et optimisé le mécanisme proposé récemment par *Coda Zabetta et Hupa (2008)*, notamment en

Conclusion générale

actualisant les paramètres cinétiques des réactions d'initiation des sous-mécanismes d'oxydation des additifs non oxygénés. Un sous mécanisme d'oxydation de l'éthanol (*Alzueta et Hernandez, 2002*) a également été ajouté au mécanisme. L'objectif de cette phase d'optimisation était de disposer d'un mécanisme capable de prédire non seulement les résultats obtenus en mode RSNC classique, c'est-à-dire sans additif, mais également de rendre compte de l'effet des additifs sur le procédé. La comparaison expérience / modélisation a permis de valider le mécanisme chimique détaillé dans nos conditions expérimentales. L'analyse des voies réactionnelles impliquées lors de l'utilisation des additifs a mis en évidence l'importance du radical OH dans l'efficacité du procédé de réduction de NO aux plus basses températures.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse offrent des perspectives intéressantes. Ainsi la phase d'optimisation du mécanisme utilisé pour reproduire les effets induits par les additifs pourrait être poursuivie afin notamment de mieux rendre compte de l'injection d'éthanol et de dihydrogène. D'autre part, il serait intéressant d'optimiser le mécanisme pour les températures de fumées les plus élevées. La comparaison avec des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature permettra également d'améliorer le mécanisme.

Annexes

Annexe A

TECHNIQUES DE CALIBRAGE DES REGULATEURS DE DEBIT : PRINCIPE & UTILISATION

Document technique du PC2A issu de documentations techniques (Schoemaecker, 2007)

1 Principe des débitmètres massiques

Le principe de fonctionnement d'un régulateur de débit massique (plus couramment appelé débitmètre, par abus de langage) est basé sur la perturbation thermique générée par l'écoulement du gaz, dont on souhaite mesurer le débit, à travers un tube capillaire métallique chauffé par deux résistances électriques connectées à un pont de Wheatstone. Au cours de l'écoulement du gaz, il y a transfert de chaleur, ce qui engendre un signal dû au déséquilibre thermique du pont. Ce signal est amplifié puis comparé à un signal de consigne fixé par un potentiomètre. La vanne de régulation ajuste alors le débit à la valeur affichée à la consigne.

Les débitmètres massiques utilisés sont étalonnés par le constructeur pour des gaz de référence. Cependant, il est nécessaire de contrôler régulièrement leurs réponses. De plus, si le gaz utilisé n'est pas le gaz de référence prévu par le constructeur, un calibrage du débitmètre est nécessaire bien qu'il soit possible de prévoir théoriquement la modification du facteur de réponse due au changement de gaz.

A noter : les valeurs inscrites sur les débitmètres massiques sont en SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute) ou SLPM (Standard Liter Per Minute).

Les conditions « standards » définies par les constructeurs sont : $T_0 = 273.15 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ torrs}$

Les débitmètres étant calibrés à des conditions différentes (T_{ambiante} , P_{ambiante}) par des systèmes volumétriques, il est indispensable de noter T_{ambiante} et P_{ambiante} le jour du calibrage. Pour comparer le calibrage à la donnée constructeur ou différents calibrages effectués dans des conditions différents, il faut corriger de la température (en K) et de la pression :

$$\text{Débit STP} = \text{débit réel} \times (T_0 \times P_{\text{ambiante}}) / (T_{\text{ambiante}} \cdot P_0) \quad (\text{Eq. A.1})$$

2 Les dispositifs de calibrage

La partie suivante présente le principe, le mode d'emploi et ainsi que les précautions d'utilisation des dispositifs de calibrage disponibles au laboratoire PC2A.

2.1 Les Drycals

Les Drycals qui sont faciles et rapides à utiliser font sa popularité auprès des utilisateurs du laboratoire. Deux modèles de **Drycals DC-Lite** sont disponibles au laboratoire :

Modèle L : Gamme de mesure standard (précision $\pm 1\%$) : 10 à 500 mL /min

Gamme de mesure étendue (précision $\pm 5\%$) : 1 à 500 mL /min

Modèle MH : Gamme de mesure standard (précision $\pm 1\%$) : 200 mL à 20 L /min

Gamme de mesure étendue (précision $\pm 5\%$) : 20 à 200 mL /min

A- Conditions d'utilisation :

Gamme température : 0-55°C

Taux d'humidité : 0-70%

B- Recommandations :

+ Ne pas utiliser avec une surpression supérieure à 0,35 bar ou pour des débits supérieurs à la gamme spécifiée

+ Il est préférable de laisser « chauffer » le Drycal pendant une dizaine de minutes (dérive possible au démarrage).

+ Si une ligne chauffée est utilisée en amont du Drycal, il est préférable de mesurer la température des gaz injectés dans le Drycal pour effectuer la bonne correction en température en condition STP.

Ne pas utiliser avec des gaz corrosifs.

Utilisation limitée aux gaz inertes.

C- Description générale :

Le DC-Lite peut être utilisé pour mesurer des débits de gaz (*inlet*) ou d'une source de vide (*outlet*). Le DC-Lite s'éteint automatiquement après 5 minutes d'absence d'utilisation.

Il peut être relié à une imprimante par un port parallèle.

Il fonctionne sur batterie ou sur secteur.

La batterie permet le fonctionnement de l'appareil pour une période de 6-8 heures.

La charge de la batterie dure 8-12 heures.

D- Principe :

Le DC-Lite est un étalon primaire de débit.

Le temps requis pour le piston pour traverser une distance connue (donc un volume connu) dans le cylindre en verre (cellule) est mesuré précisément à l'aide d'un faisceau lumineux.

Quand une lecture de débit commence, la valve interne du DC-Lite se ferme, divergent l'écoulement gazeux vers la cellule. Le piston monte, à la vitesse de l'écoulement gazeux, entre deux faisceaux lumineux finement collimatés, éloignés d'une distance connue (point A et B). Après une période d'accélération appropriée, la vitesse de déplacement du piston entre le point A et B est chronométré. Quand le piston passe le point B, la lecture du débit se termine, la valve s'ouvre, le gaz est libéré et le piston retombe.

Le gaz passe alors directement au travers du DC-Lite, sans passer par la cellule jusqu'à la prochaine lecture.

La mesure volumétrique de débit, basée sur les paramètres de longueur et temps, est instantanément visualisée sur l'écran en **mL/min**.

$$Q = v/t = \pi r^2 h / t \quad (\text{Eq. A.2})$$

E- Utilisation :

- Connecter la sortie de votre débitmètre à l'entrée du DC-Lite (connexion disponible : ¼ pouce) et éventuellement la sortie à une évacuation si le gaz utilisé le nécessite.
- appuyer sur le bouton ON du DC-Lite, un écran d'initialisation apparaît, puis l'écran standard

- pour démarrer une lecture, appuyer sur le bouton Read, le démarrage de la lecture est remarquable par le clic de fermeture de la valve et l'illumination des LEDs vertes. Le piston monte dans la cellule.

Si vous appuyer de façon brève sur le bouton Read, le DC-Lite ne réalise qu'une lecture.

Si vous appuyer quelques secondes sur le bouton Read, les lectures se feront en continu.

- Après la première lecture, toutes les lectures suivantes seront utilisées pour calculer la moyenne (le nombre de lectures est affiché à droite de la moyenne). Après 10 lectures, la moyenne sera effacée et une nouvelle séquence de moyennage commencera.
- pour arrêter les lectures, appuyer sur le bouton Stop
- pour effacer les valeurs, appuyer 2 secondes sur Stop (les valeurs disparaissent).

L'appareil s'éteint de lui-même après 5 minutes d'absence d'utilisation.

Pour supprimer cette fonction (pour des débits très faibles, par exemple), appuyer sur Read puis sur on (ou reset si l'appareil est déjà allumé)

L'écran affichera « Auto-Off Disabled » tant que Read est appuyé.

Pour réactiver la fonction veille, appuyer sur le bouton Reset, l'appareil allumé.

2.2 Le compteur à gaz :

Le compteur à gaz est utilisé pour une gamme de débits élevés : quelques litres

Principe : chronométrer le temps nécessaire pour faire passer le nombre de litre choisi dans le compteur.

Graduation principale : tous les litres

Graduation secondaire : tous les 1/10 de litres

Un tour = 5 litres

Attention : l'aiguille est plus lente en montée ; il est donc préférable de chronométrer un tour complet, voire plusieurs tours.

Attention : vérifier le niveau d'eau sur le coté avant utilisation (pointe immergée) et mettre le compteur à niveau (bulle sur le sommet)

2.3 Les colonnes à bulle :

Principe : chronométrer le temps nécessaire à une bulle de savon pour parcourir une certaine distance correspondant à un volume donné. C'est la méthode qui se rapproche le plus de la méthode utilisée dans le DC-Lite.

Attention :

- + Veiller à ce que la burette soit bien humidifiée avant de réaliser des mesures (faire passer plusieurs bulles avant de commencer)
- + Si plusieurs bulles sont générées, l'éclatement d'une bulle au cours de la mesure fausse le résultat.

2.4 Les ballons pour le calibrage par détente :

Principe : mesurer une différence de pression au cours du temps dans un ballon de volume connu.

Cette méthode dite « pression, volume, température, temps » consiste à mesurer la variation de pression ΔP d'un gaz pendant un intervalle de temps Δt donné soit en remplissant ou vidant un volume connu V de référence (*Helbrard et col., 1979*).

Le débit volumique Q_x du gaz à mesurer est calculé à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T \quad (Eq. A.3)$$

Sachant que le débit volumique Q_x d'un gaz quelconque représente par définition le volume gazeux débité par unité de temps, dans les conditions normales de température et de pression (T_n et P_n) il s'écrit :

$$Q_x = n. \frac{V_m}{t} \quad (Eq. A.4)$$

Où n symbolise le nombre de moles d'espèces gazeuses et V_m le volume molaire correspondant aux conditions normales de température et de pression (273K et 760 torr).

D'après l'équation A.3, le volume molaire V_m est tel que : $V_m = R \cdot \frac{T}{P_n}$ (Eq. A.5)

En remplaçant n et V_m par leur expression tirée des deux équations précédentes, il vient alors :

$$P \cdot V = Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot t \quad (\text{Eq. A.6})$$

Pendant un intervalle de temps dt , la variation de pression dP est donc :

$$V \cdot dP = Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad (\text{Eq. A.7})$$

En intégrant les deux membres de cette équation

$$\int_P^{P+\Delta P} V \cdot dP = \int_t^{t+\Delta t} Q_x \cdot P_n \cdot \frac{T}{T_n} \cdot dt \quad (\text{Eq. A.8})$$

On obtient en définitive :

$$Q_x = \frac{V}{T} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot \frac{T_n}{P_n} \quad (\text{Eq. A.9})$$

Cette méthode nécessite la connaissance du volume de mesure (à définir éventuellement à partir d'un volume connu) ou le calibrage des valeurs de $\Delta P/\Delta t$ par un autre système (par exemple, il est possible de monter un bulleur entre le débitmètre et le ballon pour déterminer le débit. Dans ce deuxième cas, on va définir une constante D avec : $Q = D \cdot \Delta P/\Delta t$

ANNEXE B

MECANISME « AA2006-MODIFIE »

Kinetic mechanism for Scheme "AA 2006 - modified"

This mechanism is an upgrade of the mechanism "AA 2006" published in Coda Zabetta, E.; Hupa, M. A. Detailed Kinetic Mechanism including Methanol and nitrogen pollutants relevant to the gas-phase combustion and pyrolysis of biomass-derived fuels. *Combustion and Flame*, 152 (2008) 14-27.

The original mechanism and the thermodynamic database can be downloaded from <http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc>.

The Upgrade consists in the addition of 35 reactions for oxidation of Ethanol. All 35 reactions are taken from the Ethanol subset that was recently revised at M.U. Alzueta, and J.M. Hernandez. Ethanol Oxidation and Its Interaction with Nitric Oxide. *Energy Fuels*, 2002, 16(1), 166-171.

The kinetic parameters of several reactions, which were cited in detail in the Chapter 6, are also modified for the present work.

Units are: cal, cm, K, mole, sec (i.e., A [mole-cm-sec-K] and E [cal-mole])

ELEMENTS CONSIDERED	ATOMIC WEIGHT
1. O	15.9994
2. H	1.00797
3. C	12.0112
4. N	14.0067
5. AR	39.9480

SPECIES CONSIDERED	S E	G E	MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT				
				LOW	HIGH	O	H	C	N	AR
1. NO	G	0	30.00610	300	5000	1	0	0	1	0
2. NH3	G	0	17.03061	300	5000	0	3	0	1	0
3. NH2	G	0	16.02264	300	5000	0	2	0	1	0
4. NH	G	0	15.01467	300	5000	0	1	0	1	0
5. N	G	0	14.00670	300	5000	0	0	0	1	0
6. NNH	G	0	29.02137	250	4000	0	1	0	2	0
7. N2O	G	0	44.01280	300	5000	1	0	0	2	0
8. NO2	G	0	46.00550	300	5000	2	0	0	1	0
9. C2H5O	G	0	45.06155	300	4000	1	5	2	0	0
10. C2H5OH	G	0	46.06952	200	6000	1	6	2	0	0
11. CH3HCO	G	0	44.05358	300	5000	1	4	2	0	0
12. C2H4OH	G	0	45.06155	200	4000	1	5	2	0	0
13. CH3CH2O	G	0	45.06155	300	4000	1	5	2	0	0
14. O2	G	0	31.99880	300	5000	2	0	0	0	0
15. H	G	0	1.00797	300	5000	0	1	0	0	0
16. O	G	0	15.99940	300	5000	1	0	0	0	0
17. OH	G	0	17.00737	300	5000	1	1	0	0	0
18. H2	G	0	2.01594	300	5000	0	2	0	0	0
19. HO2	G	0	33.00677	300	5000	2	1	0	0	0
20. H2O	G	0	18.01534	300	5000	1	2	0	0	0
21. H2O2	G	0	34.01474	300	5000	2	2	0	0	0
22. CO	G	0	28.01055	300	5000	1	0	1	0	0
23. CO2	G	0	44.00995	300	5000	2	0	1	0	0
24. N2H2	G	0	30.02934	300	5000	0	2	0	2	0
25. N2H3	G	0	31.03731	300	5000	0	3	0	2	0
26. N2H4	G	0	32.04528	300	5000	0	4	0	2	0
27. CH3OH	G	0	32.04243	300	5000	1	4	1	0	0
28. HCOH	G	0	30.02649	300	5000	1	2	1	0	0
29. CH2O	G	0	30.02649	300	5000	1	2	1	0	0
30. HCO	G	0	29.01852	300	5000	1	1	1	0	0
31. CH4	G	0	16.04303	300	5000	0	4	1	0	0
32. CH3	G	0	15.03506	300	5000	0	3	1	0	0
33. CH3O	G	0	31.03446	300	3000	1	3	1	0	0
34. CH2OH	G	0	31.03446	250	4000	1	3	1	0	0
35. HNO	G	0	31.01407	300	5000	1	1	0	1	0
36. HONO	G	0	47.01347	300	5000	2	1	0	1	0
37. NO3	G	0	62.00490	300	5000	3	0	0	1	0
38. H2NO	G	0	32.02204	300	4000	1	2	0	1	0
39. N2	G	0	28.01340	300	5000	0	0	0	2	0
40. C2H6	G	0	30.07012	300	4000	0	6	2	0	0
41. C2H5	G	0	29.06215	300	5000	0	5	2	0	0
42. C2H4	G	0	28.05418	300	5000	0	4	2	0	0
43. C2H3	G	0	27.04621	300	5000	0	3	2	0	0

