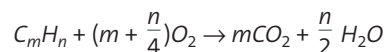


# Oxydation thermique et catalytique

## 1. PRINCIPE

L'oxydation thermique, souvent improprement appelée incinération, consiste à porter les effluents gazeux à une température suffisamment élevée pour que la réaction d'oxydation par l'oxygène de l'air se produise.



Les composés organiques sont donc oxydés en composés inorganiques.

Les composés formés seront du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O), ainsi que d'éventuels produits d'oxydation en fonction des molécules de départ : oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), acide chlorhydrique (HCl), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Ces polluants secondaires seront à prendre en considération.

La vitesse d'oxydation d'un composé est fonction de la concentration de ce composé, de la concentration en oxygène et de la température de réaction. Elle dépend également de l'énergie d'activation nécessaire.

Pour que l'oxydation se produise, il faut que la vitesse soit suffisamment élevée.

Pour cela, il existe plusieurs solutions : soit augmenter la température ou la quantité d'oxygène, ou bien la teneur en polluant, soit diminuer l'énergie d'activation.

### 1.1 La température

La température doit être suffisamment élevée pour permettre la réaction d'oxydation. Elle doit donc être supérieure au point d'auto-inflammation des espèces à oxyder. Des températures supérieures à 750 °C sont classiques pour une oxydation thermique.

### 1.2 L'énergie d'activation

Un catalyseur peut être utilisé pour diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la réaction. Dans ce cas, la température d'oxydation est abaissée entre 200 et 450 °C.

### 1.3 La teneur en oxygène

La teneur en oxygène doit être suffisante en tout point de la chambre de combustion pour que la réaction se produise. Le mélange polluants/oxygène doit donc être le plus homogène possible. C'est la turbulence du mélange qui assure cette répartition.

### 1.4 La concentration en polluants

Si la concentration en polluants est suffisamment élevée, après un apport « d'amorçage » en gaz naturel, la réaction s'auto-entretient grâce à l'énergie dégagée par la réaction d'oxydation. L'installation est dite en autothermie. Pour rester dans les limites de sécurité, la concentration maximale admissible est de l'ordre de 25 % de la LIE (limite inférieure d'explosivité). Si la concentration est trop faible pour assurer l'autothermie, la compensation est assurée par l'ajout de gaz naturel grâce à un brûleur dans la chambre de combustion. Par ailleurs, tous les composés ne fournissent pas la même quantité d'énergie en s'oxydant. Ils se caractérisent par leur pouvoir calorifique inférieur (PCI, en kWh.kg<sup>-1</sup>) qui influe sur le bilan énergétique de l'opération.

Nature du polluant	PCI (kWh.kg <sup>-1</sup> )
Hexane	12,31
Cyclohexane	12,03
Toluène	11,37
MEK	8,67
Acétone	7,89
Acétate d'isopropyle	7,23
Acétate d'éthyle	6,13
Méthanol	5,23

## 1.5 Le temps de séjour

Pour que l'efficacité d'un traitement soit optimale, il faut respecter un certain temps de séjour des polluants à la température requise. Ce temps est généralement de l'ordre de 0,6 à 2 secondes. Pour l'oxydation catalytique, il faut prendre en compte la vitesse spatiale (rapport débit d'air/volume de catalyseur). Elle varie de 10 000 à 50 000 h<sup>-1</sup>.

Les trois conditions à respecter pour obtenir une réaction optimale (température, turbulence, temps de séjour) sont connues sous le terme de « règle des 3 T ».

## 2. TECHNIQUES D'OXYDATION

Au niveau technologie, les systèmes d'oxydation thermique suivent généralement le même schéma fonctionnel :

- une chambre de combustion munie d'un brûleur alimenté par du gaz naturel,
- un échangeur primaire, préchauffant les effluents en utilisant l'énergie contenue dans l'air sortant de la chambre de combustion,
- éventuellement un échangeur secondaire permettant de récupérer de l'énergie à la sortie de l'installation (production d'eau chaude, de vapeur ou de fluide thermique).

