

N₂O (protoxyde d'azote)

par Pascal PEU

*Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers
CEMAGREF Rennes, Unité de recherche gestion environnementale et traitement
biologique des déchets*

1.	Structure et caractéristiques de la molécule	G 1 830 - 2
2.	Impacts environnementaux et sources.....	— 2
2.1	Impacts environnementaux	— 2
2.2	Sources et puits	— 3
2.3	Évolutions temporelles et sectorielles	— 4
3.	Méetrologie.....	— 5
3.1	Cas d'émissions par sources fixes	— 5
3.2	Cas d'émissions par sources diffuses	— 5
	3.2.1 Technique des chambres à flux	— 5
	3.2.2 Techniques micro-météorologiques et dérivées	— 6
3.3	Méthodes d'analyses.....	— 7
4.	Procédés de traitement.....	— 7
4.1	Réduction à la source	— 7
4.2	Réduction par traitement des gaz	— 7
5.	Conclusions-perspectives.....	— 8
	Pour en savoir plus.....	Doc. G 1 830

La pollution et les émissions polluantes sont au centre des préoccupations quand on parle de risque environnemental. À l'heure de bouleversements climatiques potentiels, les émissions anthropiques de gaz à effet de serre sont aujourd'hui un enjeu pour nos sociétés développées.

Parmi ces gaz, le protoxyde d'azote est un de ceux qui présenteraient un impact important.

Ce dossier tente de présenter succinctement la problématique générale des émissions de protoxyde d'azote. Aussi, est-il divisé en quatre parties présentant la structure et les caractéristiques de la molécule, les sources et l'impact sur l'environnement, les méthodes d'échantillonnage et d'analyses et, enfin, les principales technologies disponibles pour réduire ces émissions.

1. Structure et caractéristiques de la molécule

La molécule de protoxyde d'azote, appelé aussi monoxyde de diazote, ou encore oxyde nitreux, a été découverte en 1772 par le chimiste anglais Joseph Priestley.

Dans les conditions normales de température et de pression, c'est un gaz incolore et inodore, sans effet toxicologique, mais il peut être asphyxiant à forte concentration. Il est employé depuis la fin du 18^e siècle à des fins récréatives (gaz hilarant) et médicales (anesthésique).

Traditionnellement, le protoxyde d'azote est produit par décomposition thermique du nitrate d'ammonium à des températures comprises entre 170 et 260 °C. Cette méthode a été développée par le chimiste français Claude Louis Berthollet en 1785 et est largement répandue depuis.

Le tableau 1 présente ses diverses caractéristiques physico-chimiques :

- la molécule de protoxyde d'azote est linéaire, formée de deux atomes d'azote et d'un atome d'oxygène. Elle n'est pas fortement polaire en dépit de la grande différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et d'oxygène. Cette structure chimique lui confère une certaine stabilité physico-chimique et thermique ; parmi les oxydes d'azote, à température ambiante, cette forme oxydée de l'azote est la moins réactive ;

- le protoxyde d'azote est assez soluble dans une grande variété de solvants tels que l'eau, les alcools et l'acide sulfurique. Il est également soluble dans les graisses ;

- dans les conditions normales de température et de pression, le protoxyde d'azote se présente sous forme dissoute ou gazeuse. Dans l'atmosphère terrestre, du fait de sa faible réactivité, son temps de vie est compris entre 120 et 150 ans.

Tableau 1 – Caractéristiques spécifiques physico-chimiques du protoxyde d'azote

Protoxyde d'azote	$N \equiv N^+ - O^- \longleftrightarrow N^+ = N = O$
Numéro CAS	10024-97-2 UN1070
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	44,013
Point de fusion/point d'ébullition (°C)	- 91/- 88,5
Pression de vapeur saturante (20 °C) (Pa)	58,5 10 ⁵
Masse volumique du gaz (1 013 bar au point d'ébullition) (kg · m ⁻³)	3,16
Solubilité dans l'eau (1 013 bar et 5 °C) (volume/volume)	1,14
Temps de vie dans l'atmosphère (année)	120 - 150

2. Impacts environnementaux et sources

2.1 Impacts environnementaux

En 1895, un scientifique suédois, Arrhénius, analyse le mécanisme de l'**effet de serre**. Celui-ci, provoqué principalement par la présence dans l'atmosphère de gaz tels que le dioxyde de carbone

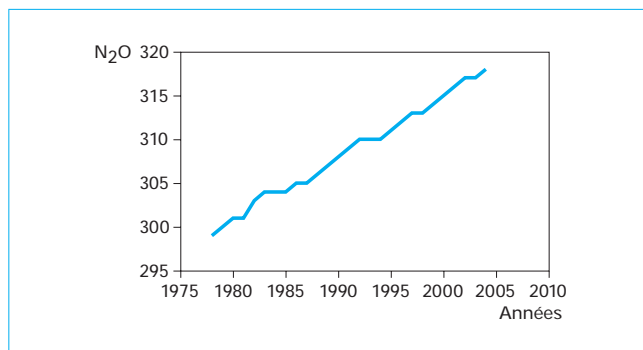


Figure 1 – Concentrations atmosphériques de N₂O en ppb depuis 1978

(CO₂), la vapeur d'eau (H₂O), le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O), est **indispensable à la vie**. Ces gaz captent et maintiennent l'énergie réfléchiée par le rayonnement solaire. Sans cet effet de serre naturel, la température moyenne sur la terre ne serait pas de 15 °C mais de - 6 °C [1].