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

44.	CH2CO	G	0	42.03764	300	5000	1	2	2	0	0
45.	C2H2	G	0	26.03824	300	5000	0	2	2	0	0
46.	HCCO	G	0	41.02967	300	4000	1	1	2	0	0
47.	C2H	G	0	25.03027	300	4000	0	1	2	0	0
48.	CH2*	G	0	14.02709	300	4000	0	2	1	0	0
49.	CH2	G	0	14.02709	250	4000	0	2	1	0	0
50.	CH	G	0	13.01912	300	5000	0	1	1	0	0
51.	C	G	0	12.01115	300	5000	0	0	1	0	0
52.	CN	G	0	26.01785	300	5000	0	0	1	1	0
53.	HCN	G	0	27.02582	300	5000	0	1	1	1	0
54.	HOCN	G	0	43.02522	250	4000	1	1	1	1	0
55.	NCN	G	0	40.02455	300	4000	0	0	1	2	0
56.	C2N2	G	0	52.03570	300	5000	0	0	2	2	0
57.	HNNO	G	0	45.02077	300	4000	1	1	0	2	0
58.	HNCO	G	0	43.02522	300	4000	1	1	1	1	0
59.	NCO	G	0	42.01725	300	5000	1	0	1	1	0
60.	C4H2	G	0	50.06054	300	5000	0	2	4	0	0
61.	C3H3	G	0	39.05736	300	3000	0	3	3	0	0
62.	C3H2	G	0	38.04939	150	4000	0	2	3	0	0
63.	H2CN	G	0	28.03379	300	4000	0	2	1	1	0
64.	HCNO	G	0	43.02522	250	4000	1	1	1	1	0
65.	AR	G	0	39.94800	300	5000	0	0	0	0	1

$$(k = A T^{**b} \exp(-E/RT))$$

REACTIONS CONSIDERED

A b E

NH3 Subset

1.	NH3+M=NH2+H+M	2.20E+16	0.0	93470.0
2.	NH3+H=NH2+H2	6.40E+05	2.4	10171.0
3.	NH3+O=NH2+OH	9.40E+06	1.9	6460.0
4.	NH3+OH=NH2+H2O	2.00E+06	2.0	0.0
5.	NH3+HO2=NH2+H2O2	3.00E+11	0.0	22000.0

NH2 Subset

6.	NH2+H=NH+H2	4.00E+13	0.0	3650.0
7.	NH2+O=HNO+H	6.60E+14	-0.5	0.0
8.	NH2+O=NH+OH	6.80E+12	0.0	0.0
9.	NH2+OH=NH+H2O	4.00E+06	2.0	1000.0
10.	NH2+HO2=H2NO+OH	5.00E+13	0.0	0.0
11.	NH2+HO2=NH3+O2	1.00E+13	0.0	0.0
12.	H2NO+O=NH2+O2	2.00E+14	0.0	0.0
13.	NH2+NH2=N2H2+H2	8.50E+11	0.0	0.0
14.	NH2+NH2=NH3+NH	5.00E+13	0.0	10000.0
15.	NH2+NH2 (+M)=N2H4 (+M)	1.50E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.10000E+19	0.00000E+00	0.00000E+00
	N2	Enhanced by	2.500E+00	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00	
	NH3	Enhanced by	1.000E+01	
16.	NH2+NH=N2H2+H	5.00E+13	0.0	0.0
17.	NH2+N=N2+2H	7.00E+13	0.0	0.0
18.	NH2+NO=NNH+OH	6.80E+15	-1.2	0.0
19.	NH2+NO=N2+H2O	8.57E+15	-1.2	0.0
	Declared duplicate reaction...			
20.	NH2+NO=N2+H2O	*****	-0.3	0.0
	Declared duplicate reaction...			
21.	NH2+NO2=N2O+H2O	3.20E+18	-2.2	0.0
22.	NH2+NO2=H2NO+NO	3.50E+10	0.0	0.0

NH & N Subset

23.	NH+H=N+H2			3.00E+13	0.0	0.0
24.	NH+O=NO+H			9.20E+13	0.0	0.0
25.	NH+OH=HNO+H			2.00E+13	0.0	0.0
26.	NH+OH=N+H2O			5.00E+11	0.5	2000.0
27.	NH+O2=HNO+O			4.60E+05	2.0	6500.0
28.	NH+O2=NO+OH			1.30E+06	1.5	100.0
29.	NH+N=N2+H			3.00E+13	0.0	0.0
30.	NH+NH=N2+2H			2.50E+13	0.0	0.0
31.	NH+NO=N2O+H			2.90E+14	-0.4	0.0
	Declared duplicate reaction...					
32.	NH+NO=N2O+H			*****	-0.2	0.0
	Declared duplicate reaction...					
33.	NH+NO=N2+OH			2.20E+13	-0.2	0.0
34.	NH+NO2=N2O+OH			1.00E+13	0.0	0.0
35.	N+OH=NO+H			3.80E+13	0.0	0.0
36.	N+O2=NO+O			6.40E+09	1.0	6280.0
37.	N+NO=N2+O			3.30E+12	0.3	0.0

NO Subset

38.	NO+O+M=N2O2+M			7.50E+15	-1.4	0.0
	N2	Enhanced by	1.700E+00			
	O2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1.000E+01			
39.	NO+OH+M=HONO+M			5.00E+20	-2.6	-68.0
	N2	Enhanced by	1.000E+00			
	H2O	Enhanced by	5.000E+00			
40.	NO+HO2=NO2+OH			2.10E+12	0.0	-480.0

NO2 Subset

41.	NO2+H=NO+OH			8.40E+13	0.0	0.0
42.	NO2+O=NO+O2			3.90E+12	0.0	-238.0
43.	NO2+O (+M)=NO3 (+M)			1.30E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.10000E+29	-0.40800E+01	0.24700E+04		
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
	O2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1.860E+01			
44.	NO2+NO2=NO+NO+O2			1.60E+12	0.0	26123.0
45.	NO2+NO2=NO3+NO			9.60E+09	0.7	20900.0

HNO, HONO, H2NO & NO3 Subset

46.	HNO+M=H+NO+M			1.04E+15	-0.4	207790.0
	H2O	Enhanced by	1.000E+01			
	O2	Enhanced by	2.000E+00			
	N2	Enhanced by	2.000E+00			
	H2	Enhanced by	2.000E+00			
47.	HNO+H=NO+H2			4.40E+11	0.7	650.0
48.	HNO+O=NO+OH			1.00E+13	0.0	0.0
49.	HNO+OH=NO+H2O			3.60E+13	0.0	0.0
50.	HNO+O2=NO+HO2			1.00E+13	0.0	25000.0
51.	HNO+NH2=NO+NH3			2.00E+13	0.0	1000.0
52.	HNO+NO=N2O+OH			2.00E+12	0.0	26000.0
53.	HNO+NO2=HONO+NO			6.00E+11	0.0	2000.0
54.	HNO+HNO=N2O+H2O			4.00E+12	0.0	5000.0
55.	HONO+H=NO2+H2			1.20E+13	0.0	7350.0
56.	HONO+O=NO2+OH			1.20E+13	0.0	6000.0
57.	HONO+OH=NO2+H2O			4.00E+12	0.0	0.0

58.	HONO+NH=NH ₂ +NO ₂	1.00E+13	0.0	0.0
59.	HONO+NH ₂ =NH ₃ +NO ₂	5.00E+12	0.0	0.0
60.	HONO+HONO=NO+NO ₂ +H ₂ O	2.30E+12	0.0	8400.0
61.	H ₂ NO+M=HNO+H+M	2.50E+16	0.0	50000.0
62.	H ₂ NO+H=HNO+H ₂	3.00E+07	2.0	2000.0
63.	H ₂ NO+H=NH ₂ +OH	5.00E+13	0.0	0.0
64.	H ₂ NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.0	2000.0
65.	H ₂ NO+OH=HNO+H ₂ O	2.00E+07	2.0	1000.0
66.	H ₂ NO+NH ₂ =HNO+NH ₃	3.00E+12	0.0	1000.0
67.	H ₂ NO+NO ₂ =HONO+HNO	6.00E+11	0.0	2000.0
68.	NO ₃ +H=NO ₂ +OH	6.00E+13	0.0	0.0
69.	NO ₃ +O=NO ₂ +O ₂	1.00E+13	0.0	0.0
70.	NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂	1.40E+13	0.0	0.0
71.	NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +O ₂ +OH	1.50E+12	0.0	0.0
72.	NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂	5.00E+10	0.0	2940.0

N₂-amin Subset

73.	N ₂ H ₄ +H=N ₂ H ₃ +H ₂	1.30E+13	0.0	2500.0
74.	N ₂ H ₄ +O=N ₂ H ₂ +H ₂ O	8.50E+13	0.0	1200.0
75.	N ₂ H ₄ +OH=N ₂ H ₃ +H ₂ O	4.00E+13	0.0	0.0
76.	N ₂ H ₄ +NH ₂ =N ₂ H ₃ +NH ₃	3.90E+12	0.0	1500.0
77.	N ₂ H ₃ +M=N ₂ H ₂ +H+M	3.50E+16	0.0	46000.0
78.	N ₂ H ₃ +H=NH ₂ +NH ₂	1.60E+12	0.0	0.0
79.	N ₂ H ₃ +O=N ₂ H ₂ +OH	5.00E+12	0.0	5000.0
80.	N ₂ H ₃ +O=NH ₂ +HNO	1.00E+13	0.0	0.0
81.	N ₂ H ₃ +OH=N ₂ H ₂ +H ₂ O	1.00E+13	0.0	1000.0
82.	N ₂ H ₃ +OH=NH ₃ +HNO	1.00E+12	0.0	15000.0
83.	N ₂ H ₃ +NH=N ₂ H ₂ +NH ₂	2.00E+13	0.0	0.0
84.	N ₂ H ₂ +M=NNH+H+M	5.00E+16	0.0	50000.0
	H ₂ O	Enhanced by	1.500E+01	
	H ₂	Enhanced by	2.000E+00	
	N ₂	Enhanced by	2.000E+00	
	O ₂	Enhanced by	2.000E+00	
85.	N ₂ H ₂ +H=NNH+H ₂	5.00E+13	0.0	1000.0
86.	N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	1.00E+13	0.0	1000.0
87.	N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	2.00E+13	0.0	1000.0
88.	N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	1.00E+13	0.0	1000.0
89.	N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	1.00E+13	0.0	1000.0
90.	N ₂ H ₂ +NH ₂ =NNH+NH ₃	1.00E+13	0.0	1000.0
91.	N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	3.00E+12	0.0	0.0
92.	NNH=N ₂ +H	1.00E+07	0.0	0.0
93.	NNH+H=N ₂ +H ₂	1.00E+14	0.0	0.0
94.	NNH+O=N ₂ O+H	1.00E+14	0.0	0.0
95.	NNH+O=NH+NO	5.00E+13	0.0	0.0
96.	NNH+OH=N ₂ +H ₂ O	5.00E+13	0.0	0.0
97.	NNH+O ₂ =N ₂ +HO ₂	2.00E+14	0.0	0.0
98.	NNH+O ₂ =N ₂ +H+O ₂	5.00E+13	0.0	0.0
99.	NNH+NH=N ₂ +NH ₂	5.00E+13	0.0	0.0
100.	NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃	2.60E+18	0.0	0.0
101.	NNH+NO=N ₂ +HNO	5.00E+13	0.0	0.0

N₂O Subset

102.	N ₂ O+M=N ₂ +O+M	4.00E+14	0.0	56100.0
	N ₂	Enhanced by	1.700E+00	
	O ₂	Enhanced by	1.400E+00	
	CO ₂	Enhanced by	3.000E+00	
	H ₂ O	Enhanced by	1.200E+01	
103.	N ₂ O+H=N ₂ +OH	3.30E+10	0.0	4729.0
	Declared duplicate reaction...			