L'oxydation peut être simplement thermique ou encore catalytique. Deux catégories se distinguent par leur mode de récupération d'énergie :

- l'oxydation récupérative,
- l'oxydation régénérative.

### 2.1 Les caractéristiques des catalyseurs

Le catalyseur est constitué d'une espèce active et d'un support inorganique, par exemple l'alumine, sur lequel est déposé l'espèce active. Il existe deux grands types de catalyseurs, les catalyseurs à base de métaux précieux (platine, palladium, rhodium) ou d'oxydes métalliques : oxydes à base de chrome (Cr), de fer (Fe), de molybdène (Mo), tungstène (W), manganèse (Mn), cobalt (Co), cuivre (Cu) ou nickel (Ni).

Les catalyseurs peuvent se présenter sous différentes formes : billes, pastilles, granulés ou extrudé. Des structures de type nid d'abeilles monolithique existent également.

Le catalyseur peut subir une désactivation par interférence avec certains composés chimiques (empoisonnement), par un masquage des sites actifs, par une perte de matière par attrition ou par des effets thermiques.

Propriétés du catalyseur	Faible	Fort
Activité		
Sélectivité		
Pertes de charge		
Stabilité mécanique		
Stabilité thermique		
Durée de vie		
Coût		

La durée de vie des catalyseurs sera donc fonction de la composition de l'effluent à traiter. Pour remédier au vieillissement du catalyseur et à la baisse du rendement d'épuration, il est possible de le régénérer. Trois méthodes existent : le traitement chimique, physique (soufflage d'air sous pression) ou thermique.

### 2.2 La récupération d'énergie

La récupération d'énergie peut se situer à deux niveaux. La première récupération se fait lors du préchauffage de l'effluent à traiter et permet de définir un rendement thermique de l'échangeur primaire (quantité de chaleur nécessaire pour épurer l'effluent pollué rapportée à la quantité totale apportée).

À cette première récupération s'ajoute la possibilité d'une récupération secondaire. Les principales voies de valorisation énergétique sont :

- la production de vapeur ou d'eau chaude,
- la production d'air chaud,
- le chauffage de fluide thermique.

Cette récupération secondaire se fait au profit du procédé de fabrication (fours, étuves, sécheurs) ou du chauffage des locaux.

## 3. INSTALLATIONS

Les procédés d'oxydation doivent satisfaire deux critères pour être applicables. Le premier est lié au dimensionnement du procédé. La technique utilisée doit en effet permettre d'éliminer les polluants organiques tout en respectant certaines teneurs résiduelles en produits d'oxydation incomplète (oxyde de carbone et oxydes d'azote). Le second critère à prendre en considération est le coût énergétique d'exploitation de l'installation.

Différents types d'oxydeurs ont été développés pour répondre à ces contraintes.

Désactivation du catalyseur	Causes	Solutions
<b>Empoisonnement</b>	Présence d'halogènes, de phosphore, de silicones, de métaux (zinc, fer, plomb, étain, nickel, vanadium...)	Développement de nouveaux catalyseurs résistants au chlore, fluor, brome, phosphore et silicones
<b>Masquage des sites</b>	Accumulation de poussières inorganiques ou non combustibles (oxydes métalliques, produits de corrosion ou de carbonisation)	Prétraitement, maintenance, surdimensionnement du lit catalytique
<b>Attrition</b>	Frottements entre les grains de catalyseur	Structure monolithique
<b>Effets thermiques</b>	Formation d'agglomérats	Alarme de température

### 3.1 L'oxydation thermique récupérative

Le procédé consiste à porter les effluents, par chauffage direct grâce à un brûleur, à une température supérieure à 750 °C. À cette température, une grande part des composés organique est détruite par auto-combustion. Dans cette configuration, les gaz à traiter sont préchauffés au sein d'un échangeur primaire par les gaz traités. Cet échangeur a une efficacité limitée de 60 à 70% pour éviter que l'auto-inflammation des polluants ne se produise avant le foyer. De ce fait, la température des effluents à la sortie de cet échangeur est encore relativement élevée et peut atteindre 350 à 500 °C. Un échangeur secondaire peut donc être prévu afin de récupérer une partie de l'énergie de ces gaz par l'intermédiaire d'un fluide auxiliaire (huile, vapeur...).

