



**HAL**  
open science

## Élimination par oxydation catalytique des COV issus de fosses de stockage de déchets industriels

Olivier Duclaux, Jean-Louis Gass, Daniel Bianchi, Jacques Thauront

► **To cite this version:**

Olivier Duclaux, Jean-Louis Gass, Daniel Bianchi, Jacques Thauront. Élimination par oxydation catalytique des COV issus de fosses de stockage de déchets industriels : Choix du catalyseur et essais pilotes. Environnement, Ingénierie & Développement, 1998, N°9 - 1er Trimestre 1998, pp.27-32. 10.4267/dechets-sciences-techniques.844 . hal-03182433

**HAL Id: hal-03182433**

**<https://hal.science/hal-03182433>**

Submitted on 26 Mar 2021

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# ÉLIMINATION PAR OXYDATION CATALYTIQUE DES COV ISSUS DE FOSSES DE STOCKAGE DE DÉCHETS INDUSTRIELS CHOIX DU CATALYSEUR ET ESSAIS PILOTES

Olivier Duclaux\*, Jean-Louis Gass\*, Daniel Bianchi\* et Jacques Thauront\*\*

\* Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (Lace), \*\* Tredi

**Le traitement par oxydation catalytique d'un mélange complexe de COV, contenu dans l'air de ventilation de fosses de stockage de déchets industriels est présenté. L'analyse initiale de l'effluent conduit à la réalisation de mélanges gazeux modèles qui permettent de sélectionner, au laboratoire, un catalyseur adapté. Ce catalyseur est ensuite utilisé pour des essais sur site avec un pilote.**

**The catalytic oxidation of a complex VOC mixture: air coming from waste chemicals kept in storage before incineration is described from the selection of the catalyst, made at the laboratory scale using a VOC model mixture to the test reaction performed in the plant using a pilot reactor.**

## INTRODUCTION

Les composés organiques volatils pouvant être définis<sup>[1]</sup> comme étant ceux ayant une tension de vapeur supérieure à 13 Pa<sup>[2]</sup> exercent des effets néfastes sur l'homme et l'environnement depuis la simple nuisance olfactive<sup>[3]</sup> jusqu'à une toxicité intrinsèque<sup>[4]</sup>. La réactivité chimique des COV les implique également dans les processus de pollution atmosphérique (effet de serre, smog,) et tout particulièrement dans la formation d'ozone troposphérique<sup>[1,5]</sup>. Ceci a conduit à l'établissement de normes de rejets suivant un arrêté ministériel du 1<sup>er</sup> mars 1993 abrogé puis rétabli récemment. Les COV sont classés en trois catégories. Le premier groupe est formé par les solvants classiques (acétone, pentane...): la limite fixée est de 150 mg/Nm<sup>3</sup>. Le deuxième groupe rassemble des COV particulièrement irritants et odorants (acétaldéhyde, chloroforme...) ou présentant une forte activité photochimique: la limite est de 20 mg/Nm<sup>3</sup>. Le dernier groupe est constitué d'une vingtaine de composés fortement toxiques ou cancérogènes: la norme est fixée en quantité émise par heure (pour le benzène: 25 g/h). La présente étude porte sur le traitement des COV émis par une fosse de stockage de déchets industriels avant incinération. Comme il le sera montré par la suite, cet effluent se caractérise par une fluctuation qualitative et quantitative de sa composition en raison des arrivages de déchets et de leurs mani-

pulations pour incinération. Plus de 50 COV peuvent être présents simultanément et la teneur globale peut fluctuer rapidement de 50 mg/Nm<sup>3</sup> à 4 g/Nm<sup>3</sup>. Compte tenu de ces observations, nous avons sélectionné, parmi les méthodes possibles d'élimination des COV<sup>[1,6]</sup>, l'oxydation catalytique totale qui peut être considérée comme une méthode d'abattement non sélective particulièrement bien adaptée au traitement de mélanges complexes de COV. L'objectif fixé est de traiter les COV présents à la plus basse température possible, sur une durée significative et à l'échelle d'un pilote traitant un débit 300 Nm<sup>3</sup>/h, pour obtenir un rejet respectant la norme la plus sévère de 20 mg/Nm<sup>3</sup>. Ceci a été réalisé en sélectionnant un catalyseur à partir d'essais en laboratoire sur des mélanges modèles de COV puis en étudiant la conversion de l'effluent réel avec le pilote.

## MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Dans une première étape, les COV présents dans l'effluent réel ont été analysés qualitativement et quantitativement pour les plus abondants. Ceci a conduit à l'élaboration d'un mélange modèle de COV qui a servi à sélectionner un catalyseur. Cette sélection a été réalisée en comparant les activités de deux types de catalyseurs, l'un à base d'oxydes métalliques, l'autre à base de métaux précieux. Le catalyseur sélectionné a été utilisé sur site pendant une période de 3,5 mois.

### Détermination et réalisation d'un mélange modèle de COV

Des prélèvements sur site ont été réalisés d'une part dans des ampoules de verre (300 cm<sup>3</sup>) parcourues par un débit de l'effluent à traiter, d'autre part dans un piège cryogénique en inox (200 cm<sup>3</sup>) parcouru par un débit gazeux contrôlé et refroidi à -100 °C. Sur ce dernier dispositif, un premier piège à une température de 0 °C permet d'éliminer la majorité de la vapeur d'eau contenue dans l'effluent ce qui évite l'obstruction du piège à -100°C. Les COV présents dans les différents prélèvements sont dénombrés puis identifiés au moyen d'un spectromètre de masse couplé à un chromatographe (Fison MS 800) équipé d'une colonne capil-

**Tableau 1 : Principaux COV identifiés dans un prélèvement sur site**

Composé	% de surface totale	Composé	% de surface totale
Éthanol	6,8	Acide acétique	2,1
Acétone	2,8	n-Heptane	0,7
Diméthylbutane	4,9	Méthylisobutyl-cétone	5,3
Méthylpentane	3,8	Toluène	36,1
n-Hexane	6,2	Ethylbenzène	2
Méthylcyclopentane	0,9	Paraxylène	3,4
Butanone	8,6	Orthoxylène	0,5
Acétate d'éthyle	10,8	Métaxylène	0,8
Chloroforme	0,7	Undécane	1,7
Benzène	0,8	Dodécane	0,9

laire apolaire (méthylsilicone) de 30 m. L'analyse chromatographique après piégeage révèle la présence possible de plus de 50 composés. Le tableau 1 donne la liste des constituants identifiés et ayant une aire du pic chromatographique proche ou supérieure à 1 % de la somme des aires.

Les concentrations des principaux constituants (en fonction des aires) identifiés ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse (G.C 14 A, Shimadzu, équipé d'un détecteur FID) après analyse de mélanges gazeux étalons. Le tableau 2 donne, pour un prélèvement, les teneurs en ppm et en mg/Nm<sup>3</sup> des principaux COV. Ces analyses ont permis de faire apparaître différentes familles chimiques majeures : les alcools, les cétones, les esters et les composés aromatiques. Des alcanes et des hydrocarbures halogénés sont également détectés en plus faibles concentrations. Les données du tableau 2 sont représentatives d'un effluent moyen mais ponctuellement il est possible que les concentrations de composés tel que l'hexane soient notablement supérieures à la valeur citée. Il doit être également souligné que des COV présents à l'état de traces et non quantifiés peuvent avoir un effet important comme poison des catalyseurs. Compte tenu des concentrations déterminées sur site, 4 COV ont été retenus pour composer un premier mélange modèle, MI, représentatif de l'effluent : le toluène (100 ppm), le benzène (115 ppm), l'éthanol (95 ppm), la

**Tableau 2 : Concentration en ppm et mg/Nm<sup>3</sup> des principaux COV de l'effluent**

Composé	Concentration en ppm	Concentration en mg/Nm <sup>3</sup>
Éthanol	100	205
Acétone	20	51
Hexane	20	77
Butanone	60	192
Acétate d'éthyle	65	255
Méthylisobutylcétone	7	31
Toluène	50	205
Ethylbenzène	4	18
Xylène	6	28
<b>Total</b>	<b>335</b>	<b>1070</b>

méthyléthylcétone (75 ppm) et l'acétate d'éthyle (75 ppm). Le benzène présent dans l'effluent réel en faibles concentrations a été ajouté car il est utilisé dans la littérature comme COV modèle<sup>[7,8]</sup>. Ce mélange MI, qui est utilisé pour la sélection d'un catalyseur, est réalisé par injection, avec une pompe péristaltique, des différents constituants liquides dans un débit d'air (humidité ambiante) porté à 80 °C. Les teneurs exactes sont déterminées par CPG.