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

104.	N2O+H=N2+OH			4.40E+14	0.0	19254.0
	Declared duplicate reaction...					
105.	N2O+O=NO+NO			2.90E+13	0.0	23150.0
106.	N2O+O=N2+O2			1.40E+12	0.0	10800.0
107.	N2O+OH=N2+HO2			2.00E+12	0.0	40000.0
108.	O+OH=H+O2			2.00E+14	-0.4	0.0
109.	O+H2=OH+H			5.10E+04	2.7	6290.0
110.	OH+H2=H2O+H			2.10E+08	1.5	3450.0
111.	OH+OH=H2O+O			4.30E+03	2.7	-2486.0
112.	H+OH+M=H2O+M			8.40E+21	-2.0	0.0
	N2	Enhanced by	2.600E+00			
	H2O	Enhanced by	1.650E+01			
113.	O+O+M=O2+M			1.90E+13	0.0	-1788.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
114.	H+H+M=H2+M			1.00E+18	-1.0	0.0
	H2	Enhanced by	0.000E+00			
	H2O	Enhanced by	0.000E+00			
115.	H+H+H2=H2+H2			9.20E+16	-0.6	0.0
116.	H+H+H2O=H2+H2O			6.00E+19	-1.2	0.0
117.	H+O+M=OH+M			6.20E+16	-0.6	0.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
118.	H+O2+M=HO2+M			2.10E+18	-1.0	0.0
	N2	Enhanced by	0.000E+00			
	O2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1.000E+01			
119.	H+O2+N2=HO2+N2			6.70E+19	-1.4	0.0
120.	HO2+H=H2+O2			4.30E+13	0.0	1411.0
121.	HO2+H=OH+OH			1.70E+14	0.0	875.0
122.	HO2+H=O+H2O			3.00E+13	0.0	1721.0
123.	HO2+O=OH+O2			3.30E+13	0.0	0.0
124.	HO2+OH=H2O+O2			2.90E+13	0.0	-497.0
125.	HO2+HO2=H2O2+O2			1.30E+11	0.0	-1630.0
	Declared duplicate reaction...					
126.	HO2+HO2=H2O2+O2			4.20E+14	0.0	11980.0
	Declared duplicate reaction...					
127.	H2O2+M=OH+OH+M			1.30E+17	0.0	45500.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
	O2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1.000E+01			
128.	H2O2+H=H2O+OH			1.00E+13	0.0	3576.0
129.	H2O2+H=HO2+H2			1.70E+12	0.0	3755.0
130.	H2O2+O=HO2+OH			6.60E+11	0.0	3974.0
131.	H2O2+OH=H2O+HO2			7.80E+12	0.0	1330.0
	Declared duplicate reaction...					
132.	H2O2+OH=H2O+HO2			5.80E+14	0.0	9560.0
	Declared duplicate reaction...					

CO Subset

133.	CO+O+M=CO2+M			6.20E+14	0.0	3000.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
	O2	Enhanced by	1.500E+00			
	H2O	Enhanced by	1.600E+01			
134.	CO+OH=CO2+H			4.40E+06	1.5	-740.0
135.	CO+HO2=CO2+OH			6.00E+13	0.0	22950.0
136.	CO+O2=CO2+O			5.06E+13	0.0	40700.0

HCN Subset

137.	CN+H2=HCN+H			3.60E+08	1.6	3000.0
138.	HCN+O=NCO+H			1.40E+04	2.6	4980.0
139.	HCN+O=CN+OH			2.70E+09	1.6	29200.0
140.	HCN+O=NH+CO			3.50E+03	2.6	4980.0
141.	CN+H2O=HCN+OH			8.00E+12	0.0	7450.0
142.	HCN+OH=HOCN+H			5.90E+04	2.4	12500.0
143.	HCN+OH=HNCO+H			2.00E-03	4.0	1000.0
144.	HCN+OH=NH2+CO			7.80E-04	4.0	4000.0
145.	HCN+CN=C2N2+H			1.50E+07	1.7	153.0
146.	C2N2+O=CN+NCO			4.60E+12	0.0	8880.0
147.	C2N2+OH=CN+HOCN			1.90E+11	0.0	2900.0
148.	NCN+H=HCN+N			1.00E+14	0.0	0.0
149.	NCN+O=CN+NO			1.00E+14	0.0	0.0
150.	NCN+OH=HCN+NO			5.00E+13	0.0	0.0
151.	NCN+O2=NO+NCO			1.00E+13	0.0	0.0
152.	CN+O=CO+N			7.70E+13	0.0	0.0
153.	CN+OH=NCO+H			6.00E+13	0.0	0.0
154.	CN+O2=NCO+O			7.50E+12	0.0	-389.0
155.	CN+CO2=NCO+CO			3.70E+06	2.2	26900.0
156.	CN+NO=NCO+N			1.00E+14	0.0	42100.0
157.	CN+NO2=NCO+NO			2.40E+13	0.0	-370.0
158.	CN+HNO=HCN+NO			1.80E+13	0.0	0.0
159.	CN+HONO=HCN+NO2			1.20E+13	0.0	0.0
160.	CN+N2O=NCN+NO			3.80E+03	2.6	3700.0
161.	HOCN+H=HNCO+H			2.00E+07	2.0	2000.0
162.	HOCN+OH=NCO+H2O			6.40E+05	2.0	2560.0
163.	HOCN+O=NCO+OH			1.50E+04	2.6	4000.0
164.	HNCO+M=CO+NH+M			1.10E+16	0.0	86000.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
165.	HNCO+H=NH2+CO			2.20E+07	1.7	3800.0
166.	HNCO+O=NCO+OH			2.20E+06	2.1	11430.0
167.	HNCO+O=NH+CO2			9.60E+07	1.4	8520.0
168.	HNCO+O=HNO+CO			1.50E+08	1.6	44012.0
169.	HNCO+OH=NCO+H2O			6.40E+05	2.0	2560.0
170.	HNCO+HO2=NCO+H2O2			3.00E+11	0.0	29000.0
171.	HNCO+NH2=NH3+NCO			5.00E+12	0.0	6200.0
172.	HNCO+NH=NH2+NCO			3.00E+13	0.0	23700.0
173.	HNCO+NO2=HNNO+CO2			2.50E+12	0.0	26200.0
174.	HNCO+CN=HCN+NCO			1.50E+13	0.0	0.0
175.	NCO+M=N+CO+M			3.10E+16	-0.5	48000.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00			
176.	NCO+H=CO+NH			5.00E+13	0.0	0.0
177.	NCO+O=NO+CO			4.70E+13	0.0	0.0
178.	NCO+H2=HNCO+H			7.60E+02	3.0	4000.0
179.	NCO+OH=HCO+NO			5.00E+12	0.0	15000.0
180.	NCO+O2=NO+CO2			2.00E+12	0.0	20000.0
181.	NCO+HCO=HNCO+CO			3.60E+13	0.0	0.0
182.	NCO+CH2O=HNCO+HCO			6.00E+12	0.0	0.0
183.	NCO+N=N2+CO			2.00E+13	0.0	0.0
184.	NCO+NO=N2O+CO			6.20E+17	-1.7	763.0
185.	NCO+NO=N2+CO2			7.80E+17	-1.7	763.0
186.	NCO+NO2=CO+NO+NO			1.30E+13	0.0	0.0
187.	NCO+NO2=CO2+N2O			5.40E+12	0.0	0.0
188.	NCO+HNO=HNCO+NO			1.80E+13	0.0	0.0
189.	NCO+HONO=HNCO+NO2			3.60E+12	0.0	0.0
190.	NCO+NCO=CO+CO+N2			1.80E+13	0.0	0.0
191.	NCO+CN=NCN+CO			1.80E+13	0.0	0.0
192.	HNNO+M=N2O+H+M			2.20E+15	0.0	21600.0

193.	HNNO+M=N2+OH+M		1.00E+15	0.0	25600.0
194.	HNNO+H=N2O+H2		2.00E+13	0.0	0.0
195.	HNNO+H=NNH+OH		1.00E+13	0.0	0.0
196.	HNNO+O=N2O+OH		2.00E+13	0.0	0.0
197.	HNNO+O=NNH+O2		1.00E+13	0.0	0.0
198.	HNNO+OH=N2O+H2O		2.00E+13	0.0	0.0
199.	HNNO+OH=NNH+HO2		1.00E+13	0.0	0.0
200.	HNNO+NO=N2O+HNO		1.00E+12	0.0	0.0
201.	HNNO+NO=NNH+NO2		3.20E+12	0.0	270.0
202.	HNNO+NO2=NNH+NO3		1.00E+13	0.0	0.0
203.	HNNO+NO2=N2O+HONO		1.00E+12	0.0	0.0

HCO Subset

204.	HCO+M=H+CO+M		1.90E+17	-1.0	17020.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00		
	O2	Enhanced by	1.500E+00		
	CO	Enhanced by	1.900E+00		
	CO2	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	5.000E+00		
205.	HCO+H=CO+H2		1.20E+13	0.2	0.0
206.	HCO+O=CO+OH		3.00E+13	0.0	0.0
207.	HCO+O=CO2+H		3.00E+13	0.0	0.0
208.	HCO+OH=CO+H2O		1.10E+14	0.0	0.0
209.	HCO+O2=CO+HO2		7.60E+12	0.0	400.0
210.	CH2O+M=HCO+H+M		3.30E+16	0.0	81000.0
	N2	Enhanced by	1.500E+00		
	O2	Enhanced by	1.500E+00		
	H2O	Enhanced by	1.000E+01		
211.	CH2O+H=HCO+H2		2.20E+08	1.8	3000.0
212.	CH2O+O=HCO+OH		1.80E+13	0.0	3080.0
213.	CH2O+OH=HCO+H2O		3.40E+09	1.2	-447.0
214.	CH2O+HO2=HCO+H2O2		2.00E+12	0.0	11665.0
215.	CH2O+O2=HCO+HO2		1.00E+14	0.0	167200.0

C1-, C2- Subset

216.	CH3+H(+M)=CH4(+M)		1.30E+16	-0.6	383.0
	Low pressure limit:	0.17500E+34	-0.47600E+01	0.24400E+04	
	TROE centering:	0.78300E+00	0.74000E+02	0.29410E+04	0.69640E+04
	H2O	Enhanced by	8.570E+00		
	N2	Enhanced by	1.430E+00		
217.	CH4+H=CH3+H2		1.30E+04	3.0	8047.0
218.	CH4+O=CH3+OH		6.90E+06	1.6	8484.0
219.	CH4+OH=CH3+H2O		1.60E+07	0.0	0.0
220.	CH4+O2=CH3+HO2		4.00E+13	0.0	40908.0
221.	CH4+HO2=CH3+H2O2		1.80E+11	0.0	18678.0
222.	CH4+CH2=CH3+CH3		4.30E+12	0.0	10034.0
223.	CH4+CH2*=CH3+CH3		4.30E+13	0.0	0.0
224.	CH4+CH=C2H4+H		6.00E+13	0.0	0.0
225.	CH3+M=CH2+H+M		1.00E+16	0.0	90607.0
226.	CH2*+H2=CH3+H		7.20E+13	0.0	0.0
227.	CH3+O=CH2O+H		8.40E+13	0.0	0.0
228.	CH3+OH=CH2*+H2O		5.00E+13	0.0	0.0
229.	CH3+O2=CH3O+O		1.10E+13	0.0	27818.0
230.	CH3+O2=CH2O+OH		5.65E+11	0.0	37380.0
231.	CH3+HO2=CH3O+OH		2.00E+13	0.0	0.0
232.	CH3+CH2O=CH4+HCO		5.50E+03	2.8	5862.0
233.	CH3+HCO=CH4+CO		1.20E+14	0.0	0.0
234.	CH3+CH2=C2H4+H		4.20E+13	0.0	0.0
235.	CH3+CH2*=C2H4+H		2.00E+13	0.0	0.0

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

236.	CH3+CH=C2H3+H		3.00E+13	0.0	0.0
237.	CH3+C=C2H2+H		5.00E+13	0.0	0.0
238.	CH3O+M=CH2O+H+M		1.90E+26	-2.7	30600.0
239.	CH3O+H=CH2O+H2		2.00E+13	0.0	0.0
240.	CH3O+O=CH2O+OH		1.50E+13	0.0	0.0
241.	CH3O+OH=CH2O+H2O		1.00E+13	0.0	0.0
242.	CH3O+O2=CH2O+HO2		4.00E+10	0.0	2126.0
243.	CH2OH+M=CH2O+H+M		1.10E+43	-8.0	42999.0
244.	CH2OH+H=CH3+OH		1.00E+14	0.0	0.0
245.	CH2OH+H=CH2O+H2		6.00E+12	0.0	0.0
246.	CH2OH+O=CH2O+OH		5.00E+13	0.0	0.0
247.	CH2OH+OH=CH2O+H2O		1.00E+13	0.0	0.0
248.	CH2OH+O2=CH2O+HO2		2.20E+14	0.0	4709.0
249.	CH2O+M=CO+H2+M		8.30E+15	0.0	69545.0
250.	CH2O+CH=CH2CO+H		9.50E+13	0.0	-517.0
251.	HCO+CH2=CH3+CO		2.00E+13	0.0	0.0
252.	CH2+H=CH+H2		6.00E+12	0.0	-1788.0
253.	CH2+O=CO+H+H		7.00E+13	0.0	0.0
254.	CH2+O=CO+H2		5.00E+13	0.0	0.0
255.	CH2+OH=CH2O+H		3.00E+13	0.0	0.0
256.	CH2+OH=CH+H2O		1.10E+07	2.0	2981.0
257.	CH2+O2=CH2O+O		5.00E+13	0.0	8941.0
258.	CH2+O2=CO+H2O		8.00E+12	0.0	1490.0
259.	CH2+O2=CO+OH+H		1.70E+13	0.0	1490.0
260.	CH2+CO2=CO+CH2O		1.10E+11	0.0	994.0
261.	CH2+CH2=C2H2+2H		1.20E+14	0.0	0.0
262.	CH2+CH=C2H2+H		4.00E+13	0.0	0.0
263.	CH2+C=C2H+H		5.00E+13	0.0	0.0
264.	CH2*+M=CH2+M		1.00E+13	0.0	0.0
	H	Enhanced by	2.000E+01		
	H2O	Enhanced by	3.000E+00		
	C2H2	Enhanced by	4.000E+00		
265.	CH2*+H=CH+H2		3.00E+13	0.0	0.0
266.	CH2*+O=CO+2H		3.00E+13	0.0	0.0
267.	CH2*+OH=CH2O+H		3.00E+13	0.0	0.0
268.	CH2*+O2=CO+OH+H		3.10E+13	0.0	0.0
269.	CH2*+CO2=CH2O+CO		6.60E+12	0.0	0.0
270.	CH+H=C+H2		1.50E+14	0.0	0.0
271.	CH+O=CO+H		6.00E+13	0.0	0.0
272.	CH+OH=HCO+H		3.00E+13	0.0	0.0
273.	CH+OH=C+H2O		4.00E+07	2.0	2980.0
274.	CH+O2=HCO+O		3.30E+13	0.0	0.0
275.	CH+H2O=CH2O+H		5.70E+12	0.0	-755.0
276.	CH+CO2=HCO+CO		3.40E+12	0.0	686.0
277.	C+OH=CO+H		5.00E+13	0.0	0.0
278.	C+O2=CO+O		2.00E+13	0.0	0.0
279.	CH3+CH3 (+M)=C2H6 (+M)		3.60E+12	0.0	0.0
	Low pressure limit:	0.32000E+42	-0.70300E+01	0.27620E+04	
	TROE centering:	0.38000E+00	0.11800E+04	0.73000E+02	
280.	C2H6+H=C2H5+H2		2.68E+07	2.0	6325.0
281.	C2H6+OH=C2H5+H2O		7.20E+06	2.0	3617.0
282.	C2H6+O=C2H5+OH		2.70E+06	2.4	5842.0
283.	C2H6+O2=C2H5+HO2		6.00E+13	0.0	51861.0
284.	C2H6+CH3=C2H5+CH4		1.50E-07	6.0	6040.0
285.	C2H4+H (+M)=C2H5 (+M)		2.20E+13	0.0	2066.0
	Low pressure limit:	0.64000E+28	-0.26000E+01	0.54000E+02	
	H2	Enhanced by	2.000E+00		
	CO	Enhanced by	2.000E+00		
	CO2	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	5.000E+00		
286.	C2H5+H=CH3+CH3		1.00E+14	0.0	0.0