### 3.2 L'oxydation thermique régénérative

De même que pour l'oxydation thermique récupérative, la température d'oxydation est supérieure à 750 °C. La différence se situe au niveau du système de récupération de chaleur. Cet épurateur est constitué de plusieurs lits destinés au préchauffage des effluents par échange thermique sur garnissage de céramique et d'une chambre de combustion équipée d'un brûleur. L'air pollué arrive dans le premier lit (chaud) et s'échauffe aux alentours de 770 °C. Dans la chambre de combustion, le brûleur fournit l'appoint thermique si nécessaire. L'air épuré est ensuite évacué au travers du deuxième lit (froid). Un échange de chaleur du gaz chaud vers la céramique a alors lieu. Le fonctionnement de l'épurateur peut se faire en continu par l'utilisation cyclique des lits. Des systèmes de deux à sept lits existent en fonction du volume d'air à traiter. L'échange primaire ainsi réalisé a une efficacité supérieure à 95% et la température des effluents en sortie est donc faible (30 à 40 °C de plus que la température d'entrée). Il sera donc difficile d'envisager une récupération secondaire.

### 3.3 L'oxydation catalytique récupérative

Le principe est le même que pour l'oxydation thermique récupérative mais l'ajout d'un catalyseur au niveau de la chambre de combustion permet d'opérer à une température plus faible, de l'ordre de 200 à 500 °C. Le système nécessite donc moins d'apport énergétique sous forme de gaz et est autotherme à de plus faibles concentrations. Ce type d'installation demande un investissement plus important au départ, mais a des frais de fonctionnement moins élevés car la consommation de gaz est moindre.

### 3.4 L'oxydation catalytique régénérative

Le principe est le même que pour l'oxydation thermique régénérative mais l'addition d'un catalyseur permet au système d'être autotherme avec de très faibles concentrations de polluants.

## 4. APPLICATIONS

### 4.1 Avantages et inconvénients

Les divers types d'oxydation permettent généralement de respecter les exigences réglementaires environnementales concernant les concentrations rejetées. Par contre, les fumées contiennent de nouveaux polluants comme, par exemple, le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. Lorsque la température augmente, la concentration en monoxyde de carbone diminue alors que la concentration en oxydes d'azote augmente. Le choix de la température de combustion est donc un compromis entre la destruction du CO, la formation des NO<sub>x</sub>, l'efficacité de la dégradation des polluants et la dépense énergétique. Comparativement aux installations d'oxydation thermique récupérative, les installations régénératives présentent des niveaux d'émission de CO et de NO<sub>x</sub> plus faibles. De plus, l'oxydation catalytique émet moins d'oxydes d'azote que l'oxydation thermique.

Par ailleurs, la présence de certains composés dans les effluents à traiter peut être problématique. Par exemple, l'oxydation de composés halogénés forme des produits corrosifs (acides) ou toxiques (dioxines) qui nécessitent l'utilisation de matériaux spécifiques ou un traitement des fumées supplémentaire. De même, la présence de particules de silice ou de silicone augmente le risque de bouchage des échangeurs.

Dans le cas des réacteurs catalytiques, il faut prendre en compte la sensibilité des catalyseurs par rapport à certains poisons.

Pour l'oxydation thermique régénérative, les points sensibles du système sont l'étanchéité des vannes et le bon fonctionnement des purges.