### Préparations et choix des catalyseurs

Pour l'oxydation des COV, deux types de catalyseurs peuvent être retenus : les oxydes métalliques et les métaux nobles<sup>[9]</sup>. Dans la présente étude, compte tenu de l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de COV<sup>[9]</sup>, nous avons retenu comme oxydes métalliques ceux de cuivre, nickel, cobalt et vanadium et comme métal noble le platine.

Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques ont été préparés à l'état supporté par imprégnation de deux supports : une alumine gamma (Alfa) de 100 m<sup>2</sup>/g et un oxyde de titane (Aldrich) de 15 m<sup>2</sup>/g, par des solutions aqueuses de sels métalliques (nitrate pour Cu, Ni et Co et NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> pour le vanadium). Les catalyseurs à base d'oxydes étudiés : NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuOx/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> sont à 5 % en poids de l'élément métallique. Les catalyseurs à base de Pt sont préparés par imprégnation des supports (alumine gamma et oxydes mixtes précédemment cités) avec de l'acide chloroplatinique : 0,7 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,8 % Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0,7 % Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Les teneurs en platine ont été déterminées par ICP (Inductively Coupled Plasma) après mise en solution des catalyseurs par attaque acide. Après imprégnation, les solides sont séchés à 80 °C puis calcinés sous air lors d'une montée linéaire en température (3 °C/min) jusqu'à 450 °C (8 heures). Les catalyseurs contenant du platine sont réduits sous hydrogène à 500 °C (2 heures) puis traités sous air à 450 °C. Après broyage, les catalyseurs préparés ont une surface spécifique analogue aux supports.

Un catalyseur commercial, référencé COM-1, à base de platine a été également utilisé. Ce catalyseur est constitué d'un washcoat (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) imprégné de platine et déposé sur un monolithe de céramique (cordiérite) en nid d'abeilles. La section présente 400 canaux/Inch<sup>2</sup> (1 Inch = 2,54 cm). Après mise en solution par attaque acide et analyse ICP, la composition des constituants majoritaires du washcoat (pourcentage massique) est : 0,96 % Pt, 77 % TiO<sub>2</sub>, 2,8 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 18 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un monolithe contient 31 % en poids de washcoat. Ce catalyseur est également réduit sous hydrogène à 500 °C (2 heures) puis sous air à 450 °C (8 heures) avant utilisation.

### Évaluation des performances et sélection des catalyseurs

La sélection des catalyseurs est réalisée par évaluation des performances sur trois types de banc de mesure qui diffèrent par la quantité et la forme des catalyseurs ainsi que par le débit gazeux utilisé.

### Micro réacteur de laboratoire

Les catalyseurs sous forme de poudre d'une masse d'environ 50 mg sont placés dans un réacteur tubulaire en quartz muni d'un système de contrôle et régulation des débits gazeux. Le réacteur est introduit dans un four équipé d'un programmeur de température. Un débit (de l'ordre de 100 cm<sup>3</sup>/min) du mélange de COV modèle passe sur le catalyseur à basse température (de l'ordre de 100 °C) puis la température est augmentée linéairement (5 °C/min.). L'évolution des teneurs en COV initiaux et en COV produits à la sortie de réacteur, est déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID. La température est mesurée par un thermocouple inséré dans la poudre de catalyseur.

### Réacteur semi-pilote de laboratoire

Les catalyseurs sous forme d'un échantillon cylindrique de monolithe (diamètre 2,5 cm, longueur 5 cm) sont placés dans un réacteur en verre. L'étanchéité entre la paroi du réacteur et le monolithe est assurée par de la fibre d'alumine. Un débit de 40 l/min du mélange modèle passe à travers le monolithe et l'évolution des teneurs en COV (réactifs et produits) lors d'une augmentation linéaire de la température est déterminée par analyse chromatographique (détecteur FID). Les gaz sont préchauffés et assurent l'élévation de la température du monolithe. La température est mesurée à l'entrée du monolithe.