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

287.	$C_2H_5+O_2=C_2H_4+HO_2$		8.40E+11	0.0	3875.0
288.	$C_2H_4+M=C_2H_2+H_2+M$		1.50E+15	0.0	55437.0
289.	$C_2H_4+M=C_2H_3+H+M$		1.40E+16	0.0	81268.0
290.	$C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$		5.42E+14	0.0	14900.0
291.	$C_2H_4+OH=C_2H_3+H_2O$		2.05E+13	0.0	5942.0
292.	$C_2H_4+CH_3=C_2H_3+CH_4$		6.60E+00	3.7	9538.0
293.	$C_2H_2+H(+M)=C_2H_3(+M)$		5.50E+12	0.0	2404.0
	Low pressure limit:	0.27000E+28	0.00000E+00	0.24040E+04	
	H2	Enhanced by	2.000E+00		
	CO	Enhanced by	2.000E+00		
	CO2	Enhanced by	3.000E+00		
	H2O	Enhanced by	5.000E+00		
294.	$C_2H_3+H=C_2H_2+H_2$		3.00E+13	0.0	0.0
295.	$C_2H_3+O=CH_2CO+H$		3.30E+13	0.0	0.0
296.	$C_2H_3+OH=C_2H_2+H_2O$		3.00E+13	0.0	0.0
297.	$C_2H_3+O_2=C_2H_2+HO_2$		5.40E+12	0.0	0.0
298.	$C_2H_2+M=C_2H+H+M$		4.00E+16	0.0	106801.0
299.	$C_2H+H_2=C_2H_2+H$		1.50E+13	0.0	3100.0
300.	$C_2H_2+O=CH_2+CO$		7.00E+03	2.8	497.0
301.	$C_2H_2+O=HCCO+H$		1.50E+04	2.8	497.0
302.	$C_2H_2+OH=CH_2CO+H$		2.20E-04	4.5	-994.0
303.	$C_2H_2+OH=C_2H+H_2O$		3.40E+07	2.0	13909.0
304.	$C_2H_2+CH_2=C_3H_3+H$		1.20E+13	0.0	6557.0
305.	$C_2H_2+CH_2^*=C_3H_3+H$		1.70E+14	0.0	0.0
306.	$C_2H_2+CH=C_3H_2+H$		8.40E+13	0.0	0.0
307.	$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$		4.00E+13	0.0	0.0
308.	$CH_2CO(+M)=CH_2+CO(+M)$		3.00E+14	0.0	70936.0
	Low pressure limit:	0.36000E+16	0.00000E+00	0.59272E+05	
309.	$CH_2CO+H=CH_3+CO$		3.60E+12	0.0	2345.0
310.	$CH_2CO+O=CH_2O+CO$		2.50E+11	0.0	1351.0
311.	$CH_2CO+O=CH_2+CO_2$		1.50E+12	0.0	1351.0
312.	$CH_2CO+OH=CH_2O+HCO$		1.00E+13	0.0	0.0
313.	$HCCO+H=CH_2^*+CO$		1.50E+14	0.0	0.0
314.	$HCCO+O=CO+CO+H$		9.60E+13	0.0	596.0
315.	$HCCO+OH=HCO+CO+H$		1.00E+13	0.0	0.0
316.	$HCCO+O_2=CO+CO+OH$		1.60E+12	0.0	854.0
317.	$HCCO+CH_2=C_2H_3+CO$		3.00E+13	0.0	0.0
318.	$HCCO+CH=C_2H_2+CO$		5.00E+13	0.0	0.0
319.	$HCCO+HCCO=C_2H_2+2CO$		1.00E+13	0.0	0.0
320.	$C_2H+O=CH+CO$		1.00E+13	0.0	0.0
321.	$C_2H+OH=HCCO+H$		2.00E+13	0.0	0.0
322.	$C_2H+O_2=HCCO+O$		2.30E+13	0.0	0.0
323.	$C_2H+O_2=HCO+CO$		2.40E+12	0.0	0.0
324.	$C_4H_2+O=C_3H_2+CO$		2.70E+13	0.0	1709.0
325.	$C_4H_2+OH=C_3H_2+HCO$		3.00E+13	0.0	0.0
326.	$C_3H_3+H=C_3H_2+H_2$		5.00E+13	0.0	2981.0
327.	$C_3H_3+O=CH_2O+C_2H$		1.40E+14	0.0	0.0
328.	$C_3H_3+OH=C_3H_2+H_2O$		2.00E+13	0.0	0.0
329.	$C_3H_3+O_2=CH_2CO+HCO$		3.00E+10	0.0	2861.0
330.	$C_3H_2+OH=C_2H_2+HCO$		5.00E+13	0.0	0.0
331.	$C_3H_2+O_2=HCCO+HCO$		5.00E+13	0.0	0.0
332.	$H_2CN+M=HCN+H+M$		3.00E+14	0.0	21857.0
333.	$CH_3+N=H_2CN+H$		7.10E+13	0.0	0.0
334.	$CH_3+NO=HCN+H_2O$		5.30E+11	0.0	14902.0
335.	$CH_3+NO=H_2CN+OH$		1.50E-01	3.5	3950.0
336.	$CH_2+N_2=HCN+NH$		1.00E+13	0.0	73519.0
337.	$CH+N_2=HCN+N$		4.40E+12	0.0	21897.0
338.	$C+N_2=CN+N$		6.30E+13	0.0	45999.0
339.	$CH_2+N=HCN+H$		5.00E+13	0.0	0.0
340.	$CH+N=CN+H$		1.30E+13	0.0	0.0
341.	$CH_2+NO=NCO+H_2$		3.50E+12	0.0	-1093.0

342.	HCNO+H=HCN+OH	1.00E+14	0.0	11915.0
343.	CH2*+NO=HCN+OH	1.00E+14	0.0	0.0
344.	CH+NO=HCN+O	1.10E+14	0.0	0.0
345.	CH+N2O=HCN+NO	9.60E+12	0.0	-994.0
346.	C+NO=CN+O	1.90E+13	0.0	0.0
347.	C+NO=CO+N	2.90E+13	0.0	0.0
348.	C2H3+N=HCN+CH2	2.00E+13	0.0	0.0
349.	HCCO+N=HCN+CO	5.00E+13	0.0	0.0
350.	HCCO+NO=HCNO+CO	2.00E+13	0.0	0.0
351.	C2H+NO=HCN+CO	2.10E+13	0.0	0.0
352.	C3H3+N=HCN+C2H2	1.00E+14	0.0	0.0

CH3OH Subset

353.	CH2OH+HCO=CH3OH+CO	1.00E+13	0.0	0.0
354.	CH2OH+CH2OH=CH3OH+CH2O	3.00E+12	0.0	0.0
355.	CH2OH+CH3O=CH3OH+CH2O	2.40E+13	0.0	0.0
356.	CH3O+HCO=CH3OH+CO	9.00E+13	0.0	0.0
357.	CH3O+CH3O=CH3OH+CH2O	6.00E+13	0.0	0.0
358.	OH+CH3 (+M) <=>CH3OH (+M)	2.79E+18	-1.4	1330.0
	Low pressure limit:	0.40000E+37	-0.59200E+01	0.31400E+04
	TROE centering:	0.41200E+00	0.19500E+03	0.59000E+04 0.63940E+04
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
	H2O	Enhanced by	6.000E+00	
	CH4	Enhanced by	2.000E+00	
	CO	Enhanced by	1.500E+00	
	CO2	Enhanced by	2.000E+00	
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00	
359.	H+CH2OH (+M) <=>CH3OH (+M)	1.05E+12	0.5	86.0
	Low pressure limit:	0.43600E+32	-0.46500E+01	0.50800E+04
	TROE centering:	0.60000E+00	0.10000E+03	0.90000E+05 0.10000E+05
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
	H2O	Enhanced by	6.000E+00	
	CH4	Enhanced by	2.000E+00	
	CO	Enhanced by	1.500E+00	
	CO2	Enhanced by	2.000E+00	
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00	
360.	H+CH3O (+M) <=>CH3OH (+M)	2.43E+12	0.5	50.0
	Low pressure limit:	0.46600E+42	-0.74400E+01	0.14080E+05
	TROE centering:	0.70000E+00	0.10000E+03	0.90000E+05 0.10000E+05
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
	H2O	Enhanced by	6.000E+00	
	CH4	Enhanced by	2.000E+00	
	CO	Enhanced by	1.500E+00	
	CO2	Enhanced by	2.000E+00	
	C2H6	Enhanced by	3.000E+00	
361.	CH3OH+H=CH2OH+H2	1.00E+13	0.0	5505.0
362.	CH3OH+H=CH3O+H2	8.00E+12	0.0	6095.0
363.	CH3OH+O=CH2OH+OH	3.88E+05	2.5	3080.0
364.	CH3OH+OH=CH3O+H2O	1.00E+06	2.1	496.7
365.	CH3OH+OH=CH2OH+H2O	7.10E+06	1.8	-596.0
366.	CH3OH+O2=CH2OH+HO2	2.05E+13	0.0	44900.0
367.	CH3OH+HCO=CH2OH+CH2O	9.64E+03	2.9	13110.0
368.	CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2	3.98E+13	0.0	19400.0
369.	CH3OH+CH3=CH2OH+CH4	3.19E+01	3.2	7172.0
370.	CH3O+CH3OH=CH3OH+CH2OH	3.00E+11	0.0	4060.0

C2H5OH Subset

371.	C2H5OH (+M)=CH2OH+CH3 (+M)	5.90E+23	-1.7	91163.0
	Low pressure limit:	0.29000E+86	-0.18900E+02	0.10991E+06
	TROE centering:	0.50000E+00	0.20000E+03	0.89000E+03 0.46000E+04
	H2O	Enhanced by	5.000E+00	
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
	CO	Enhanced by	2.000E+00	
	CO2	Enhanced by	3.000E+00	
372.	C2H5OH (+M)=C2H5+OH (+M)	1.20E+23	-1.5	96005.0
	Low pressure limit:	0.32000E+86	-0.18800E+02	0.11493E+06
	TROE centering:	0.50000E+00	0.30000E+03	0.90000E+03 0.50000E+04
	H2O	Enhanced by	5.000E+00	
	H2	Enhanced by	2.000E+00	
	CO	Enhanced by	2.000E+00	
	CO2	Enhanced by	3.000E+00	
373.	C2H5OH (+M)=C2H4+H2O (+M)	2.80E+13	0.1	66136.0
	Low pressure limit:	0.26000E+84	-0.18800E+02	0.86452E+05
	TROE centering:	0.70000E+00	0.35000E+03	0.80000E+03 0.38000E+04
	H2O	Enhanced by	5.000E+00	
374.	C2H5OH (+M)=CH3HCO+H2 (+M)	7.20E+11	0.1	91007.0
	Low pressure limit:	0.45000E+88	-0.19400E+02	0.11559E+06
	TROE centering:	0.90000E+00	0.90000E+03	0.11000E+04 0.35000E+04
	H2O	Enhanced by	5.000E+00	
375.	C2H5OH+OH=C2H4OH+H2O	1.70E+11	0.3	600.0
376.	C2H5OH+OH=C2H5O+H2O	2.60E+06	2.0	-1373.0
377.	C2H5OH+OH=CH3CH2O+H2O	7.50E+11	0.3	1634.0
378.	C2H5OH+H=C2H4OH+H2	1.20E+07	1.8	5098.0
379.	C2H5OH+H=C2H5O+H2	2.60E+07	1.6	2827.0
380.	C2H5OH+H=CH3CH2O+H2	1.50E+07	1.6	3038.0
381.	C2H5OH+O=C2H4OH+OH	9.40E+07	1.7	5459.0
382.	C2H5OH+O=C2H5O+OH	1.90E+07	1.9	1824.0
383.	C2H5OH+O=CH3CH2O+OH	1.60E+07	2.0	4448.0
384.	C2H5OH+CH3=C2H4OH+CH4	2.20E+02	3.2	9622.0
385.	C2H5OH+CH3=C2H5O+CH4	7.30E+02	3.0	7948.0
386.	C2H5OH+CH3=CH3CH2O+CH4	1.40E+02	3.0	7649.0
387.	C2H5OH+HO2=C2H4OH+H2O2	1.20E+04	2.5	15750.0
388.	C2H5OH+HO2=C2H5O+H2O2	8.20E+03	2.5	10750.0
389.	C2H5OH+HO2=CH3CH2O+H2O2	2.50E+12	0.0	24000.0
390.	C2H4OH+O2=CH2O+CH2O+OH	1.00E+13	0.0	5000.0
391.	CH3CH2O+M=CH3HCO+H+M	1.20E+35	-5.9	25274.0
392.	CH3CH2O+M=CH3+CH2O+M	1.30E+38	-7.0	23800.0
393.	CH3CH2O+CO=C2H5+CO2	4.70E+02	3.2	5380.0
394.	CH3CH2O+O2=CH3HCO+HO2	4.00E+10	0.0	1100.0
395.	CH3CH2O+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0.0	0.0
396.	CH3CH2O+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
397.	CH3CH2O+OH=CH3HCO+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
398.	C2H5O+O2=CH3HCO+HO2	4.80E+14	0.0	5017.0
	Declared duplicate reaction...			
399.	C2H5O+O2=CH3HCO+HO2	8.40E+15	-1.2	0.0
	Declared duplicate reaction...			
400.	C2H5O+O=CH3HCO+OH	1.00E+14	0.0	0.0
401.	C2H5O+H=CH3+CH2OH	3.00E+13	0.0	0.0
402.	C2H5O+H=C2H4+H2O	3.00E+13	0.0	0.0
403.	C2H5O+HO2=CH3HCO+OH+OH	4.00E+13	0.0	0.0
404.	C2H5O+OH=CH3HCO+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
405.	C2H5O+M=CH3HCO+H+M	1.00E+14	0.0	25000.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole

BASE DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

```
! Thermodynamic database for Scheme "AA 2006 - modified"
!
! The thermodynamic database of the Scheme AA2006 original can be
! downloaded from http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc.
!
!
! The thermodynamic parameters of the species: C2H5OH, CH3HCO, C2H5O, CH3CH2O
! and C2H4OH are taken from the Ethanol oxidation mechanism that was revised at
! M.U. Alzueta, and J.M. Hernandez. Ethanol Oxidation and Its Interaction with
! Nitric Oxide. Energy Fuels, 2002, 16(1), 166-171.
!
```

```
NO          121286N  10  1          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.03245435E+02  0.01269138E-01-0.05015890E-05  0.09169283E-09-0.06275419E-13      2
  0.09800840E+05  0.06417294E+02  0.03376542E+02  0.01253063E-01-0.03302751E-04      3
  0.05217810E-07-0.02446263E-10  0.09817961E+05  0.05829590E+02      4
NH3         121386N  1H   3          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02461904E+02  0.06059166E-01-0.02004977E-04  0.03136003E-08-0.01938317E-12      2
-0.06493270E+05  0.07472097E+02  0.02204352E+02  0.01011476E+00-0.01465265E-03      3
  0.01447235E-06-0.05328509E-10-0.06525488E+05  0.08127138E+02      4
NH2         121686N  1H   2          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02961311E+02  0.02932699E-01-0.09063600E-05  0.01617257E-08-0.01204200E-12      2
  0.02191977E+06  0.05777878E+02  0.03432493E+02  0.03299540E-01-0.06613600E-04      3
  0.08590947E-07-0.03572047E-10  0.02177228E+06  0.03090111E+02      4
NH          31387H  1N   1          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02760249E+02  0.01375346E-01-0.04451914E-05  0.07692792E-09-0.05017592E-13      2
  0.04207828E+06  0.05857199E+02  0.03339758E+02  0.01253009E-01-0.03491646E-04      3
  0.04218812E-07-0.01557618E-10  0.04185047E+06  0.02507181E+02      4
N           120186N  1          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.02450268E+02  0.01066146E-02-0.07465337E-06  0.01879652E-09-0.01025984E-13      2
  0.05611604E+06  0.04448758E+02  0.02503071E+02-0.02180018E-03  0.05420529E-06      3
-0.05647560E-09  0.02099904E-12  0.05609890E+06  0.04167566E+02      4
NNH        120186N  2H   1          G  0250.00  4000.00  1000.00      1
  0.04415342E+02  0.01614388E-01-0.01632894E-05-0.08559846E-09  0.01614791E-12      2
  0.02788029E+06  0.09042888E+01  0.03501344E+02  0.02053587E-01  0.07170410E-05      3
  0.04921348E-08-0.09671170E-11  0.02833347E+06  0.06391837E+02      4
N2O        121286N  2O   1          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.04718977E+02  0.02873714E-01-0.01197496E-04  0.02250552E-08-0.01575337E-12      2
  0.08165811E+05-0.01657250E+02  0.02543058E+02  0.09492193E-01-0.09792775E-04      3
  0.06263845E-07-0.01901826E-10  0.08765100E+05  0.09511222E+02      4
NO2        121286N  1O   2          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
  0.04682859E+02  0.02462429E-01-0.01042259E-04  0.01976902E-08-0.01391717E-12      2
  0.02261292E+05  0.09885985E+01  0.02670600E+02  0.07838501E-01-0.08063865E-04      3
  0.06161715E-07-0.02320150E-10  0.02896291E+05  0.01161207E+03      4
C2H5O      103190C  2H   5O   1          G  0300.00  4000.00  1500.00      1
  0.01161148E+03  0.05173117E-01-0.04856685E-05-0.02202895E-08  0.03913721E-12      2
-0.01248811E+06-0.03688213E+03  0.01415940E+02  0.02870648E+00-0.02373820E-03      3
  0.01148886E-06-0.02391420E-10-0.08638718E+05  0.01844256E+03      4
C2H5OH     BUR    8/88C  2H   6O   1          G  200.000  6000.000  1000.000      1
  0.65624365E+01  0.15204222E-01-0.53896795E-05  0.86225011E-09-0.51289787E-13      2
-0.31525621E+05-0.94730202E+01  0.48586957E+01-0.37401726E-02  0.69555378E-04      3
-0.88654796E-07  0.35168835E-10-0.29996132E+05  0.48018545E+01-0.28257829E+05      4
CH3HCO     120186C  2O   1H   4          G  0300.00  5000.00  1000.00      1
```

5.86865044E+00	1.07942410E-02	-3.64553034E-06	5.41291234E-10	-2.89684421E-14	2				
-2.26456875E+04	-6.01294613E+00	2.50569534E+00	1.33699067E-02	4.67195332E-06	3				
-1.12814007E-08	4.26356606E-12	-2.12458867E+04	1.33508873E+01		4				
C2H4OH	MARI99C	2H	5O	1	OG	200.000	4000.000	1000.00	1
0.74564000E+00	0.02930200E-00	-2.18510000E-05	8.85746000E-09	-1.38170000E-12	2				
-0.54736000E+04	0.22235000E+02	0.74564000E+00	0.02930200E-00	-2.18510000E-05	3				
8.85746000E-09	-1.38170000E-12	-0.54736000E+04	0.22235000E+02		4				
CH3CH2O	103190C	2H	5O	1	G	0300.00	4000.00	1500.00	1
0.01187115E+03	0.05390415E-01	-0.04990159E-05	-0.02399585E-08	0.04255456E-12	2				
-0.05950457E+05	-0.03996585E+03	0.06904570E+01	0.02951398E+00	-0.02245116E-03	3				
0.01011600E-06	-0.02044101E-10	-0.01559918E+05	0.02130230E+03		4				
O2	121386O	2			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.03697578E+02	0.06135197E-02	-0.01258842E-05	0.01775281E-09	-0.01136435E-13	2				
-0.01233930E+05	0.03189166E+02	0.03212936E+02	0.01127486E-01	-0.05756150E-05	3				
0.01313877E-07	-0.08768554E-11	-0.01005249E+05	0.06034738E+02		4				
H	120186H	1			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2				
0.02547163E+06	-0.04601176E+01	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3				
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.02547163E+06	-0.04601176E+01		4				
O	120186O	1			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02542060E+02	-0.02755062E-03	-0.03102803E-07	0.04551067E-10	-0.04368052E-14	2				
0.02923080E+06	0.04920308E+02	0.02946429E+02	-0.01638166E-01	0.02421032E-04	3				
-0.01602843E-07	0.03890696E-11	0.02914764E+06	0.02963995E+02		4				
OH	121286O	1H	1		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02882730E+02	0.01013974E-01	-0.02276877E-05	0.02174684E-09	-0.05126305E-14	2				
0.03886888E+05	0.05595712E+02	0.03637266E+02	0.01850910E-02	-0.01676165E-04	3				
0.02387203E-07	-0.08431442E-11	0.03606782E+05	0.01358860E+02		4				
H2	121286H	2			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02991423E+02	0.07000644E-02	-0.05633829E-06	-0.09231578E-10	0.01582752E-13	2				
-0.08350340E+04	-0.01355110E+02	0.03298124E+02	0.08249442E-02	-0.08143015E-05	3				
-0.09475434E-09	0.04134872E-11	-0.01012521E+05	-0.03294094E+02		4				
HO2	20387H	1O	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04072191E+02	0.02131296E-01	-0.05308145E-05	0.06112269E-09	-0.02841165E-13	2				
-0.01579727E+04	0.03476029E+02	0.02979963E+02	0.04996697E-01	-0.03790997E-04	3				
0.02354192E-07	-0.08089024E-11	0.01762274E+04	0.09222724E+02		4				
H2O	20387H	2O	1		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.02672146E+02	0.03056293E-01	-0.08730260E-05	0.01200996E-08	-0.06391618E-13	2				
-0.02989921E+06	0.06862817E+02	0.03386842E+02	0.03474982E-01	-0.06354696E-04	3				
0.06968581E-07	-0.02506588E-10	-0.03020811E+06	0.02590233E+02		4				
H2O2	120186H	2O	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04573167E+02	0.04336136E-01	-0.01474689E-04	0.02348904E-08	-0.01431654E-12	2				
-0.01800696E+06	0.05011370E+01	0.03388754E+02	0.06569226E-01	-0.01485013E-05	3				
-0.04625806E-07	0.02471515E-10	-0.01766315E+06	0.06785363E+02		4				
CO	121286C	1O	1		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.03025078E+02	0.01442689E-01	-0.05630828E-05	0.01018581E-08	-0.06910952E-13	2				
-0.01426835E+06	0.06108218E+02	0.03262452E+02	0.01511941E-01	-0.03881755E-04	3				
0.05581944E-07	-0.02474951E-10	-0.01431054E+06	0.04848897E+02		4				
CO2	121286C	1O	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04453623E+02	0.03140169E-01	-0.01278411E-04	0.02393997E-08	-0.01669033E-12	2				
-0.04896696E+06	-0.09553959E+01	0.02275725E+02	0.09922072E-01	-0.01040911E-03	3				
0.06866687E-07	-0.02117280E-10	-0.04837314E+06	0.01018849E+03		4				
N2H2	121286N	2H	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.03371185E+02	0.06039968E-01	-0.02303854E-04	0.04062789E-08	-0.02713144E-12	2				
0.02418172E+06	0.04980585E+02	0.01617999E+02	0.01306312E+00	-0.01715712E-03	3				
0.01605608E-06	-0.06093639E-10	0.02467526E+06	0.01379467E+03		4				
N2H3	120186N	2H	3		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04441846E+02	0.07214271E-01	-0.02495684E-04	0.03920565E-08	-0.02298950E-12	2				
0.01664221E+06	-0.04275205E+01	0.03174204E+02	0.04715907E-01	0.01334867E-03	3				
-0.01919685E-06	0.07487564E-10	0.01727270E+06	0.07557224E+02		4				
N2H4	121286N	2H	4		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.04977317E+02	0.09595519E-01	-0.03547639E-04	0.06124299E-08	-0.04029795E-12	2				

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

0.09341219E+05-0.02962990E+02	0.06442606E+00	0.02749730E+00-0.02899451E-03	3
0.01745240E-06-0.04422282E-10	0.01045192E+06	0.02127789E+03	4
CH3OH	121686C 1H 4O 1 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.04029061E+02	0.09376593E-01-0.03050254E-04	0.04358793E-08-0.02224723E-12	2
-0.02615791E+06	0.02378196E+02	0.02660115E+02	3
0.07341508E-01	0.07170051E-04		3
-0.08793194E-07	0.02390570E-10-0.02535348E+06	0.01123263E+03	4
HCOH	mar94 C 1H 2O 1 G	300. 5000. 1398.	1
9.18749272e 00	1.52011152e-03-6.27603516e-07	1.09727989e-10-6.89655128e-15	2
7.81364593e 03-2.73434214e 01-2.82157421e 00		3.57331702e-02-3.80861580e-05	3
1.86205951e-08-3.45957838e-12	1.12956672e 04	3.48487757e 01	4
CH2O	121286C 1H 2O 1 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.02995606E+02	0.06681321E-01-0.02628955E-04	0.04737153E-08-0.03212517E-12	2
-0.01532037E+06	0.06912572E+02	0.01652731E+02	3
0.01263144E+00-0.01888168E-03			3
0.02050031E-06-0.08413237E-10-0.01486540E+06		0.01378482E+03	4
HCO	121286H 1C 1O 1 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.03557271E+02	0.03345573E-01-0.01335006E-04	0.02470573E-08-0.01713851E-12	2
0.03916324E+05	0.05552299E+02	0.02898330E+02	3
0.06199147E-01-0.09623084E-04			3
0.01089825E-06-0.04574885E-10	0.04159922E+05	0.08983614E+02	4
CH4	121286C 1H 4 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.01683479E+02	0.01023724E+00-0.03875129E-04	0.06785585E-08-0.04503423E-12	2
-0.01008079E+06	0.09623395E+02	0.07787415E+01	3
0.01747668E+00-0.02783409E-03			3
0.03049708E-06-0.01223931E-09-0.09825229E+05		0.01372219E+03	4
CH3	121286C 1H 3 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.02844052E+02	0.06137974E-01-0.02230345E-04	0.03785161E-08-0.02452159E-12	2
0.01643781E+06	0.05452697E+02	0.02430443E+02	3
0.01112410E+00-0.01680220E-03			3
0.01621829E-06-0.05864953E-10	0.01642378E+06	0.06789794E+02	4
CH3O	121686C 1H 3O 1 G	0300.00 3000.00 1000.00	1
0.03770800E+02	0.07871497E-01-0.02656384E-04	0.03944431E-08-0.02112616E-12	2
0.01278325E+04	0.02929575E+02	0.02106204E+02	3
0.07216595E-01	0.05338472E-04		3
-0.07377636E-07	0.02075611E-10	0.09786011E+04	4
0.01315218E+03			4
CH2OH	120186H 3C 1O 1 G	0250.00 4000.00 1000.00	1
0.06327520E+02	0.03608271E-01-0.03201547E-05-0.01938750E-08	0.03509705E-12	2
-0.04474509E+05-0.08329366E+02	0.02862628E+02	0.01001527E+00-0.05285436E-05	3
-0.05138540E-07	0.02246041E-10-0.03349679E+05	0.01039794E+03	4
HNO	121286H 1N 1O 1 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.03615144E+02	0.03212486E-01-0.01260337E-04	0.02267298E-08-0.01536236E-12	2
0.01066191E+06	0.04810264E+02	0.02784403E+02	3
0.06609646E-01-0.09300223E-04			3
0.09437980E-07-0.03753146E-10	0.01091878E+06	0.09035629E+02	4
HONO	31787H 1N 1O 2 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.05486893E+02	0.04218065E-01-0.01649143E-04	0.02971877E-08-0.02021148E-12	2
-0.01126865E+06-0.02997002E+02	0.02290413E+02	0.01409922E+00-0.01367872E-03	3
0.07498780E-07-0.01876905E-10-0.01043195E+06		0.01328077E+03	4
NO3	121286N 1O 3 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.07120307E+02	0.03246228E-01-0.01431613E-04	0.02797053E-08-0.02013008E-12	2
0.05864479E+05-0.01213730E+03	0.01221076E+02	0.01878797E+00-0.01344321E-03	3
0.01274601E-07	0.01354060E-10	0.07473144E+05	4
0.01840203E+03			4
H2NO	102290H 2N 1O 1 G	0300.00 4000.00 1500.00	1
0.05673346E+02	0.02298837E-01-0.01774446E-05-0.01103482E-08	0.01859762E-12	2
0.05569325E+05-0.06153540E+02	0.02530590E+02	0.08596035E-01-0.05471030E-04	3
0.02276249E-07-0.04648073E-11	0.06868030E+05	0.01126651E+03	4
N2	121286N 2 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.02926640E+02	0.01487977E-01-0.05684761E-05	0.01009704E-08-0.06753351E-13	2
-0.09227977E+04	0.05980528E+02	0.03298677E+02	3
0.01408240E-01-0.03963222E-04			3
0.05641515E-07-0.02444855E-10-0.01020900E+05		0.03950372E+02	4
C2H6	121686C 2H 6 G	0300.00 4000.00 1000.00	1
0.04825938E+02	0.01384043E+00-0.04557259E-04	0.06724967E-08-0.03598161E-12	2
-0.01271779E+06-0.05239507E+02	0.01462539E+02	0.01549467E+00	3
0.05780507E-04			3
-0.01257832E-06	0.04586267E-10-0.01123918E+06	0.01443229E+03	4
C2H5	12387C 2H 5 G	0300.00 5000.00 1000.00	1
0.07190480E+02	0.06484077E-01-0.06428065E-05-0.02347879E-08	0.03880877E-12	2
0.01067455E+06-0.01478089E+03	0.02690702E+02	0.08719133E-01	3
0.04419839E-04			3