Le potentiel de réchauffement de ces gaz (forçage radioactif) dépend de leur capacité d'absorption et de réémission du rayonnement solaire ainsi que de leur durée de vie dans l'atmosphère. Les potentiels de réchauffement du CH₄ et du N₂O sont respectivement 21 et 310 fois plus élevés que celui du CO₂.

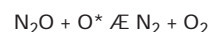
Le CH₄ a une durée de vie d'environ 12 ans, le N₂O de 120 à 150 ans et le CO₂ de 125 ans. Le N₂O est donc un gaz à effet de serre extrêmement efficace et qui persiste très longtemps dans l'atmosphère. Les activités humaines (anthropiques) et, notamment, les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère conduisent à une augmentation des concentrations atmosphériques de ces gaz (ie., N₂O-figure 1) ce qui conduirait à un réchauffement global de la terre.

D'après certaines prévisions, ce réchauffement s'accompagnerait de modifications climatiques importantes [2]. Kroeze, en 1993 [3] et [4], estimait que, pour le protoxyde d'azote, les émissions totales étaient passées de 8,8 Mt⁻¹ · an⁻¹, en 1990, à 12,7 en 1990 et qu'elles pourraient atteindre 25,7 en 2100. De telles émissions provoqueraient une augmentation de la température moyenne de l'ordre de 0,4 °C.

En plus de sa contribution à l'effet de serre, le N₂O, lorsqu'il est rejeté dans l'atmosphère, finit par se convertir en oxyde nitrique (NO), un gaz destructeur de la couche d'ozone (O₃). En effet, si dans la troposphère le N₂O est chimiquement inerte, au niveau de la stratosphère trois réactions de dégradation photochimique du N₂O peuvent se dérouler ; il peut être détruit par photolyse directe :



ou bien, il peut également réagir de deux façons avec un atome d'oxygène excité, O* :



Le N₂O a ainsi une influence directe sur la production des oxydes d'azote (NO_x) dans la stratosphère et, de ce fait indirectement, sur la destruction de la couche d'ozone.

Des résultats de modélisation ont montré qu'un doublement de la concentration de N₂O peut avoir pour conséquence une **réduction de 10 % de la teneur en ozone**, par la formation des NO_x qui ont un effet catalytique dans la stratosphère [4].

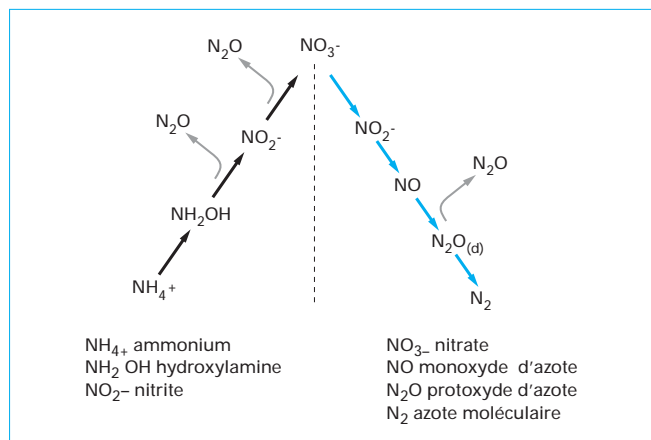


Figure 2 - Les différentes émissions de protoxyde au cours des étapes de nitrification et dénitrification

Pour réduire les impacts environnementaux liés aux émissions de gaz à effet de serre, le protocole de Kyoto, ratifié par une grande partie des pays industrialisés, prévoit un objectif global de réduction des émissions de gaz à effet de serre (protoxyde d'azote inclus) de 5,2 % par rapport à 1990 et pour la période 2008-2012.

2.2 Sources et puits

Les sources de protoxyde d'azote ont une origine soit naturelle, soit induite par les activités humaines.

Les sources anthropiques de N₂O sont générées par l'agriculture, la production industrielle d'acides nitrique et adipique, la combustion des énergies fossiles, la gestion des effluents et le traitement des déchets.

Les sources naturelles de N₂O sont, presque exclusivement, le résultat de l'activité microbienne des sols et, en particulier, des sols humides.

Le N₂O est produit naturellement par les sols et les océans, via les processus microbiens mettant en œuvre les transformations de l'azote, surtout la nitrification et la dénitrification (figure 2).

Très schématiquement, les processus peuvent être décrits comme suit : l'azote ammoniacal, présent ou apporté aux sols, est utilisé par des micro-organismes autotrophes et est transformé en nitrite et en nitrate. Les nitrates produits sont ensuite consommés dans un deuxième temps par des bactéries hétérotrophes pour produire des nitrites, puis du protoxyde d'azote et enfin de l'azote moléculaire.

Au cours de ces transformations de l'azote, des émissions gazeuses de protoxyde d'azote peuvent apparaître [5] (figure 2).

Dans le cas des sols cultivés, ces émissions normales de N₂O peuvent être augmentées par une variété de pratiques et d'activités agricoles, notamment l'utilisation des engrais synthétiques et organiques. Cette production de N₂O est dépendante de plusieurs facteurs tels que l'état azoté des sols [5] et [6], les caractéristiques microbiologiques des sols (certains sols vont réaliser la dénitrification jusqu'à la forme diazote, alors que d'autres vont produire exclusivement du protoxyde d'azote [7]).

Les maximums d'émissions de N₂O sont souvent mesurés au cours des 2-3 semaines suivant l'épandage des fertilisants azotés. L'amplitude des émissions est sous la dépendance des quantités et des formes azotées utilisées pour amender les sols. Les types de végétaux cultivés, ainsi que la température et l'humidité des sols, jouent un rôle important dans les émissions [8].