### Réacteur pilote sur site

Les catalyseurs sous forme de monolithe dit « champs de course » (surface d'entrée 150 cm<sup>2</sup>, hauteur 17 cm) sont placés dans le réacteur du pilote prévu pour traiter l'effluent

réel avec un débit de 300 Nm<sup>3</sup>/h et une vvh de l'ordre de 120 000 h<sup>-1</sup>. Le pilote (figure 1) est équipé d'un système de récupération de chaleur. Le débit gazeux est obtenu par un extracteur. Les gaz sont refroidis par un échangeur à eau placé avant l'extracteur. Un chromatographe avec un détecteur FID permet l'analyse alternée du flux en amont puis en aval du réacteur. Une pompe doseuse permet d'injecter dans l'air des COV à l'état liquide pour des essais de conversion. Pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par les poussières organiques ou minérales, l'effluent est dépoussiéré par une tour de lavage. Pour étudier l'évolution du catalyseur au cours de son utilisation sur le pilote, des carottes cylindriques ( $\Phi = 2,5$  cm, L = 5 cm) sont prélevées sur la face d'entrée du monolithe équipant le réacteur puis remplacées en assurant leur maintien par de la fibre d'alumine. Après différentes durées d'utilisation sur site, ces échantillons de monolithe peuvent être retirés pour différentes analyses.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Sélection d'un catalyseur

La sélection d'un catalyseur est effectuée en micro-réacteur par l'étude de la conversion du mélange modèle M1. Les critères de sélection sont l'oxydation totale des COV initiaux à la température la plus basse possible et sans formation de produits d'oxydation partielle.

Pour l'ensemble des catalyseurs à base de platine, la conversion du mélange est totale à 300 °C, sans détection de composé d'oxydation partielle. A cette température, les catalyseurs à base d'oxydes métalliques ne convertissent pas totalement les COV du mélange. Le tableau 3 montre qu'à 300 °C les meilleurs catalyseurs (à base de Cu et V) convertissent bien les « COV oxygénés » (les teneurs en sortie de réacteur sont inférieures à 1 ppm) mais avec la production d'un composé d'oxydation partielle : l'acétaldéhyde (colonne 2), qui est un composé plus fortement réglementé (20 mg/Nm<sup>3</sup>) que les COV initiaux (150 mg/Nm<sup>3</sup>). Des traces d'acide acétique sont également détectées. Il peut être également observé que ces solides convertissent peu les composés aromatiques (colonne 6 et 7). De ce fait, les catalyseurs les plus performants donnent une conversion globale d'environ 60 % à 300 °C (colonne 8). Ces catalyseurs ne sont donc pas adaptés au traitement de l'effluent gazeux considéré.

Pour comparer les performances respectives des différents catalyseurs à base de platine, les conversions ont été étudiées à une plus basse température (T = 230 °C). Le tableau 4 montre que ces catalyseurs présentent des conversions proches vis-à-vis de chaque COV. Le platine est donc l'élément actif des catalyseurs et ses propriétés ne sont pas affectées par la nature du support. A cette température, un produit d'oxydation partielle (acétaldéhyde) est également détecté (colonne 2) ainsi que des traces d'acide acétique. Ces composés sont totalement oxydés à 300 °C.