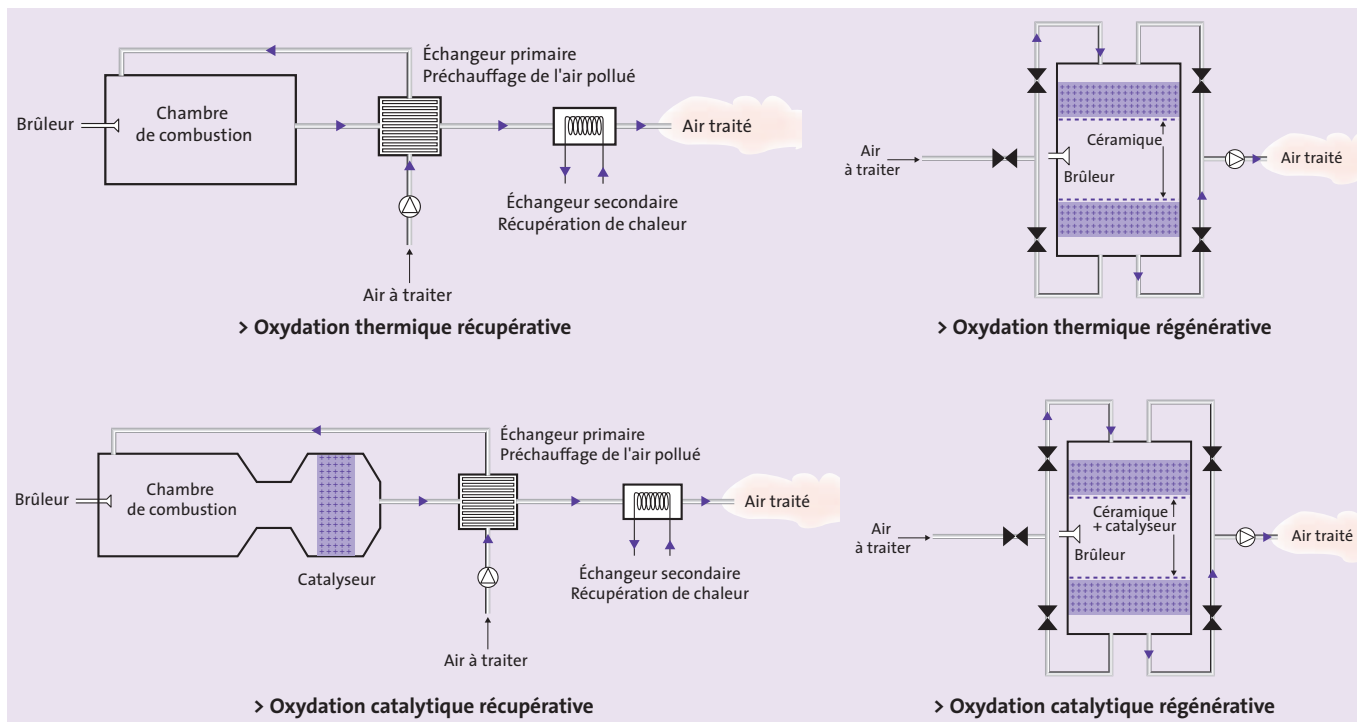
En cas de fortes variations dans les émissions, les systèmes récupératifs pourront convenir car ils ont une faible inertie thermique et atteignent donc rapidement leur température de fonctionnement. Des systèmes régénératifs, avec une forte inertie thermique, seront plus adaptés pour des fonctionnements en continu.

### 4.2 Domaine

Pour les systèmes récupératifs, les débits traités seront souvent inférieurs à 30 000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> avec des concentrations comprises entre 5 et 12 g.Nm<sup>-3</sup>. Les systèmes régénératifs sont utilisables sur une plus grande gamme de débits, de 1 000 à 300 000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, pour des concentrations de 1 à 8 g.Nm<sup>-3</sup>.