Sur une année, avec une fertilisation azotée comprise entre 0 et 400 kgN · ha⁻¹, les sols agricoles produiraient entre 0,1 et 53,7 kg de N₂O par hectare, soit un facteur d'émission moyen de l'ordre de 1,17 % de l'azote apporté.

Une autre source de protoxyde d'azote est la production industrielle d'acide nitrique (HNO₃) généralement réalisée par oxydation catalytique de l'ammonium.

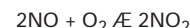
Dans une première étape, l'ammonium est oxydé en présence d'oxygène et d'un catalyseur (platine ou rhodium) à haute température (800 °C-900 °C) et à basse pression (1,7 et 6,5 bars). Dans ces conditions, l'ammonium est transformé en oxyde nitrique et en eau. Suivant les conditions appliquées pour réaliser cette réaction, le rendement de transformation est compris entre 95 et 97 % :



Simultanément, cette oxydation catalytique de l'ammonium produit aussi des coproduits tels que le diazote et le protoxyde d'azote (entre 3 et 5 % de l'ammonium transformé) suivant les équations :



Dans un deuxième temps, l'oxyde nitrique produit est oxydé à plus faible température (100-200 °C) pour produire du dioxyde d'azote :



Enfin l'acide nitrique est produit par réaction des nitrites avec l'eau à faible température et à pression élevée :

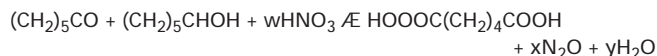


Selon l'IPCC, la fourchette d'émission de protoxyde d'azote retenue pour la production d'une tonne d'acide nitrique serait comprise entre 2 et 9 kg de N₂O.

Certains auteurs mentionnent des facteurs d'émissions plus élevés de l'ordre de 20 kg de N₂O par tonne d'HNO₃ produit ([9] et [10]).

La production industrielle d'acide adipique est aussi responsable d'émissions anthropiques de N₂O. L'acide adipique est le principal constituant du nylon. Il est aussi utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques et de certains plastiques.

La production industrielle de l'acide adipique est réalisée en deux étapes. La première met en œuvre l'oxydation du cyclohexane pour produire du cyclohexanone et du cyclohexanol. Ensuite, dans une deuxième étape, les produits de la précédente réaction sont oxydés en présence d'acide nitrique pour produire de l'acide adipique, du protoxyde d'azote et de l'eau suivant la réaction :



Les facteurs d'émission de N₂O estimés par l'IPCC (International Panel on Climate Change) ou GIEC en français (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) sont de l'ordre de 300 kg pour produire une tonne d'acide adipique [11].

Les transports ont été responsables d'un quart des émissions nationales de gaz à effet de serre en 2004. **Les émissions dues aux transports ont augmenté de 23 % entre 1990 et 2004.** Cet accroissement s'explique par l'augmentation des trafics et le transfert vers les moyens de transport les plus consommateurs de carburant (avions, poids lourds, voitures particulières). Les transports rejettent surtout du dioxyde de carbone (CO₂), mais les émissions des autres gaz à effet de serre ne sont pas négligeables. Le transport