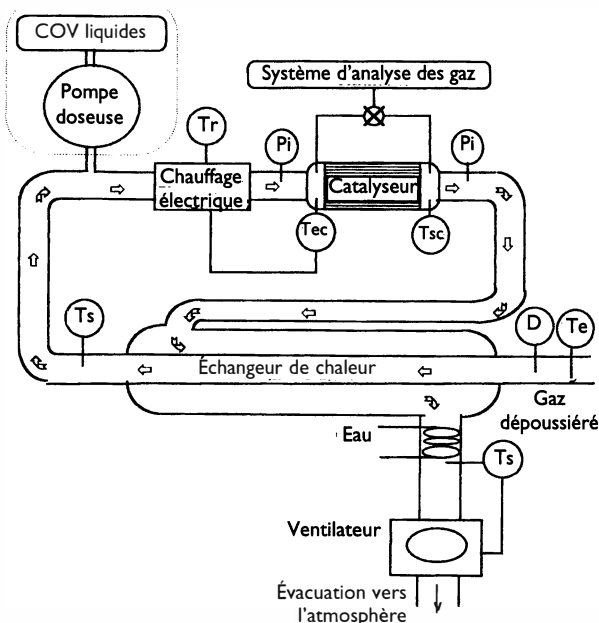


Figure 1 : Schéma du pilote sur site. Ti : indicateurs de température (la température en Tec règle la puissance fournie aux résistances), Pi : indicateurs de pression, D : indicateur de débit.

**Tableau 3 : Conversion à 300 °C du mélange modèle MI sur des catalyseurs oxydes**

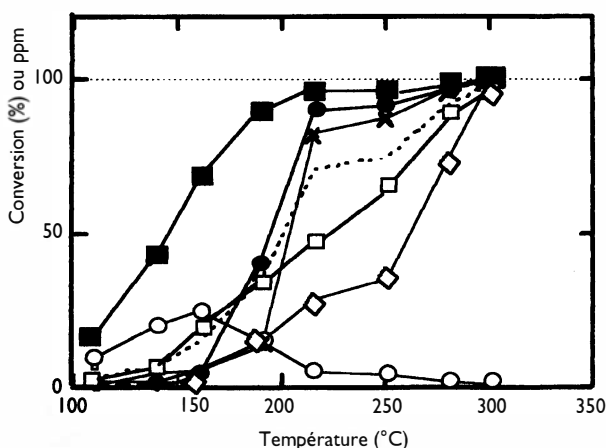
Catalyseurs	Acétal- déhyde (ppm)	Éthanol (ppm)	Méthyléthyl -cétone (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)	Benzène (ppm)	Toluène (ppm)	Conversion totale (%)
Sans catalyseur	0	95	75	75	115	100	0
6.5 % NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	65	42	50	110	80	15
6.3 % CoO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	20	20	30	115	60	40
6.2 % CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	< 1	< 1	< 1	105	60	55
6.2 % CuO/TiO <sub>2</sub>	30	< 1	< 1	< 1	90	55	62
8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	< 1	< 1	2	105	60	57
8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	25	< 1	< 1	< 1	100	55	61

Compte tenu des performances analogues des catalyseurs à base de platine, le choix du catalyseur s'est porté sur le catalyseur commercial COM-I.

### Conversion du mélange modèle avec le semi-pilote

Ce banc d'évaluation utilisant un fragment cylindrique de monolithe (diamètre 2,5 cm, longueur 5 cm) permet d'étudier la conversion du mélange modèle à une vvh proche de celle envisagée sur site (120 000 h<sup>-1</sup>). La figure 2 donne les conversions des différents COV ainsi que la teneur en acétaldéhyde, produit d'oxydation partielle, lors de paliers successifs de température. Il peut être observé que la conversion globale est supérieure à 95 % à 300 °C. A cette température il subsiste de faibles traces d'acétaldéhyde. La conversion est totale à 320 °C.

Le catalyseur COM-I permet donc la conversion du mélange modèle dans des conditions proches de celles envisagées sur site.



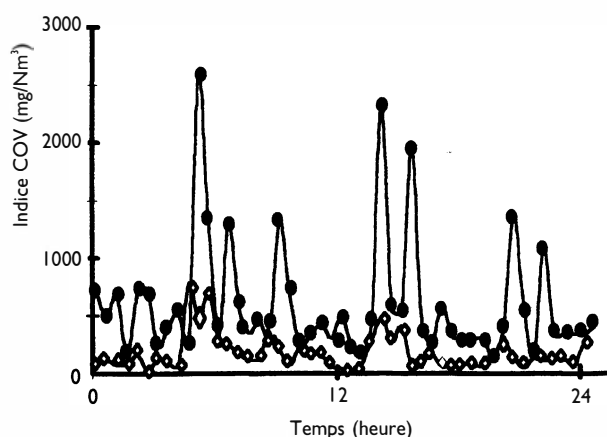
**Figure 2 : Évolution des conversions des COV du mélange modèle MI avec la température de la réaction sur un élément cylindrique de monolithe du catalyseur COM-I. En ppm : O Acétaldéhyde. % de conversion : ■ Éthanol, □ Méthyléthylcétone, ◇ Acétate d'éthyle, X Benzène, ● Toluène, --- Conversion totale**