Les installations catalytiques travaillent entre 1 000 et 70 000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> sur une gamme de concentrations plus large, notamment vers les basses concentrations (de 0 à 12 g.Nm<sup>-3</sup>).

	Thermique récupératif	Thermique régénératif (3 lits)	Catalytique récupératif	Catalytique régénératif
Température d'oxydation	> 750 °C	> 750 °C	200 à 500 °C	300 à 500 °C
Gamme de débits	< 30 000 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	1 000 à 300 000 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	1 000 à 30 000 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	< 70 000 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Gamme de concentrations	5 à 12 g.Nm <sup>-3</sup>	1 à 8 g.Nm <sup>-3</sup>	1 à 12 g.Nm <sup>-3</sup>	0 à 5 g.Nm <sup>-3</sup>
Seuil d'autothermie	6 à 8 g.Nm <sup>-3</sup>	2 à 3 g.Nm <sup>-3</sup>	2 à 4 g.Nm <sup>-3</sup>	1 g.Nm <sup>-3</sup>
Possibilité de récupération secondaire d'énergie	++++	++	++	+



### 4.3 Exemples

L'oxydation thermique récupérative est la technique la plus utilisée. Elle est appliquée dans de nombreux secteurs comme la fabrication d'emballages souples ou métalliques, la parachimie, le prélaquage ou encore l'imprimerie offset.

L'oxydation thermique régénérative est une technique plus récente en France. Ses domaines d'application sont les mêmes que l'oxydation thermique récupérative.

Les techniques catalytiques sont moins représentées en France ; des applications existent pour la fabrication de matériels électrochimiques et de produits minéraux non métalliques.

## 5. RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

L'oxydation thermique représente 80% des installations de traitement des effluents gazeux actuellement en fonctionnement. Si elle permet une très bonne efficacité de destruction (plus de 99%), elle entraîne des coûts d'exploitation assez élevés. Les enjeux de la recherche se situent essentiellement dans la réduction

des coûts d'investissement et d'exploitation et dans l'amélioration de la fiabilité, de la facilité de maintenance et de la durée de vie.

### 5.1 Oxydation thermique

Pour les systèmes récupératifs, les recherches portent sur le choix des matériaux, l'amélioration des performances énergétiques et l'optimisation du trajet de l'air. Des travaux plus fondamentaux sur les phénomènes de dégradation des COV (composés organiques volatils) sont menés pour garantir le respect des valeurs de rejet tout en réduisant la consommation d'énergie.

### 5.2 Oxydation catalytique

Pour l'oxydation catalytique, les travaux portent sur la mise au point de nouveaux catalyseurs moins sensibles à l'empoisonnement et permettant de travailler à plus basse température. D'autres axes de recherche concernent la caractérisation des mécanismes de réaction ou l'utilisation de la photocatalyse.

#### POUR EN SAVOIR PLUS

##### > Fournisseurs d'installation

Air Industrie Systèmes (Courbevoie)  
Babcock Wanson (Chevilly-La-Rue)  
BEFS PROKEM (Mulhouse)  
Dürr (Chavenay)  
LURGI (St-Cloud)

##### > Laboratoires de recherche

IRMA (Ploemeur), LACE (Lyon), IFP (Rueil-Malmaison)

#### BIBLIOGRAPHIE

- La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie. Collection *Connaître pour agir*, ADEME, 1997.
- N. Soltys – Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. *Les Techniques de l'ingénieur*, J 3928, 1998.
- P. Le Cloirec – COV (composés organiques volatils). *Les Techniques de l'ingénieur*, G 1835, 2004.
- S. Vigneron, E. Caverne, O. Schwebel – Les composés organiques volatils dans l'environnement. Chapitre 11. Éditions Lavoisier Tec & Doc, 1998.

Auteur : Stéphanie Marsteau, Département Ingénierie des Procédés  
Mise en pages : Nicole Pellieux