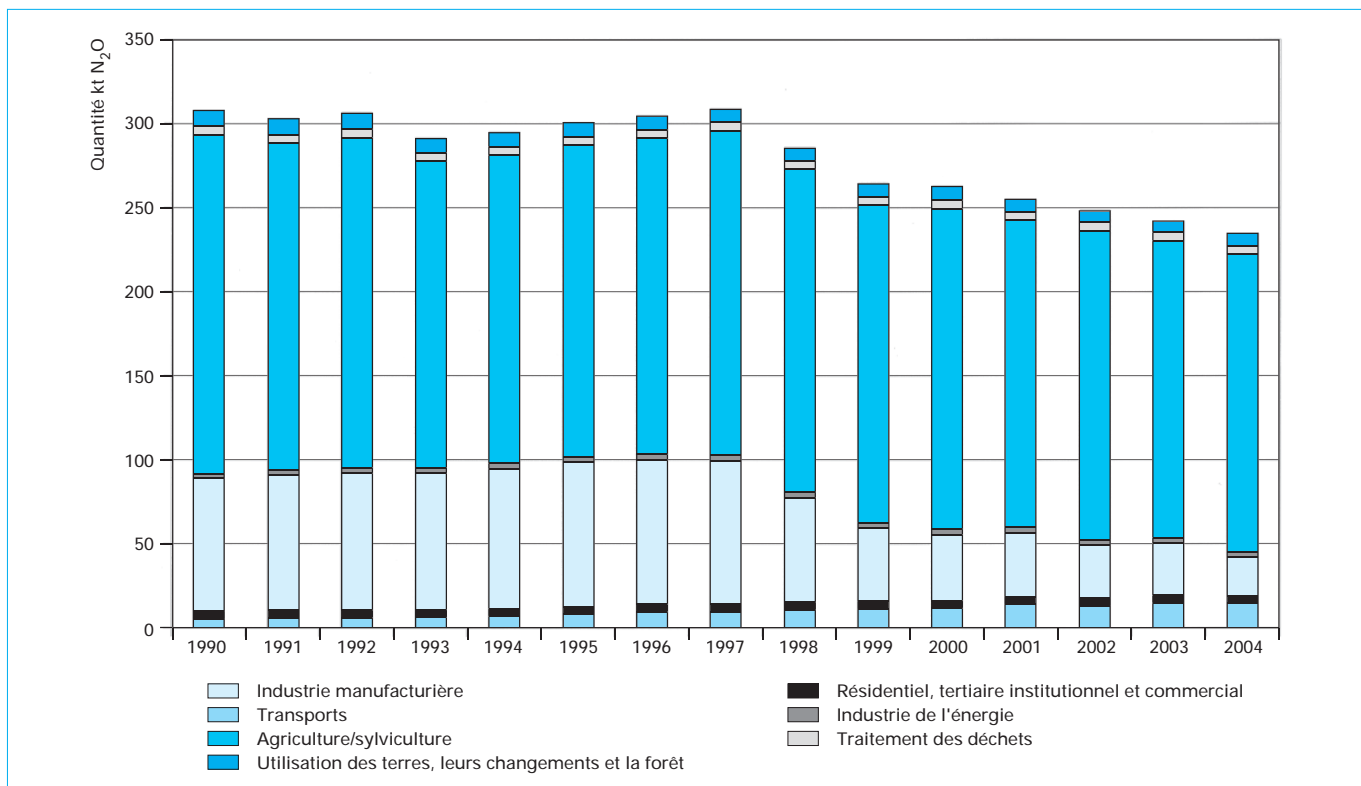


Figure 3 – Évolutions temporelles et sectorielles des émissions de protoxyde d'azote (sources CITEPA)

roucier est l'un des principaux poste émetteur d'oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O). La généralisation progressive des pots catalytiques sur les véhicules depuis 1993 tend à augmenter les émissions de protoxyde d'azote (N₂O). Elles se produisent essentiellement lors des démarrages des moteurs à froid [12].

L'utilisation des combustibles fossiles et notamment du charbon peut produire du protoxyde d'azote. Suivant les températures de combustion, les niveaux de rejets atmosphériques peuvent être plus ou moins importants. Ils sont élevés quand la combustion est réalisée à des températures inférieures à 530 °C et lorsque celle-ci dépasse les 930 °C.

La gestion et le traitement des effluents solides et liquides sont aussi une source de production de protoxyde d'azote. **Le traitement des eaux résiduaires urbaines par des procédés biologiques conduirait à la production de protoxyde d'azote**, notamment lors du traitement de l'azote par nitrification et dénitrification.

Barton et Atawater [13] (2002) estiment que, lors du traitement des eaux résiduaires urbaines, 1 % de l'azote entrant dans le système de traitement serait rejeté sous forme N₂O.

Dans leur synthèse, ces mêmes auteurs estiment que 0,02 % de l'azote enfoui dans les installations de stockage de déchets ménagers serait émis vers l'atmosphère, que l'incinération des mêmes déchets conduirait à la production de 30 à 100 g de N₂O par tonne de déchets incinérés et que le procédé de compostage transformerait entre 0,1 et 2 % de l'azote total du substrat à composter en N₂O.

Les puits de N₂O sont, soit la photolyse stratosphérique du protoxyde (90 %), soit la réaction avec les atomes d'oxygène excités (10 %) [14].

2.3 Évolutions temporelles et sectorielles

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a recensé les concentrations et les flux massiques annuels des émissions de protoxyde d'azote en France.

Globalement, le niveau d'émission de N₂O en France métropolitaine pour l'année 2004 est de 234 kt. Par rapport au flux estimé en 1990 (307 kt), le flux a été réduit de 24 %.

La figure 3 regroupe les évolutions temporelles et sectorielles de rejets atmosphériques de N₂O. Tous les secteurs d'activité contribuent aux émissions dans des proportions variables. Quelle que soit l'année considérée, le **principal secteur émetteur est l'agriculture-sylviculture** avec 76 % des émissions de la France métropolitaine en 2004 (178 kt). Les flux émis par ce secteur d'activité sont en baisse depuis 1990 (-12 % sur cette période soit 24 kt), baisse explicable par une meilleure gestion et maîtrise des apports d'engrais minéraux et organiques.

Toutefois, la part de l'agriculture sur le total a augmenté entre 1990 et 2004 : 65 % des émissions en 1990 contre 76 % en 2004. Ceci s'explique par les importantes réductions effectuées dans d'autres secteurs notamment industriels et, en particulier, dans les secteurs de la chimie (fabrication d'acide adipique et d'acide nitrique).

Ainsi, le secteur de l'industrie manufacturière qui représentait, en 1990, 85 kt (soit 28 % du total) ne représente, en 2004, plus que 12 % des émissions totales (28 kt). La part imputable au transport routier était de 2 % en 1990 et ne cesse de croître, 6 % en 2004.

Pour la France, le traitement des déchets représente 2 % des émissions totales, les secteurs de la transformation d'énergie et le résidentiel/tertiaire moins de 2 % chacun, les autres sources non anthropiques 3 %.

3. Métrologie

Pour quantifier les flux de protoxyde d'azote, différentes techniques peuvent être mises en œuvre. Suivant les sources étudiées, importantes ou non, qu'elles soient émises de façon diffuse ou localisée, la stratégie de mesure sera différente.

3.1 Cas d'émissions par sources fixes

Pour les sources fixes, le lecteur pourra se référer à la norme suivante : Afnor XP X 43-305.

Cette méthode permet d'échantillonner un gaz circulant dans une conduite (type cheminée) pour déterminer les flux de protoxyde d'azote qui passent dans cette conduite. Pour conserver ces échantillons gazeux, deux types de récipients peuvent être utilisés.

Le premier, généralement en Pyrex, est muni de deux robinets permettant au gaz de circuler en rinçant le récipient, préalablement à sa fermeture. Ce type de récipient piègera un volume donné à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Le second type est un sac hermétique en Mylard muni d'un seul robinet. Ce récipient, une fois sous vide, pourra être rempli avec le gaz à analyser.