### Conversion de l'effluent réel sur site

L'effluent réel présente des différences importantes avec le mélange modèle de COV. D'une part il est plus complexe (50 composés détectés) et d'autre part sa composition varie rapidement en fonction des déchets stockés et de leurs manipulations. Enfin, des composés minoritaires peuvent d'une part être plus difficiles à oxyder totalement (alcanes, hydrocarbures halogénés) et d'autre part conduire à la désactivation du catalyseur. La complexité de l'effluent ne

permet pas de déterminer en permanence sa composition exacte. L'effluent est donc caractérisé par son indice COV en ramenant l'aire totale des pics chromatographiques (analyse FID) à celle d'un étalon, le propane. L'indice COV est ainsi donné en mg d'équivalent propane/Nm<sup>3</sup>. La conversion des COV est calculée en utilisant les indices COV en amont et en aval du réacteur. La conversion en % est le rapport  $[(\text{indice COV amont} - \text{indice COV aval}) * 100] / (\text{indice COV amont})$ . Le catalyseur est considéré désactivé si la conversion devient inférieure à 50 %. Pour des mesures sur une longue période d'essai la conversion est calculée en réalisant une moyenne sur 24 h des indices COV amont et aval, dite conversion moyenne.

La figure 3 donne (courbe a) sur une journée la variation de l'indice COV de l'effluent. Ceci montre que le catalyseur doit maintenir ces performances même lors de fortes augmentations de l'indice COV. La courbe b, figure 3, donne l'indice COV en aval du réacteur pour une température de 270 °C lors de la première journée d'utilisation du catalyseur. A cette température la conversion moyenne est d'environ 70 %. Des mesures de conversion moyenne sur les 24 premières heures d'utilisation ont été réalisées successivement à trois températures (trois mesures par température avec renouvellement du catalyseur) afin d'évaluer l'évolution de la conversion avec la composition de l'effluent. Le tableau 5



**Figure 3 : Indice COV en amont (courbe a : ●) et en aval (courbe b : ◇) du catalyseur pour une température de réaction de 270 °C**

**Tableau 4 : Conversion à 230 °C du mélange modèle M1 sur des catalyseurs à base de platine**

Catalyseur	Acétal déhyde (ppm)	Éthanol (ppm)	Méthyl éthyl-cétone (ppm)	Méthyl acétate (ppm)	Benzène (ppm)	Toluène (ppm)	Conversion totale (%)
Sans catalyseur	0	95	75	75	115	100	0
0.7 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	1	33	37	23	11	74
0.8 % Pt/8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	< 1	25	35	25	12	76
0.7 Pt/8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	11	< 1	24	35	27	12	76
COM <sup>1</sup>	10	< 1	22	33	25	11	78

**Tableau V : Conversion initiale moyenne de l'effluent réel à trois températures et différents essais**

Température de la réaction (°C)	Conversion moyenne de l'effluent (%)
270	70, 77, 89
300	83, 71, 95
330	88, 92, 87