0.09338703E-08-0.03927773E-10 0.01287040E+06 0.01213820E+03	4
C2H4 121286C 2H 4 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.03528419E+02 0.01148518E+00-0.04418385E-04 0.07844601E-08-0.05266848E-12	2
0.04428289E+05 0.02230389E+02-0.08614880E+01 0.02796163E+00-0.03388677E-03	3
0.02785152E-06-0.09737879E-10 0.05573046E+05 0.02421149E+03	4
C2H3 12787C 2H 3 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.05933468E+02 0.04017746E-01-0.03966740E-05-0.01441267E-08 0.02378644E-12	2
0.03185435E+06-0.08530313E+02 0.02459276E+02 0.07371476E-01 0.02109873E-04	3
-0.01321642E-07-0.01184784E-10 0.03335225E+06 0.01155620E+03	4
C2H2 121386C 2H 2 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.04436770E+02 0.05376039E-01-0.01912817E-04 0.03286379E-08-0.02156710E-12	2
0.02566766E+06-0.02800338E+02 0.02013562E+02 0.01519045E+00-0.01616319E-03	3
0.09078992E-07-0.01912746E-10 0.02612444E+06 0.08805378E+02	4
CH2CO 121686C 2H 2O 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.06038817E+02 0.05804840E-01-0.01920954E-04 0.02794485E-08-0.01458868E-12	2
-0.08583402E+05-0.07657581E+02 0.02974971E+02 0.01211871E+00-0.02345046E-04	3
-0.06466685E-07 0.03905649E-10-0.07632637E+05 0.08673553E+02	4
HCCO 32387H 1C 2O 1 G 0300.00 4000.00 1000.00	1
0.06758073E+02 0.02000400E-01-0.02027607E-05-0.01041132E-08 0.01965165E-12	2
0.01901513E+06-0.09071262E+02 0.05047965E+02 0.04453478E-01 0.02268283E-05	3
-0.01482095E-07 0.02250742E-11 0.01965892E+06 0.04818439E+01	4
C2H 81193C 2H 1 G 0300.00 4000.00 1000.00	1
0.03986367E+02 0.03143123E-01-0.01267243E-04 0.02924363E-08-0.02716320E-12	2
0.06655884E+06 0.01191063E+02 0.02737704E+02 0.08048446E-01-0.09244310E-04	3
0.06525259E-07-0.01939580E-10 0.06683813E+06 0.07300220E+02	4
CH2* 31287C 1H 2 G 0300.00 4000.00 1000.00	1
0.03552889E+02 0.02066788E-01-0.01914116E-05-0.01104673E-08 0.02021350E-12	2
0.04984975E+06 0.01686570E+02 0.03971265E+02-0.01699089E-02 0.01025369E-04	3
0.02492551E-07-0.01981266E-10 0.04989368E+06 0.05753207E+00	4
CH2 120186C 1H 2 G 0250.00 4000.00 1000.00	1
0.03636408E+02 0.01933057E-01-0.01687016E-05-0.01009899E-08 0.01808256E-12	2
0.04534134E+06 0.02156561E+02 0.03762237E+02 0.01159819E-01 0.02489585E-05	3
0.08800836E-08-0.07332435E-11 0.04536791E+06 0.01712578E+02	4
CH 121286C 1H 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.02196223E+02 0.02340381E-01-0.07058201E-05 0.09007582E-09-0.03855040E-13	2
0.07086723E+06 0.09178373E+02 0.03200202E+02 0.02072876E-01-0.05134431E-04	3
0.05733890E-07-0.01955533E-10 0.07045259E+06 0.03331588E+02	4
C 121086C 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.02602087E+02-0.01787081E-02 0.09087041E-06-0.01149933E-09 0.03310844E-14	2
0.08542154E+06 0.04195177E+02 0.02498585E+02 0.08085777E-03-0.02697697E-05	3
0.03040729E-08-0.01106652E-11 0.08545878E+06 0.04753459E+02	4
CN 121286C 1N 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.03720120E+02 0.01518351E-02 0.01987381E-05-0.03798371E-09 0.01328230E-13	2
0.05156417E+06 0.02888597E+02 0.03663204E+02-0.01156529E-01 0.02163409E-04	3
0.01854208E-08-0.08214695E-11 0.05172909E+06 0.03739016E+02	4
HCN 121286H 1C 1N 1 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.03650078E+02 0.03460998E-01-0.01274279E-04 0.02217656E-08-0.01477177E-12	2
0.14777575E+05 0.02393220E+02 0.02490462E+02 0.08611280E-01-0.01031034E-03	3
0.07481498E-07-0.02229109E-10 0.15002003E+05 0.07904982E+02	4
HOCN 120186H 1O 1C 1N 1G 0250.00 4000.00 1000.00	1
0.05645607E+02 0.02298207E-01-0.02162629E-05-0.01214801E-08 0.02238636E-12	2
-0.03817264E+05-0.03590263E+02 0.03628292E+02 0.05664184E-01-0.01170206E-05	3
-0.02348639E-07 0.08016402E-11-0.03115080E+05 0.07476825E+02	4
NCN 103190C 1N 2 G 0300.00 4000.00 1500.00	1
0.06652121E+02 0.06108034E-02-0.01389727E-05 0.02695549E-10 0.01669944E-13	2
0.05172403E+06-0.01138517E+03 0.03101270E+02 0.09981674E-01-0.09920701E-04	3
0.04758919E-07-0.08968626E-11 0.05285757E+06 0.07317579E+02	4
C2N2 121286C 2N 2 G 0300.00 5000.00 1000.00	1
0.06548003E+02 0.03984707E-01-0.01634216E-04 0.03038597E-08-0.02111069E-12	2
0.03490716E+06-0.09735790E+02 0.04265459E+02 0.01192257E+00-0.01342014E-03	3
0.09192297E-07-0.02778942E-10 0.03547888E+06 0.01713212E+02	4

Annexe B : Mécanisme « AA2006-Modifié »

HNNO	103190H	1N	2O	1	G	0300.00	4000.00	1500.00	1
	0.06991217E+02	0.01875970E-01	-0.02124584E-05	-0.06710472E-09	0.01230508E-12				2
	0.02497566E+06	-0.01123523E+03	0.02238298E+02	0.01359200E+00	-0.01179873E-03				3
	0.05392971E-07	-0.01010859E-10	0.02660259E+06	0.01413679E+03					4
HNCO	31287H	1N	1C	1O	1G	0300.00	4000.00	1000.00	1
	0.06211867E+02	0.02297137E-01	-0.02216129E-05	-0.01222044E-08	0.02272406E-12				2
	-0.16441586E+05	-0.08016633E+02	0.03694059E+02	0.06657236E-01	-0.05054468E-06				3
	-0.03473412E-07	0.01360569E-10	-0.15590619E+05	0.05712742E+02					4
NCO	121286N	1C	1O	1	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.05012045E+02	0.002626773+00	-0.11082433E-05	0.02093860E-08	-0.14603470E-13				2
	0.01405529E+06	-0.01830075E+02	0.02830320E+02	0.08871490E-01	-0.08945636E-04				3
	0.05876918E-07	-0.01907734E-10	0.01468887E+06	0.09498831E+02					4
C4H2	121686C	4H	2		G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.09031407E+02	0.06047253E-01	-0.01948789E-04	0.02754863E-08	-0.01385608E-12				2
	0.05294736E+06	-0.02385068E+03	0.04005192E+02	0.01981000E+00	-0.09865877E-04				3
	-0.06635158E-07	0.06077413E-10	0.05424065E+06	0.01845737E+02					4
C3H3	121686C	3H	3		G	0300.00	3000.00	1000.00	1
	8.09162521E+00	3.73728504E-03	1.38866471E-06	-1.22986044E-09	2.06815847E-13				2
	3.54377930E+04	-1.82044678E+01	2.50973225E+00	1.71038657E-02	-4.57108581E-06				3
	-8.28415736E-09	5.43622872E-12	3.70406797E+04	1.10112639E+01					4
C3H2	102193H	2C	3		G	0150.00	4000.00	1000.00	1
	0.07670981E+02	0.02748749E-01	-0.04370943E-05	-0.06455599E-09	0.01663887E-12				2
	0.06259722E+06	-0.01236890E+03	0.03166714E+02	0.02482572E+00	-0.04591637E-03				3
	0.04268019E-06	-0.01482152E-09	0.06350421E+06	0.08869446E+02					4
H2CN	41687H	2C	1N	1	G	0300.00	4000.00	1000.00	1
	0.05209703E+02	0.02969291E-01	-0.02855589E-05	-0.01635550E-08	0.03043259E-12				2
	0.02767711E+06	-0.04444478E+02	0.02851661E+02	0.05695233E-01	0.01071140E-04				3
	-0.01622612E-07	-0.02351108E-11	0.02863782E+06	0.08992751E+02					4
HCNO	120186H	1C	1N	1O	1G	0250.00	4000.00	1000.00	1
	0.06692412E+02	0.02368360E-01	-0.02371510E-05	-0.01275503E-08	0.02407137E-12				2
	0.01694737E+06	-0.01245434E+03	0.03184859E+02	0.09752316E-01	-0.01280203E-04				3
	-0.06163104E-07	0.03226275E-10	0.01797907E+06	0.06123844E+02					4
AR	120186AR	1			G	0300.00	5000.00	1000.00	1
	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	-0.07453750E+04	0.04366001E+02	0.02500000E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.07453750E+04	0.04366001E+02					4

END

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Principe de la technique de Recombustion (EPA)	15
Figure 1.2 : Principe de la technique de Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC).....	17
Figure 1.3 : Principe de la technique de Recombustion Avancée (<i>Folsom et col., 1995</i>)	18

CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Réacteur auto-agité (<i>Le Cong, 2007</i>)	23
Figure 2.2 : Réacteur développé par <i>Yang et col., (2008)</i> pour l'étude du procédé <i>NOxOUT</i>	24
Figure 2.3 : Réacteur de type tube à chute développé par <i>Pisupati et col., (2001)</i> pour des études de Recombustion des NOx par charbon pulvérisé. (a) : Représentation schématique du réacteur ; (b) ; Distribution des trois zones réactionnelles	25
Figure 2.4 : Réacteur à flux entraîné développé par <i>Lu et col., (2009)</i> pour l'étude paramétrique de la Recombustion du NO par le charbon	26
Figure 2.5 : Réacteur à flux entraîné développé par <i>Cancès et col., (2007)</i>	27
Figure 2.6 : Réacteurs à flux entraîné avec injection étagée pour l'étude de la Recombustion de NO. (a) : Réacteur développé par <i>Casaca et Costa, (2005)</i> ; (b) : Réacteur développé par <i>Han et col., (2003)</i>	28
Figure 2.7 : Réacteur de type tube à chute développé par <i>Nimmo et col., (2003 ; 2004 ; 2005 ; 2008)</i>	29
Figure 2.8 : Réacteur à flux laminaire développé par <i>Liesa et col. (2005 ; 2007a ; 2007b)</i>	30
Figure 2.9 : Réacteur à flux d'une puissance de 150 kW développé par <i>Javed et col., (2008)</i> pour l'étude du processus <i>NOxOUT</i>	30
Figure 2.10 : Four développé par <i>C.Y. Lee et S.W. Baek, (2007)</i> pour l'étude de la Recombustion des NOx par le GPL.....	32
Figure 2.11 : Réacteur tri-étagé développé par <i>Bae et col., (2006)</i> pour l'étude du procédé <i>Thermal DeNOx</i>	33
Figure 2.12 : Représentation schématique de la chaudière à combustion tangentielle de 1 MW développée par <i>S. Li et col., (2007)</i>	34
Figure 2.13 : Brûleur développé par <i>Su et col., (2007)</i> pour l'étude de la Recombustion de NO par charbon pulvérisé	35
Figure 2.14 : Le four et le brûleur développés par <i>Sorriau et col., (2001)</i>	35
Figure 2.15 : Représentation schématique du four à charbon pulvérisé développé par <i>Harding et Adams, (2000)</i> .	36
Figure 2.16 : Influence de la température de la zone de Recombustion en utilisant le biogaz comme fuel de Recombustion (<i>Zhi-lin et col., 2006</i>), [NO] = 1000 ppm, [H ₂ O] = 0%, temps de passage = 1s, facteur de richesse $\Phi = 1,05$	42