En fonction des récipients de conservation, deux lignes de prélèvement distinctes pourront être mises en œuvre (figure 4), schématiquement décrites comme suit : une sonde (1) est placée dans le conduit où circule l'effluent gazeux à analyser, un système de traitement du gaz (2) est ensuite positionné sur la ligne pour retirer l'eau, les poussières, le dioxyde de carbone etc., un manomètre (3) permet de contrôler la pression dans le circuit, une vanne à pointeau (4) autorise le réglage du débit d'échantillonnage, ce même débit étant lui-même assuré par une pompe étanche (5) ; ensuite, le gaz sortant de la pompe peut être prélevé (6 et 7) en actionnant les robinets, enfin, un indicateur de débit (8) permet de mesurer le débit de gaz circulant. Bien sûr, avant de réaliser un prélèvement, les lignes devront être rincées.

Au préalable, et afin de pouvoir calculer les flux de gaz sortant du conduit, des essais exploratoires devront être réalisés pour mesurer les vitesses d'air et la température au niveau de la section où le gaz est échantillonné afin de connaître le débit du gaz circulant.

Les échantillons ainsi récoltés seront ensuite analysés (voir 3.3) pour mesurer les concentrations en N₂O du gaz prélevé. Ensuite, connaissant les débits de gaz échantillonné et les débits de gaz circulant dans la conduite, il sera possible d'obtenir le flux transitant dans celle-ci, sous réserve d'intégrer au calcul l'humidité du gaz, sa teneur en CO₂, etc.

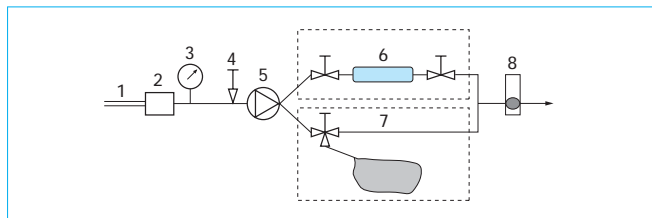


Figure 4 – Lignes de prélèvement pour sources fixes avec : 1, sonde ; 2, système de séchage et de traitement du gaz ; 3, manomètre ; 4, vanne à pointeau ; 5, pompe étanche ; 6, récipient type Pyrex ; 7, récipient type Mylard ; 8, indicateur de débit

3.2 Cas d'émissions par sources diffuses

Pour les sources diffuses telles que les sols, les unités de stockage et de traitement d'effluents solides et liquides, différentes techniques de mesure peuvent être mises en œuvre. Ces techniques ne sont, pour le moment, pas normalisées et un recueil des techniques trouvées dans la littérature est présenté ci-dessous.

3.2.1 Technique des chambres à flux

La mesure d'émissions gazeuses diffuses peut être réalisée avec des chambres à flux. Cette technique permet de mesurer les flux gazeux provenant d'une partie de la surface émettrice couverte par une boîte étanche (chambre à flux) [15] et [17]. Cette chambre à flux peut être **dynamique** ou **statique**.

■ Dans le cas de la **chambre à flux dynamique** (figure 5), une boîte étanche, ouverte à sa base (4), est positionnée sur la surface émettrice (1). La surface couverte par la boîte peut être comprise entre quelques décimètres carrés et plusieurs mètres carrés. Elle est alimentée à l'une de ses extrémités avec de l'air « propre » (2) (aux concentrations atmosphériques, notamment pour le N₂O). L'alimentation en air « propre » de la chambre est réalisée en excès, le surplus étant évacué vers l'extérieur grâce à l'échappement (3).

À l'autre extrémité de la boîte (4), une pompe (6) étanche retire l'air qui a circulé sur la surface émettrice, air qui sera, ensuite, dépoussiéré et séché (7).

Un indicateur de débit (8) permet de mesurer le débit de gaz circulant dans la chambre et enfin un analyseur (9) est positionné en fin de circuit pour mesurer les concentrations en protoxyde d'azote. Cette méthode peut aussi être utilisée avec des prélèvements ponctuels réalisés à la sortie de l'indicateur de débit.

Le flux surfacique résultant est calculé à partir de la concentration mesurée en sortie de boîte et du débit d'air circulant sous la chambre à flux. Une correction pourra toutefois être apportée car l'air ambiant titre 320 ppb de N₂O. Le flux est typiquement mesuré en g · m⁻² · min⁻¹.

■ La technique de **chambre à flux statique** (figure 6) est basée sur l'accumulation du gaz au cours du temps par simple diffusion.

Cette méthode utilise un cadre métallique (2) disposé sur la surface émettrice (1) et sur lequel vient se positionner un couvercle étanche (3) équipé d'un septum permettant des prélèvements gazeux. Ces derniers sont réalisés sur une courte période avec une seringue (5) et des flacons de stockage de gaz en Pyrex (4). À la fin de l'accumulation, le couvercle peut être retiré et, après quelques minutes d'attente, une nouvelle accumulation peut démarrer.