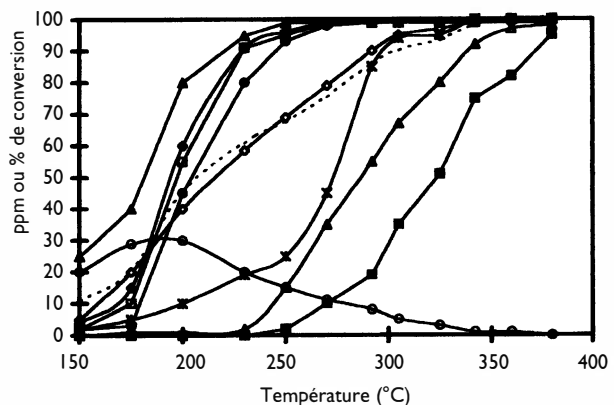
montre que les conversions moyennes fluctuent assez fortement à basse température : entre 70 et 89 %, et plus faiblement à haute température : 88-92 % à 330 °C. Ceci provient de la présence dans l'effluent de COV plus difficilement oxydables comme les alcanes et les composés halogénés dont les teneurs dans l'effluent peuvent varier en fonction de l'arrivée des déchets. Pour préciser la nature des COV difficilement oxydables à 300 °C, des prélèvements ont été effectués en aval du catalyseur et les COV présents ont été identifiés. Les composés majoritaires (% de la surface totale des pics chromatographiques) sont le cyclohexane (67 %), le butane (10 %), le dichlorométhane (10 %), le trichlorométhane (7 %), le xylène 4 %. Compte tenu de ces composés plus difficilement oxydables, un nouveau mélange modèle, M2, a été élaboré constitué par : l'éthanol (95 ppm), le dichlorométhane (50 ppm), la méthyléthylcétone (75 ppm), l'acétate d'éthyle (75 ppm), le benzène (60 ppm), le cyclohexane (60 ppm), le toluène (50 ppm), le xylène (50 ppm). La figure 4 donne l'évolution des conversions des COV et la production de l'acétaldéhyde lors d'une montée en température en utilisant un fragment cylindrique de monolithe et une vvh de 120 000 h<sup>-1</sup>. Il peut être constaté par comparaison avec la figure 2, que les conversions des COV présents dans le premier mélange modèle M1 sont peu affectées par la présence des nouveaux COV. Le xylène se convertit de manière analogue aux autres aromatiques. Sa présence dans l'analyse de l'effluent en amont du réacteur pilote devait provenir d'une forte concentration ponctuelle dans l'effluent. La conversion du cyclohexane et du dichlorométhane ne débutent qu'à 230-250 °C lorsque les autres COV (hors acétate d'éthyle) ont été convertis à plus de 60 %. Du fait de la présence de ces deux COV plus difficilement oxydables, la conversion globale du mélange M2 n'est que de 80 % à 300 °C alors qu'elle était voisine de 100 % avec le mélange M1. Il faut atteindre une température de 340 °C pour obtenir 95 % de conversion, la conversion de 100 % étant obtenue à 380 °C. Ceci montre que pour effectuer, avec l'effluent réel, la conversion des COV minori-

taires (alcanes et halogènes) il faut utiliser une température de réaction de 350 °C. C'est à cette température que des essais sur une longue durée (105 jours) ont été réalisés sur site. Compte tenu des conversions de certains COV à 300 °C, il peut être considéré que les fluctuations des conversions citées dans le tableau 5 proviennent de variations de la composition de l'effluent en composés plus difficilement oxydables comme les alcanes et les halogènes.

Le tableau 6 donne les conversions moyennes à 350 °C après différentes durées de fonctionnement. Sur la période d'essai une faible désactivation est observée entraînant un abaissement de la conversion moyenne de 98 % à 93 % en 105 jours. A chacune des journées citées, un élément cylindrique ( $\Phi = 2,5$  cm, L = 5 cm) est prélevé sur les monolithes équipant le réacteur pilote pour une mesure de conversion en laboratoire sur le semi-pilote avec le mélange modèle M1. La désactivation est suivie par l'évolution de la température à 90 % de conversion du mélange modèle (colonne 3, tableau 6). Sur 105 jours, cette température augmente seulement de 10 °C ce qui confirme la faible désactivation. La figure 5 donne les indices COV amont et aval du catalyseur

**Tableau 6 : Conversions de l'effluent réel sur site et température à 90 % de conversion du mélange M1 après différentes durées de fonctionnement sur site**

Jours de fonctionnement	% de conversion de l'effluent	Température T90 % du mélange M1
1	99	250
22	98	250
67	97	250
85	92	250
105	93	260



**Figure 4 : Évolution des conversions des COV du mélange modèle M2 avec la température de la réaction sur un élément cylindrique de monolithe du catalyseur COM-I. En ppm : O Acétaldéhyde. % de conversion : ■ Dichlorométhane, □ Toluène, ▲ Éthanol, ◇ Méthyléthylcétone, X Acétate d'éthyle, ● Benzène, ◆ Xylène, △ Cyclohexane, --- Conversion totale**