Liste des figures

Figure 2.17 : Influence du temps de passage dans la zone de Recombustion sur la réduction de NO (Casaca et Costa, 2005), La concentration initiale en NO est $[\text{NO}]_0 = 350$ ppm.....	43
Figure 2.18 : Influence de la stœchiométrie (SR_2) de la zone de Recombustion sur la réduction de NO par le charbon pulvérisé (Luan et col., 2009). Température de Recombustion = 1373 K ; $SR_1 = 1,12$	46
Figure 2.19 : Influence du facteur de richesse (Φ) sur la réduction de NO par un mélange $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_2$. (Dagaut et col., 2003). $[\text{NO}]_0 = 1000$ ppm ; $P=1$ atm, temps de passage = 0,12 s ; $T=1300$ K.....	48
Figure 2.20 : Effet de concentration initiale en NO sur le procédé de Recombustion par biomasse ($R_{ff} = 20\%$; temps de passage = 0,7 s) (Casaca et Costa, 2005).	49
Figure 2.21 : Efficacité du procédé RSNC avec l'ammoniac en fonction de la température des fumées (Lyon et Longwell, 1976). $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 1,5$	56
Figure 2.22 : Influence de la concentration initiale en NO sur le procédé de réduction RSNC pour différentes températures. (G. W. Lee et col., 2008). $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 3,0$; temps de passage 0,22 s.	57
Figure 2.23 : Influence du Rapport Stœchiométrique Normalisé NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) sur l'efficacité du procédé Thermal DeNOx (temps de passage = 1s) (Wang et col., 2005).	58
Figure 2.24 : Influence du NSR sur la performance du procédé de Thermal DeNOx à différentes température de fumées (G. W. Lee et col., 2008). Temps de passage = 0,86 s ; $[\text{NO}]_0 = 500$ ppm	59
Figure 2.25 : Influence du temps de passage sur l'efficacité du procédé de réduction de NO et sur la fuite d'ammoniac (les symboles ouverts correspondent à NO et les symboles fermés à NH_3) (Muzio et col., 1976). .	61
Figure 2.26 : Influence de la quantité de O_2 sur l'efficacité de la RSNC pour des températures de fumée de 1181 K et 11273 K (Robin et col., 1991).	62
Figure 2.27 : Efficacité de la réduction de NO ($[\text{NO}]_f/[\text{NO}]_i$) en fonction de la température pour différentes valeurs de $[\text{O}_2]$ (Zhi-min et Ji-dong, 2009). Concentration initiale en NO : 200 ppm, $[\text{NH}_3]_0 = 240$ ppm, $[\text{O}_2]=0,01\% - 9,3\%$	63
Figure 2.28 : Influence de l'addition de H_2 sur la fenêtre de température du procédé RSNC (Lyon et Hardy, 1986). NSR = 1 ; $[\text{H}_2]/[\text{NO}]_0 = 2,4$	65
Figure 2.29 : Influence de l'addition de CO sur la performance du procédé RSNC (Bae et col., 2006). $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 2$; $[\text{O}_2] = 3\%$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5\%$	66
Figure 2.30 : Influence de l'addition de CH_4 sur le procédé RSNC (Robin et col., 1991). $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 1,0$ et $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0 = 0,5$; 1,0.	67
Figure 2.31 : Influence des alcanes sur la réduction de NO (Wenli et col., 1990). $[\text{NO}]_0 = 507$ ppm ; $[\text{NH}_3]_0 = 830$ ppm ; $[\text{O}_2]_0 = 4\%$	68
Figure 2.32 : Influence des alcools sur la réduction de NO (Wenli et col., 1990). $[\text{NO}]_0 = 507$ ppm, $[\text{NH}_3]_0 = 830$ ppm ; $[\text{O}_2]_0 = 4\%$	69
Figure 2.33 : Influence de la température sur le procédé NOxOUT pour différentes valeurs du NSR ($[\text{urée}]/[\text{NO}]_0$) (Ifran, 1995).	73
Figure 2.34 : Influence de la quantité d'urée injecté sur la performance du procédé NOxOUT (Hossain et col., 2004).	75

Liste des figures

Figure 2.35 : Etude de la réduction de NO par l'urée et certains additifs oxygénés (<i>Rota et Zanoelo, 2003</i>). Conditions opératoires : $[\text{NO}]_0 = 500 \text{ ppm}$; $[\text{urée}] = 600 \text{ ppm}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 19\%$; $[\text{O}_2] = 1,7\%$; $[\text{additif}] = 60 \text{ ppm}$; temps de passage = 200 s ; P = 1 bar	77
Figure 2.36 : Influence d'additifs alcalins sur la réduction de NO (<i>S. Lee et col., 2005</i>). Débit de NO = 3 l/min ; $[\text{O}_2] = 3,8\%$; $[\text{urée}] = 1 \text{ mol/l}$; $[\text{additifs}] = 1 \text{ mol/l}$	78
Figure 2.37 : Efficacité du procédé <i>NO_xOUT</i> en fonction de la température pour différents additifs avec un rapport $[\text{urée}]/[\text{NO}]_0$ égal à 3 (<i>Javed et col., 2009</i>). (a), H_2O_2 ; (b), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (c), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; (d), $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	78
Figure 2.38 : Influence de la concentration de O_2 sur la réduction des NO_x par l'urée à différentes températures (<i>Caton et Xia, 2002</i>). $[\text{NO}]_0 = 600 \text{ ppm}$; temps de passage = 2,1 s	80

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental	93
Figure 3.2 : Photographie du dispositif expérimental complet	93
Figure 3.3 : a) Représentation schématique du système d'injection développé par <i>Schöbel et col., (2001)</i> . b) Test d'homogénéité par visualisation de l'injection de propane.	96
Figure 3.4 : Photographie du système d'injection des agents réducteurs	96
Figure 3.5 : Représentation schématique du brûleur et du réacteur	97
Figure 3.6 : Schéma de la sonde de prélèvement (<i>Schöbel et col., 2001</i>).	98
Figure 3.7 : Photographie de la sonde de prélèvement et de son système de connexion	99
Figure 3.8 : Photographie des deux thermocouples disposés sur leur support	100
Figure 3.9 : Comparaison des températures expérimentales mesurées par thermocouples (<i>Schelb, 2001</i>).	101
Figure 3.10 : Schéma d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (<i>Biophy Research, 2009</i>).	103
Figure 3.11 : Exemple d'interférogramme (<i>Dalibart et Servant, 2006</i>).	104
Figure 3.12 : Spectre caractéristique de la source infrarouge en présence de la cellule gaz vide (<i>background</i> ou bruit de fond) et sans purge à l'azote sec.	105
Figure 3.13 : Spectre d'absorption IR du monoxyde d'azote entre 1780 cm^{-1} et 1960 cm^{-1}	107
Figure 3.14 : Spectre d'absorption IR du méthane entre 600 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}	107
Figure 3.15 : Spectre d'absorption IR du monoxyde de carbone entre 2000 cm^{-1} et 2250 cm^{-1} , avec sa bande d'absorption utilisée pour la quantification ($2040 \text{ cm}^{-1} - 2140 \text{ cm}^{-1}$)	108
Figure 3.16 : Spectre d'absorption IR d'un mélange $7\% \text{CO} - 7\% \text{CO}_2 - 86\% \text{N}_2$ entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} ..	108
Figure 3.17 : Spectre d'absorption IR de l'ammoniac entre 700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1}	109
Figure 3.18 : Spectre d'absorption IR du méthanol entre 960 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}	109
Figure 3.19 : Spectre d'absorption IR de l'éthanol entre 700 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} , avec sa bande d'absorption utilisée pour la quantification ($2800 \text{ cm}^{-1} - 3055 \text{ cm}^{-1}$)	109

Liste des figures

Figure 3.20 : Spectre d'absorption IR de l'éthylène entre 830 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}	110
Figure 3.21 : Spectre d'absorption IR de C_2H_6 entre 2700 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} , avec la bande d'absorption utilisée pour la mesure quantitative du C_2H_6 ($2833\text{ cm}^{-1} - 2900\text{ cm}^{-1}$).	110
Figure 3.22 : Exemple de spectre d'absorption IR d'un échantillon gazeux de fumées en mode RSNC par l'ammoniac avec utilisation d'éthanol comme additif. (Pression de la cellule : 100 Torr).	111
Figure 3.23 : Interférences entre NO et H_2O entre 1750 cm^{-1} et 1980 cm^{-1} , et visualisation de la bande d'absorption utilisée pour la mesure de NO ($1877,4\text{ cm}^{-1} - 1872,0\text{ cm}^{-1}$).	111
Figure 3.24 : Interférences spectrales entre CH_3OH et NH_3 entre 800 cm^{-1} et 1240 cm^{-1}	112
Figure 3.25 : Interférences spectrales entre NH_3 et CH_3OH entre 970 cm^{-1} et 1090 cm^{-1}	113
Figure 3.26 : Interférences spectrales entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 , et C_2H_4 entre 730 cm^{-1} et 1320 cm^{-1}	114
Figure 3.27 : Interférences spectrales entre C_2H_2 , CO_2 et NH_3 dans la zone spectrale $600\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$	114
Figure 3.28 : Évolution de la surface du pic de NO ($1877,4\text{ cm}^{-1} - 1872,0\text{ cm}^{-1}$) en fonction de sa concentration pour différentes pressions dans la cellule à gaz.	117
Figure 3.29 : Courbe de calibrage de NO pour les mesures IRTF.	118
Figure 3.30 : Exemple de mesures quantitatives du NO par la méthode OMNIC (<i>NO-S.pic</i>) et avec le logiciel QUANTPAD (<i>NO-Quant</i>).	118
Figure 3.31 : Maillage 3D utilisé pour la simulation numérique du réacteur - Représentation schématique du système d'injection des gaz (<i>en haut à gauche</i>).	120
Figure 3.32 : Comparaison des profils de vitesse obtenus avec les modèles de turbulence k- ϵ Standard, RNG et Réalisable. Nombre de mailles : 1800000. (a) Vitesse axiale ; (b) Vitesse radiale ; (c) Vitesse tangentielle ; (d) Amplitude de la vitesse.	124
Figure 3.33 : Profils radiaux expérimentaux et modélisés de la fraction molaire de CH_4 , obtenus à différentes hauteurs au dessus du brûleur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le Tableau 3.3	126
Figure 3.34 : Évolution de la distribution radiale de CH_4 dans le réacteur à partir de l'injecteur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le Tableau 3.3	127
Figure 3.35 : Profils modélisés des amplitudes de vitesse obtenus à différentes hauteurs dans le réacteur. Les conditions de calcul correspondent au cas n°3 dans le Tableau 3.3	127
Figure 3.36 : Profils axiaux de température de fumées mesurés dans le réacteur pour différentes valeurs de consigne	128

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 973 K : (a) temps de passage $\tau=2,8\text{ s}$; (b) $\tau=4,3\text{ s}$; (c) $\tau=5,8\text{ s}$; (d) $\tau=7,3\text{ s}$. $[\text{NO}]_0 = 1370\text{ ppm}$	136
Figure 4.2 : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 1073 K : (a) temps de passage $\tau=2,6\text{ s}$; (b) $\tau=3,9\text{ s}$; (c) $\tau=5,3\text{ s}$; (d) $\tau=6,6\text{ s}$. $[\text{NO}]_0 = 1370\text{ ppm}$	137

Liste des figures

- Figure 4.3** : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 1173 K : (a) temps de passage $\tau=2,4$ s ; (b) $\tau=3,7$ s ; (c) $\tau=5,0$ s ; (d) $\tau=6,2$ s. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm.139
- Figure 4.4** : Evolution de la concentration de NO dans les fumées à 1213 K. Le temps de passage (τ) est de 5,6 s et $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm.140
- Figure 4.5** : Influence de la concentration initiale en NO ($[\text{NO}]_0$) sur la performance du procédé de Recombustion. $T_f = 1123$ K ; $\Phi = 3,3$; $\tau = 6$ s.141
- Figure 4.6** : Suivi des émissions de CO, CO₂ et CH₄ lors de la mise en œuvre du procédé de Recombustion : (a) $T_f = 1073$ K ; (b) $T_f = 1213$ K ; Temps de passage moyen $\tau = 6$ s.143
- Figure 4.7** : Evolution de la quantité de NO dans les fumées dans le cas de la Recombustion (CH₄) et du procédé hybride (CH₄+NH₃) en fonction du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0$. $T_f = 1173$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; rapport $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$146
- Figure 4.8** : Structure du compilateur chimique CHEMKIN II.148
- Figure 4.9** : Procédure de modélisation du dispositif expérimental. Association des deux codes PREMIX et SENKIN.151
- Figure 4.10** : Evolutions expérimentales (symboles) et modélisées (lignes) de la concentration de NO en fonction du temps de passage moyen (τ) pour différentes richesses (Φ) : (a) $\Phi=1,7$; (b) $\Phi=2,5$; (c) $\Phi=3,3$; (d) $\Phi=4,2$; (e) $\Phi = 5,0$. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $T_f = 1173$ K.154
- Figure 4.11** : Evolutions expérimentales (symboles) et modélisées (lignes) de la concentration de NO en fonction de la richesse (Φ) pour différents temps de passage (τ) : (a) $\tau=2,4$ s ; (b) $\tau=3,7$ s ; (c) $\tau=5,0$ s ; (d) $\tau=6,2$ s. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $T_f = 1173$ K.155
- Figure 4.12** : Vitesses relatives des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 0,8$158
- Figure 4.13** : Vitesses relatives des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 1,7$161
- Figure 4.14** : Vitesses relatives des réactions prépondérantes pour la consommation et la formation de NO. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 3,3$163

CHAPITRE 5

- Figure 5.1** : Evolution de la concentration en NO dans les fumées en fonction du NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$) pour différents temps de passage (τ). $T_f = 1173$ K ; richesse $\Phi = 1,03$174
- Figure 5.2** : Zone de fonctionnement pour laquelle le procédé RSNC est efficace (zone B). $T_f = 1173$ K ; richesse de flamme $\Phi = 1,03$174
- Figure 5.3** : Evolution de la concentration de NO dans les fumées en fonction de la richesse de flamme (Φ) et pour différentes températures de fumées. $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $\tau = 2,5$ s ; NSR = 5177
- Figure 5.4** : Evolution de la concentration de NO en fonction de la quantité de O₂ injecté dans les fumées. $T_f = 1173$ K ; $\tau = 2,5$ s ; $\phi = 1,06$; NSR = 5.178