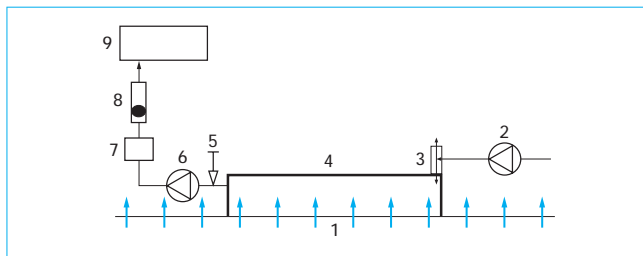


Figure 5 – Schéma simplifié d'une chambre à flux dynamique avec : 1, surface émettrice ; 2, pompe à débit réglable ; 3, échappement ; 4, boîte ouverte à sa base ; 5, vanne à pointeau ; 6, pompe étanche ; 7, système de séchage et de traitement du gaz ; 8, indicateur de débit ; 9, analyseur

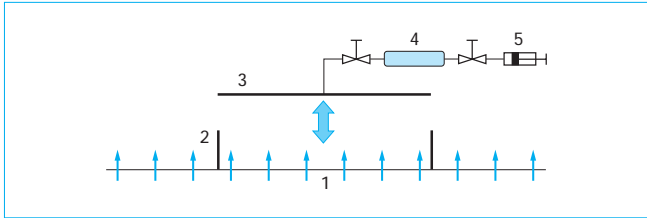


Figure 6 – Schéma simplifié d'une chambre à flux statique avec : 1, surface émettrice ; 2, cadre métallique ; 3, couvercle étanche ; 4, flacon de stockage en Pyrex ; 5, seringue

Les échantillons gazeux obtenus lors de ces accumulations sont analysés *a posteriori* (voir 3.3). Une fois les concentrations mesurées, il est possible de calculer les quantités présentes de N₂O dans la boîte d'accumulation aux différents temps d'échantillonnage. En positionnant ces quantités de N₂O en fonction du temps, on peut chiffrer le facteur d'émission grâce à une régression linéaire sous réserve que le coefficient de régression obtenu soit supérieur à 0,8). Le flux est typiquement mesuré en g · m⁻² · min⁻¹.

Selon l'US EPA (United State Environmental Protection Agency), pour que ces techniques soient représentatives, il faut un minimum de mesures pour une surface donnée. Le nombre de mesures minimal est défini par la formule suivante :

$$N = 6 + 0,15 \sqrt{Z}$$

avec N nombre de mesures,

Z surface totale de la surface émettrice.

En plus du nombre de mesures à réaliser, une distance minimale entre chaque mesure est définie par la formule suivante :

$$D = \sqrt{(Z/31)}$$

avec D distance entre chaque mesure,

Z surface totale émettrice.

3.2.2 Techniques micro-météorologiques et dérivées

Les sources diffuses de N₂O peuvent aussi être prospectées par des méthodes micro-météorologiques dont l'intérêt, par rapport aux chambres à flux, est d'intégrer l'ensemble de la surface émettrice dans la mesure.

■ La première technique trouvée dans la littérature est la **technique du flux horizontal intégré** (Integrated Horizontal Flux, IHF [18] et [19]) (figure 7) qui estime le flux *F* grâce à la formule ci-dessous :

$$F = 1/L \left(\sum_{i=1}^n \right) D c_i \bar{D} u_i D z_i$$

avec L longueur de la surface d'émission et distance entre les deux points d'échantillonnage (4),

$\bar{D} u_i$ vitesse horizontale moyenne du vent à la hauteur *i* (3),

$D z_i$ différence de hauteur (2) entre chacune des couches (5) d'air échantillonnées *i, i + 1, i + 2...*,

$D c_i$ différence de concentration moyenne de gaz, avant et après que le volume d'air soit passé sur la surface d'émission ; elle est mesurée à chaque hauteur *i, i + 1, i + 2...*

■ La **technique de gradient vertical sub-surfacique** (ou méthode de *covariance d'Eddy*) se base sur les mêmes principes que la précédente, sauf que les mesures ne se font que sur une seule hauteur *i* donnée.

Cette méthode calcule un flux vertical comme étant la covariance entre la vitesse verticale du vent et la concentration du gaz étudié.

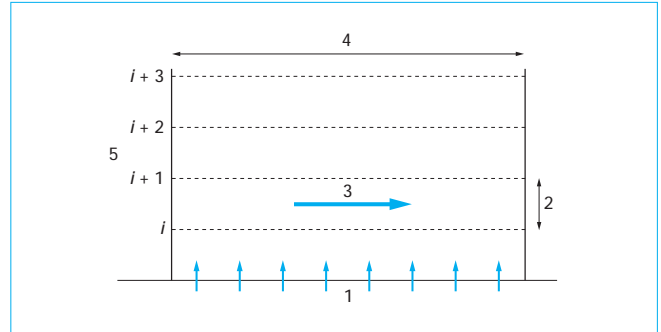


Figure 7 – Schéma simplifié de la technique par micro-météorologie avec : 1, surface émettrice ; 2, hauteur entre deux couches d'air échantillonnées ; 3, vitesse du vent à la hauteur *i* ; 4, distance entre les deux points d'échantillonnage ; 5, hauteurs d'échantillonnage

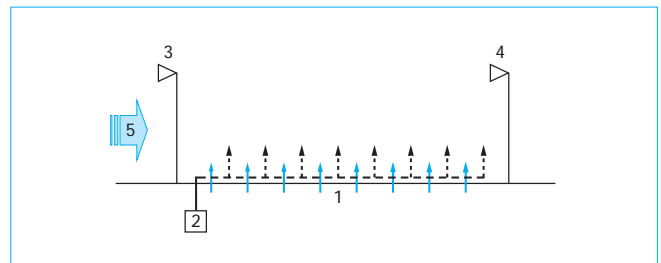


Figure 8 – Schéma simplifié de la technique du gaz traceur avec : 1, surface émettrice ; 2, relargage du traceur à débit constant mesuré ; 3, point d'échantillonnage amont ; 4, point d'échantillonnage aval ; 5, direction du vent