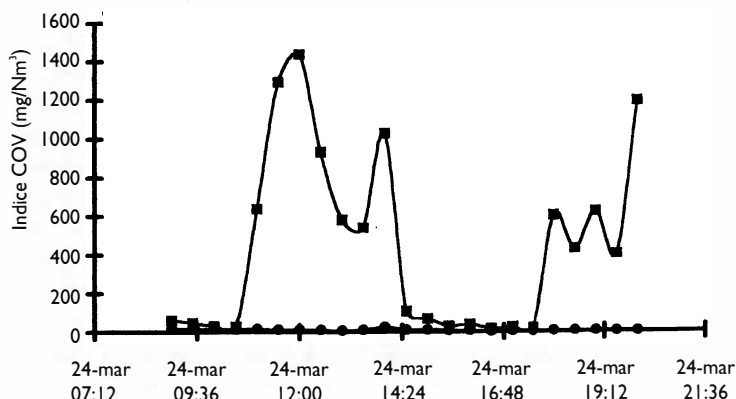


Figure 5 : Évolution des indices COV en amont (■) et en aval (●) du catalyseur le 68<sup>ème</sup> jour de fonctionnement

le 68<sup>ème</sup> jour de fonctionnement. Il peut être observé que l'indice COV aval est toujours inférieur à 20 mg/Nm<sup>3</sup> indépendamment de la valeur de l'indice amont. Toutefois, nous avons observé, ponctuellement, des valeurs de l'indice COV aval supérieures à 20 mg/Nm<sup>3</sup> mais toujours inférieures à 150 mg/Nm<sup>3</sup>. Sur 105 jours, la teneur moyenne sur 24 h a toujours été inférieure à 20 mg/Nm<sup>3</sup>. La faible désactivation observée à 350 °C est fortement accélérée si la réaction est réalisée à plus basse température. Par exemple, des essais sur le pilote à 300 °C conduisent à une conversion moyenne inférieure à 50 % après 30 jours. Ceci indique que des COV présents à l'état de traces peuvent s'adsorber ou conduire, comme précurseurs, à des résidus hydrocarbonés fortement adsorbés, non oxydés, qui désactivent le catalyseur. A 350 °C, ces COV doivent être oxydés et la désactivation devient très lente.

## CONCLUSION

Les résultats présentés montrent que l'oxydation totale par catalyse hétérogène à une température de l'ordre de 350 °C, peut être une solution envisageable même pour le traitement d'un mélange complexe de COV dans l'air. La procédure adoptée dans la présente étude permet de passer progressivement de la sélection du catalyseur par des essais de laboratoire utilisant des mélanges gazeux modèles jusqu'aux essais avec un pilote sur le site.

\* **Olivier Duclaux, Jean-Louis Gass, Daniel Bianchi**

Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (Lace) - UMR 5634 - Université Claude Bernard Lyon I - Bâtiment 308 - 43, boulevard du 11 Novembre 1918 - 69622 Villeurbanne

\*\* **Jacques Thauront**

Tredi - Direction Générale - 62, rue Jeanne d'Arc - 75641, Paris

## Bibliographie

- [1] La réduction des émissions de Composés Organiques Volatils dans l'industrie, Guides et cahiers techniques, l'Ademe, 1997.
- [2] P. Degobert, *Automobile et pollution*, Ed Technip, Paris, (1993).
- [3] N. Godinot, G. Sicard, D. Dubois, *Odours & VOC's Journal*, 3 (1995) 202.
- [4] P. Denwour, *Hazardous and Toxicity of Organic Compounds*, Elsevier (1983).
- [5] H.M. Wagner, *Photochemical smog in Europe*, Who Air Hygiene, n°2, (1990).
- [6] E. Favre, D. Tondeur, J. Neel, H. Brusckle, *Informations Chimie* 372 (1995) 80.
- [7] V. Vassileva, *Applied Catalysis*, 49 (1989) 125.
- [8] A. Barrest, G. Baldi, *Chem. Eng.* 47-8 (1992) 1943.
- [9] J.-J. Spivey, *Catalysis*, (1987) 157.