Liste des figures

- Figure 5.5** : Evolution de la concentration de NO résiduel dans les fumées en fonction du temps de passage (τ) pour différents rapports NSR ($[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0$). $T_f = 1173 \text{ K}$ et $\phi = 1,03$179
- Figure 5.6** : Evolution de la concentration de NO en fonction de la température des fumées (T_f) pour différents temps de passage (τ). NSR = 5 et richesse de flamme $\phi = 1,03$180
- Figure 5.7** : Influence de la concentration initiale en NO sur l'efficacité de réduction du NO par RSNC/ NH_3 . $T_f = 1123 \text{ K}$; $\tau = 2,5 \text{ s}$; NSR = 5, richesse de flamme $\phi = 1,06$181
- Figure 5.8** : Evaluation des fuites d'ammoniac en fonction de la température des fumées et du NSR lors de la mise en œuvre du procédé RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $\phi = 1,06$181
- Figure 5.9** : Evolution de la concentration de NO en fonction de la température des fumées pour différents NSR. $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$, richesse de flamme $\phi = 1,06$183

CHAPITRE 6

- Figure 6.1** : Influence de l'addition de méthane sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$189
- Figure 6.2** : Influence de l'addition d'éthane sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$190
- Figure 6.3** : Emissions de CO, C_2H_6 et C_2H_4 en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C_2H_6 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$ et $[\text{C}_2\text{H}_6]/[\text{NO}]_0 = 3$191
- Figure 6.4** : Influence de l'addition d'éthane sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$193
- Figure 6.5** : Emissions de CO et C_2H_4 en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C_2H_4 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$ et $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{NO}]_0 = 3$193
- Figure 6.6** : Influence de l'addition d'acétylène sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$195
- Figure 6.7** : Emissions de CO et C_2H_2 en fonction de la température des fumées lors de l'addition de C_2H_2 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{NO}]_0 = 3$195
- Figure 6.8** : Influence de l'addition de méthanol sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$196
- Figure 6.9** : Emissions de CO et CH_3OH en fonction de la température des fumées lors de l'addition de CH_3OH . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$197
- Figure 6.10** : Influence de l'addition de l'éthanol sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$198
- Figure 6.11** : Emissions de CO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en fonction de la température des fumées lors de l'addition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{NO}]_0 = 3$ 199
- Figure 6.12** : Influence de l'addition du monoxyde de carbone sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5 \text{ s}$; $[\text{NO}]_0 = 1370 \text{ ppm}$ et $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$201

Liste des figures

- Figure 6.13** : Emissions de CO en fonction de T_f lors de l'addition de monoxyde de carbone. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$ et $[\text{CO}]/[\text{NO}]_0 = 1$ et 2.202
- Figure 6.14** : Influence de l'addition du dihydrogène sur les performances de la RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$203
- Figure 6.15** : Comparaison expérience / modélisation pour la configuration optimale du mode RSNC. $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $\phi = 1,06$207
- Figure 6.16** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm.213
- Figure 6.17** : Principales voies réactionnelles impliquées dans le procédé RSNC classique. $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $T_f = 1123$ K.213
- Figure 6.18** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 / CO . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$215
- Figure 6.19** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CO comme additif au procédé RSNC/ NH_3 . $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$215
- Figure 6.20** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 / CH_4 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$216
- Figure 6.21** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CH_4 comme additif au procédé RSNC/ NH_3 . $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$217
- Figure 6.22** : Principales voies réactionnelles d'oxydation de CH_4 dans le procédé RSNC/ NH_3 / CH_4 . Mécanisme « AA2006 modifié ». $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$; $[\text{CH}_4]/[\text{NO}]_0 = 3$; $T_f = 1123$ K.218
- Figure 6.23** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 / C_2H_6 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$219
- Figure 6.24** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C_2H_6 comme additif au procédé RSNC/ NH_3 . $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$221
- Figure 6.25** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 / C_2H_4 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$223
- Figure 6.26** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C_2H_4 comme additif au procédé RSNC/ NH_3 . $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$223
- Figure 6.27** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/ NH_3 / C_2H_2 . $\tau = 2,5$ s ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$226
- Figure 6.28** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C_2H_2 comme additif au procédé RSNC/ NH_3 . $T_f = 1098$ K ; $[\text{NO}]_0 = 1370$ ppm ; $[\text{NH}_3]/[\text{NO}]_0 = 5$226

Liste des figures

- Figure 6.29** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température de fumées en mode RSNC/NH₃/CH₃OH $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.228
- Figure 6.30** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant CH₃OH comme additif au procédé RSNC/NH₃. T_f = 1098 K ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.228
- Figure 6.31** : Principales voies réactionnelles d'oxydation de CH₃OH dans le procédé RSNC/NH₃/CH₃OH. Mécanisme « AA2006 modifié ». T_f = 1098 K ; $\tau = 2,5$ s ; [NH₃]/[NO]₀ = 5 ; [CH₃OH]/[NO]₀ = 3.229
- Figure 6.32** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température de fumées en mode RSNC/NH₃/C₂H₅OH. $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.231
- Figure 6.33** : Prédiction de la fraction molaire du radical OH dans les fumées en fonction du temps de passage en utilisant C₂H₅OH comme additif au procédé RSNC/NH₃. T_f = 1098 K ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.232
- Figure 6.34** : Principales voies réactionnelles d'oxydation de C₂H₅OH dans le procédé RSNC/NH₃/C₂H₅OH. Mécanisme « AA2006 modifié ». T_f = 1098 K ; $\tau = 2,5$ s ; [NH₃]/[NO]₀ = 5 ; [C₂H₅OH]/[NO]₀ = 3.233
- Figure 6.35** : Comparaison des profils expérimentaux (symboles) et modélisés (traits) de la fraction molaire de NO en fonction de la température des fumées en mode RSNC/NH₃/H₂. $\tau = 2,5$ s ; [NO]₀ = 1370 ppm ; [NH₃]/[NO]₀ = 5.235

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : Caractéristiques des émissions d'oxydes d'azote en France métropolitaine (CITEPA, 2009a). 5

Tableau 1.2 : Valeurs Limites d'Émissions des NO_x pour les chaudières existantes et nouvelles installations d'une puissance thermique (Pt) maximale < 20 MW. (Unité en mg/Nm³ sur gaz sec à 3% d'O₂ (com. liquides et gazeux), 6% d'O₂ (com. Solides), ou 11% O₂ (biomasse)) (CITEPA, 2009a). 8

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Synthèse des études paramétriques récentes du procédé de Recombustion des oxydes d'azote ... 40

Tableau 2.2 : Synthèse des études paramétriques portant sur le procédé *Thermal DeNO_x* (Javed et col., 2007) 54

Tableau 2.3 : Synthèse des études les plus récentes portant sur le procédé *Thermal DeNO_x* 55

Tableau 2.4 : Bilan des études paramétriques les plus récentes sur le procédé *NO_xOUT* 72

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Zones spectrales utilisées pour l'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF des espèces chimiques115

Tableau 3.2 : Principaux paramètres d'analyse par Spectroscopie d'Absorption IRTF117

Tableau 3.3 : Conditions d'entrée des gaz au brûleur et à l'injecteur121

Tableau 3.4 : Critères de convergence utilisés lors de la modélisation de l'écoulement non réactifs dans le réacteur125

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales de l'étude du procédé de Recombustion133

Tableau 4.2 : Temps de passage moyens (τ) exprimés en secondes pour chacun des accès disponibles sur le réacteur en fonction de la température de fumées (T_f).135

Tableau 4.3-a : Bilan des performances (en %) du procédé de réduction de NO par Recombustion avec le méthane à 973 K, 1073 K et 1173 K144

Tableau 4.3-b : Bilan des performances (en %) du procédé de réduction de NO par Recombustion avec le méthane à 1123 K144

Tableau 4.4 : Evolutions expérimentale et modélisée du taux de réduction de NO en fonction de la richesse (Φ) pour une température de 1073 K et un temps de passage de 6,6 s.156

Liste des tableaux

Tableau 4.5 : Evolutions expérimentale et modélisée du taux de réduction de NO en fonction de la richesse (Φ) pour une température de 1213 K et un temps de passage de 5,6 s.	157
Tableau 4.6: Contributions des réactions prépondérantes pour la consommation (CC) et la formation (CP) de NO à $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s et $\Phi = 0,8$	158
Tableau 4.7: Contributions des réactions prépondérantes à la consommation (CC) et à la formation (CP) de NO à $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s et $\Phi = 1,7$	161
Tableau 4.8: Contributions des réactions prépondérantes pour la consommation (CC) et la formation (CP) de NO à $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s et $\Phi = 3,3$	163
Tableau 4.9 : Evolution de la somme des vitesses de formation et de consommation de NO en fonction de la richesse ; mécanisme de Glarborg ; $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s ; $\Phi = 0,8 / 1,7 / 3,3$	164
Tableau 4.10 : Evolution des fractions molaires de NO et de HCN en fonction de la richesse Φ calculées par le mécanisme de Glarborg (Glarborg et col., 1998). $T_f = 1173$ K, $\tau = 6,2$ s.	165

CHAPITRE 5

Tableau 5.1 : Valeurs des paramètres expérimentaux pour l'étude du procédé RSNC/NH ₃	171
Tableau 5.2 : Temps de passage moyens (τ) exprimés en secondes pour chacun des accès disponibles sur le réacteur en fonction de la température de fumées (T_f)..	172

CHAPITRE 6

Tableau 6.1 : Configuration expérimentale mise en œuvre pour l'étude des effets d'additifs sur l'efficacité du procédé RSNC/NH ₃	188
Tableau 6.2 : Influence des additifs sur les émissions de NH ₃ résiduel en fonction de la température des fumées. $\tau = 2,5$ s ; [NH ₃]/[NO] ₀ = 5, [Additif]/[NO] ₀ = 3 (Additif : CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CH ₃ OH et C ₂ H ₅ OH); [CO]/[NO] ₀ = 2; [H ₂]/[NO] ₀ = 2.	205
Tableau 6.3 : Sous-mécanisme d'éthanol développé par <i>Alzueta et Hernandez (2002)</i>	210
Tableau 6.4 : Bilan des modifications apportées aux paramètres cinétiques du mécanisme AA2006 (<i>Coda Zabetta et Hupa, 2008</i>). Les paramètres cinétiques sur fond gris correspondent à celles utilisées dans le mécanisme « AA2006-modifié ».	211
Tableau 6.5 : Contribution relative des principales réactions de consommation de OH en fonction des quantités d'éthanol injecté. $T_f = 1098$ K ; $\tau = 2,5$ s ; [NH ₃]/[NO] ₀ = 5.	234

TECHNOLOGIES DE RECOMBUSTION AVANCEE DES OXYDES D'AZOTE: ETUDES EXPERIMENTALE ET CINETIQUE SUR PILOTE SEMI-INDUSTRIEL

Les oxydes d'azote (NO_x) sont responsables de la plupart des problèmes liés à l'environnement tels que le processus de formation de l'ozone troposphérique et le phénomène des pluies acides. Parmi les procédés de dénitrification mis en place par les industriels, les technologies de Recombustion et de Réduction Sélective Non Catalytique (RSNC), qui utilisent respectivement des hydrocarbures et des composés azotés (*l'ammoniac, l'urée, ou l'acide cyanurique*) comme agents réducteurs, présentent des avantages très attractifs. Ces techniques sont performantes, relativement simples à mettre en œuvre, et ne nécessitent qu'un faible coût d'investissement.

L'objectif de ce travail consiste à étudier les influences des principaux paramètres de fonctionnement d'une installation sur la performance de réduction de NO des procédés de Recombustion et de RSNC en utilisant respectivement le méthane (CH_4) et l'ammoniac (NH_3) comme agent réducteur. Les études paramétriques de réduction de NO ont été réalisées sur un réacteur de type piston à l'échelle du laboratoire. Les effluents gazeux sont analysés par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les principaux paramètres de fonctionnement tels que la température des fumées, le temps de passage, la concentration initiale en NO dans les fumées et la quantité d'agent réducteur injecté ont été analysés.

Le procédé de Recombustion par le méthane est une approche très efficace. Dans nos conditions expérimentales un taux de réduction maximal de NO proche de 90% a été obtenu. La performance du procédé est étroitement liée à la valeur des principaux paramètres de fonctionnement utilisés. Selon les conditions expérimentales, une compétition entre deux processus chimiques peut se produire : la réduction de NO par Recombustion et la formation de NO via le mécanisme du NO-précoce. Les résultats expérimentaux obtenus ont été comparés à ceux issus de la modélisation par le code de calcul SENKIN-CHEMKIN II en utilisant quatre mécanismes de référence : **GDF-Kin@3.0_NCN** (*El Bakali et col., 2006*), **Glarborg** (*Glarborg et col., 1998*), **GRI3.0** (*Smith et col., 1999*) et **Konnov** (*Konnov et col., 2005*).

En utilisant l'ammoniac NH_3 comme agent réducteur, un taux de réduction proche de 80% a été obtenu dans nos conditions optimales pour le procédé RSNC. L'étude de l'influence des paramètres de fonctionnement a montré que sous certaines conditions opératoires, une compétition entre le processus de formation de NO par l'oxydation de NH_3 et la réduction de NO par RSNC pouvait se produire. Plusieurs composés chimiques tels que CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO et H_2 ont été évalués comme additifs au procédé RSNC. L'utilisation de ces additifs conduit à un décalage de l'ordre de 100 K de la fenêtre optimale de température pour le procédé de réduction. D'autre part, l'addition de ces composés permet également d'améliorer très sensiblement le taux de réduction de NO pour les températures de fumées les plus basses. Le mécanisme cinétique détaillé de *Coda Zabetta et Hupa (2008)* a été modifié et optimisé par rapport à nos conditions expérimentales. Il permet de prédire correctement l'effet des additifs étudiés sur la performance du procédé RSNC. Une analyse cinétique permet également d'expliquer l'effet de ces additifs sur la réduction de NO par l'ammoniac.

Mots-clés : Recombustion Avancée, Recombustion, Réduction Sélective Non-Catalytique (RSNC), Oxydes d'azote (NO_x), Additifs, Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Modélisation cinétique