■ La **technique du gaz traceur** (figure 8) a été utilisée par de nombreux auteurs [20] et [22] pour mesurer les émissions gazeuses. Elle est basée sur des mesures concourantes de surface pour le gaz étudié et un gaz inerte (le plus souvent l'hexafluorure de soufre-SF₆) libéré à un débit connu (2). Le calcul du flux provenant de la surface émettrice est obtenu par mesure des concentrations atmosphériques de N₂O et de gaz traceur, en amont (3) et en aval (4) de la source, suivant l'équation :

$$F_{N_2O} = F_{\text{traceur}} \times ((DN_2O/D[\text{traceur}]))$$

avec F_{N_2O} flux de protoxyde d'azote total,

F_{traceur} débit de gaz traceur relargué,

DN_2O différence de concentration atmosphérique de N₂O entre l'amont et l'aval de la source,

$D[\text{traceur}]$ différence de concentration atmosphérique du traceur entre l'amont et l'aval de la source.

■ Les différentes techniques proposées présentent divers avantages et inconvénients.

La plupart des mesures trouvées dans la littérature ont été réalisées avec les **techniques de chambre à flux**. En effet, ces méthodes sont simples, robustes et présentent une certaine flexibilité qui leur permettent de s'adapter aux conditions spécifiques du site étudié. Cependant, elles sont sensibles à l'environnement extérieur (par exemple, l'augmentation de la température à l'intérieur de la chambre).

Elles peuvent également conduire à des résultats non représentatifs dus à la grande variabilité spatiale des émissions gazeuses sur certains sites explorés.

Les techniques micro-météorologiques sont plus récentes et ont été utilisées avec succès [20] bien que plus lourdes d'utilisation.

Pour quantifier les flux de N₂O, il n'existe pas de technique idéale de mesure ; il faut essayer au mieux d'adapter la technique d'exploration aux sources étudiées afin de réduire les incertitudes [23].

3.3 Méthodes d'analyses

Diverses techniques analytiques peuvent être employées pour mesurer les concentrations en protoxyde d'azote dans des échantillons gazeux. Deux méthodes sont globalement utilisées pour ce faire, la **chromatographie en phase gazeuse** et la **spectrophotométrie infrarouge**.

■ Pour des concentrations basses, proches des concentrations atmosphériques, il est préférable de choisir la **chromatographie en phase gazeuse**.

Classiquement, le chromatographe est équipé de 2 colonnes remplies de type Porapak (O et N) et fonctionne en isotherme à 80 °C sous gaz vecteur argon-méthane ou azote. Le gaz à analyser est envoyé, soit grâce à un injecteur pour colonne remplie, soit par une vanne à gaz. Le protoxyde d'azote est identifié par un détecteur à capture d'électrons (ECD), lequel est très sensible aux composés électronégatifs comme le protoxyde d'azote.

Cette technique analytique est utilisée classiquement dans les laboratoires d'analyses et très peu usitée comme analyseur de terrain.

■ La méthode d'analyse la plus utilisée pour mesurer des concentrations en N₂O sur des sites grandeur réelle est la méthode d'**analyse par absorption d'un faisceau de radiations infrarouges** non dispersées (norme Afnor NF X 20-301). Cette méthode permet de doser en continu des gaz présentant des bandes d'absorption dans l'infrarouge entre 2 et 10 mm.

Tous les gaz polyatomiques peuvent être analysés avec cette méthode à l'exception des gaz diatomiques symétriques qui ne présentent pas de bandes d'absorption en infrarouge (O₂, N₂, etc.).

Les seuils de détection des appareils utilisant ces technologies sont variables selon les gaz. Pour le protoxyde d'azote, il serait de l'ordre de la partie par million de volume. Avec ces appareils, la sélectivité est très variable du fait que les bandes d'absorption se chevauchent entre plusieurs gaz.

4. Procédés de traitement

Le contrôle et la réduction des émissions de protoxyde d'azote peuvent être réalisés à deux niveaux : à la source ou après traitement des gaz produits.

4.1 Réduction à la source

■ **L'approche la plus élégante** pour minimiser les émissions de protoxyde d'azote est de **réduire fortement leur production à la source**.

Dans le cas des émissions diffuses générées par les sols agricoles, la production de N₂O est la conséquence directe des transformations de l'azote par les bactéries du sol (ie, nitrification et dénitrification). Pour produire moins de N₂O, il conviendrait de moins amender les sols en fertilisants azotés. Cette solution n'est envisageable que si la fertilisation azotée des productions végétales est réalisée en visant l'optimum économique plutôt que l'optimum de rendement, car, dans ce second cas de figure, pour l'atteindre la sur-fertilisation est souvent réalisée.

De plus, pour optimiser au maximum l'apport de fertilisant, la teneur en azote du sol doit être estimée en prenant en compte les apports antérieurs de fumures organiques (incorporation des résidus de végétaux, fumiers) qui minéralisent et libèrent de l'azote disponible pour les plantes [24]. Pour réduire les émissions occasionnées par les sols, la fertilisation doit être réalisée au bon moment car les cultures végétales, ainsi que les micro-organismes du sol, sont en compétition pour l'azote du sol [25].

Si les apports au sol sont importants et que le développement des végétaux est faible, tandis que l'humidité et la température du sol sont importantes, les bactéries dénitrifiantes et nitrifiantes peuvent utiliser l'azote minéral comme substrat.

Enfin, le choix de la formulation chimique d'apport azoté peut être préjudiciable ou non. Certaines études [26] rapportent que l'utilisation d'urée est meilleure que l'emploi de nitrate d'ammonium pour fertiliser les prairies. Néanmoins, il est difficile d'associer l'utilisation d'un type de fertilisant azoté et les émissions de protoxyde d'azote qui en résultent.

■ Pour les procédés industriels de production d'acide nitrique, les émissions de N₂O peuvent être minimisées à la source. **Deux voies de réduction à la source sont envisageables : la décomposition homogène et la modification des toiles de platine.**

- La **décomposition homogène** (EU patent EP 0 359 286 B1) nécessite la mise en œuvre d'un réacteur d'oxydation de l'ammoniac, de dimension suffisante afin que le gaz de procédé reste à une haute température sur la durée, permettant d'obtenir ainsi la décomposition thermique du N₂O produit en diazote et oxygène, avec des rendements qui peuvent présenter quelques limitations.

- Quant à la **modification des toiles de platines**, des travaux de recherche sont en cours afin de modifier la composition des toiles et éviter, à la source, la formation du N₂O. Les potentialités de réduction des rejets par cette méthode semblent toutefois limitées et des conséquences sur le rendement de l'atelier de production ne peuvent être totalement écartées.

4.2 Réduction par traitement des gaz

Bien que le protoxyde d'azote soit thermodynamiquement instable, la molécule de N₂O est, elle, stable dans les conditions normales de température et de pression.

L'énergie d'activation pour briser la liaison N—O de la molécule est de 250 kJ/mole et la température requise doit être supérieure à 630 °C [27] pour réaliser la réaction suivante :



Dans ces conditions, pour traiter un effluent gazeux plus ou moins riche en protoxyde d'azote, plusieurs techniques sont aujourd'hui disponibles telles que la **décomposition catalytique** et la **décomposition thermique**. D'autres techniques sont également à l'étude telles que la réduction catalytique sélective par l'ammoniac/méthane sur zéolites.

■ Du fait de la haute valeur de l'énergie d'activation, l'utilisation d'un catalyseur peut permettre de diminuer l'énergie d'activation à des valeurs comprises entre 50-160 kJ/mol [27].

Classiquement, dans ce type de procédé, l'effluent gazeux chargé en N₂O est chauffé et, parfois, comprimé, avant d'entrer dans un réacteur en lit fixe contenant le catalyseur. Ce réacteur est thermiquement contrôlé, après réaction, le gaz traité est transféré vers un échangeur thermique avant d'être évacué vers l'atmosphère. La réaction est exothermique ce qui permet de préchauffer le gaz à l'entrée.

Tableau 2 – Exemples de conditions réactionnelles de la décomposition catalytique [28]

Catalyseur	Température (°C)	Conversion (%)	Concentration en N ₂ O en entrée (%)
CaO, CuAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	480	> 99,9	23
Ag/Al ₂ O ₃	550	> 99	23
CoO, NiO/ZrO ₂	402	98,5	100
Modernite/NH ₄ /Fe	540	99,7	50
Rh ₂ O ₃ /ZnO	500	100	0,1

Différents types de catalyseurs peuvent être mis en œuvre à différentes températures (tableau 2).

Cette réaction de décomposition catalytique est performante quelles que soient les concentrations en N₂O à l'entrée du réacteur. Par contre, le catalyseur est sujet à désagrégation thermique, désactivation thermique et chimique, ce qui peut conduire à la complète perte d'activité du réacteur de catalyse.

■ La destruction du protoxyde d'azote peut aussi être réalisée par décomposition thermique, sans utilisation de catalyseur. Cette décomposition thermique requiert une haute température dans le réacteur, souvent comprise entre 800 et 1 000 °C. Les réactions mises en œuvre sont les suivantes :



Cette méthode génère de l'azote et de l'oxygène moléculaire (N₂ et O₂) mais aussi de l'oxyde nitrique qui peut ensuite être récupéré sous la forme d'acide nitrique.

Après réaction, le gaz traité est transféré vers un échangeur thermique, avant d'être évacué vers l'atmosphère. La réaction est

exothermique ce qui permet de préchauffer le gaz à l'entrée. Quel que soit le type de mise en œuvre, le rendement de conversion du N₂O par décomposition thermique peut atteindre plus de 99 % !

■ D'autres technologies peuvent être utilisées comme la *catalyse sélective* en présence d'un réducteur. Cette technique met en œuvre l'utilisation du système catalytique zéolitique (Fe-ZSM-5) en présence d'un réducteur (propane). Suivant la constitution de l'effluent gazeux à traiter, les rendements de conversion peuvent être affectés, en particulier si la présence d'eau est importante [29].

5. Conclusions-perspectives

Malgré l'effort réalisé par l'industrie de la chimie et, notamment, les industriels produisant l'acide nitrique et adipique, ce secteur rejette encore annuellement 28 kt de N₂O. Des techniques aujourd'hui sont disponibles pour produire ces acides en minimisant la production de protoxyde d'azote, aussi bien en traitement des gaz rejetés vers l'atmosphère, que lors de la production de ces acides.

Si un effort important a été fait dans le domaine de l'industrie chimique pour réduire les émissions de protoxyde d'azote, certains secteurs peuvent encore faire des efforts afin de réduire les flux de N₂O d'origine anthropique, notamment le milieu agricole qui reste actuellement la première source de N₂O.

La gestion des fertilisants chimiques et organiques qui est la principale source de N₂O, doit être raisonnée et optimisée de telle sorte que les intrants azotés ajoutés au sol soient utilisés par les cultures végétales et non pas les micro-organismes du sol.

Enfin, la prospection de nouvelles sources doit toujours être effective tant les procédés de production industriels changent et un regard attentif doit être porté sur ces nouvelles techniques.