

**Etude qualitative de l'effet de la température sur
l'oxydation d'un composé organique volatil par un
plasma non-thermique dans l'air**

Pedro Affonso Nobrega, Laurent Fulcheri

► **To cite this version:**

Pedro Affonso Nobrega, Laurent Fulcheri. Etude qualitative de l'effet de la température sur l'oxydation d'un composé organique volatil par un plasma non-thermique dans l'air. CAE XIII - 13ème Colloque sur les Arcs Electriques, Institut Jean Lamour (UMR CNRS - Université de Lorraine) Mar 2017, Nancy, France. hal-01505657

HAL Id: hal-01505657

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01505657>

Submitted on 11 Apr 2017

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.

Etude qualitative de l'effet de la température sur l'oxydation d'un composé organique volatil par un plasma non-thermique dans l'air

Pedro AFFONSO NOBREGA^{1*}, Laurent FULCHERI¹

¹ MINES ParisTech, PSL Research University, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France.

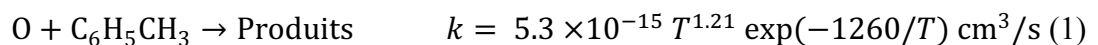
^{*}(auteur correspondant : pedro.affonso_nobrega@mines-paristech.fr)

Résumé - L'oxydation de composés organiques volatils dans un plasma non-thermique est une alternative pour le traitement de cette catégorie de polluants atmosphériques. Dans l'air à température ambiante, les réactions d'oxydation qui détruiraient les composés organiques sont concurrencées par la formation d'ozone, dont la vitesse est très sensible à la température. Ce travail propose une approche simple pour comprendre comment la température de l'air peut contribuer à améliorer l'efficacité de l'oxydation des composés organiques volatils par un plasma non-thermique.

1. Introduction

Les composés organiques volatils (COV) forment une vaste catégorie de polluants atmosphériques qui peuvent nuire à la santé humaine et l'environnement. Par ailleurs, même présents à faible concentration, certains de ces composés peuvent être fortement odorants. Aujourd'hui, il n'existe pas de méthode de traitement adaptée à des forts débits d'air contenant des faibles concentrations de COV. Une alternative est l'utilisation d'un plasma non-thermique produisant des espèces réactives [1]. Ces espèces contribueront à la destruction des composés organiques présents dans l'air, notamment par des réactions d'oxydation. Les réactions d'oxydation sont concurrencées par la formation d'ozone dans la décharge [2], qui constitue donc une perte d'efficacité. Comme la cinétique de la formation et de la décomposition de l'ozone est très sensible à la température, ce paramètre est fondamental pour assurer l'efficacité énergétique d'un tel procédé de traitement.

L'effet de la température sur l'efficacité de la destruction de COV par des plasmas non-thermiques a déjà été démontré expérimentalement. A titre d'exemple nous pouvons citer les travaux de Blin-Simiand et al. [2,3,4] sur le formaldéhyde et le toluène, ainsi que ceux de Lock et al. sur le méthanol et le sulfure de diméthyle (DMS) [5]. Blin-Simiand et al. [2] suggèrent que l'augmentation de la température agit de deux façons. D'une part, elle augmente la vitesse des réactions d'oxydation des COV. Le toluène, par exemple, est oxydé par l'oxygène atomique selon [4] :



D'autre part, l'augmentation de température change les voies de consommation des atomes d'oxygène, avec une moindre formation d'ozone à haute température. D'après [2], 97% de l'oxygène atomique produit dans la décharge est consommé par la formation d'ozone à 20°C, contre 15% à 300°C. En effet, la formation d'ozone se fait par deux réactions [2] :



Les constantes de vitesse de ces réactions sont fonctions décroissantes de la température. Comme la formation d'ozone concurrence l'oxydation des COV, l'efficacité du traitement est plus importante à température élevée.

Le chauffage de l'air à être traité peut donc améliorer l'efficacité énergétique du traitement par plasma non-thermique. C'est une alternative intéressante, notamment si l'apport de chaleur peut se faire à faible température (100°C – 300°C) et être fourni par la récupération de chaleur fatale¹ issue d'autres procédés. D'un autre côté, les contraintes liées à la tenue en température compliquent le design d'un réacteur plasma. Il serait préférable de pouvoir chauffer le gaz en post-décharge, de façon à décomposer l'ozone produit par le plasma non-thermique et libérer de l'oxygène atomique pour l'oxydation de COV. Ainsi, dans ce travail, nous nous proposons à étudier qualitativement l'effet de la température sur la production d'ozone et la destruction de COV lorsque le gaz est chauffé en aval du réacteur plasma ou en post-décharge.

2. Méthode

Pour évaluer l'effet de la température sur la production d'ozone et la destruction de COV dans un réacteur plasma non-thermique, nous réalisons une étude numérique avec la bibliothèque CANTERA [7], qui permet la simulation de réseaux de réacteurs 0D avec des mécanismes cinétiques complexes. Par ailleurs, les hypothèses suivantes sont adoptées :

- I. Le réacteur plasma est modélisé par un réacteur de type piston.
- II. La température du réacteur est considérée uniforme et constante, les variations d'enthalpie suite aux réactions chimiques ou à la relaxation d'espèces excitées dans le plasma ne sont pas prises en compte. L'équation d'énergie n'est pas résolue.
- III. L'effet du plasma est de produire des atomes d'oxygène par la réaction irréversible :

$$\text{R1 : O}_2 \rightarrow 2\text{O} \quad r_1 = G\bar{P}[\text{O}_2]. \quad (4)$$
 dont la constante de vitesse proportionnelle à la puissance spécifique du plasma, donnée par $\bar{P} = P/V$, où V est le volume du réacteur. La constante de proportionnalité est le facteur G , qui donne combien de molécules de O_2 sont dissociées par eV.
- IV. Le facteur G est indépendant de la température.
- V. La décomposition du toluène, COV utilisé comme référence, a lieu par l'équation globale [4] :



$$k_2 = 5.3 \times 10^{-15} T^{1.21} \exp(-1260/T) \text{ cm}^3/\text{s} \quad (6)$$

Nous supposons que la réaction R2 a la même vitesse que la réaction $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{Produits}$. La différence entre ces deux réactions est le coefficient stœchiométrique du réactant O. Dans R2 nous considérons que chaque molécule de toluène détruite consomme 5 atomes d'oxygène. Cela correspond à la consommation d'oxygène atomique par des réactions avec des produits de l'oxydation du toluène. Cette valeur a été obtenue expérimentalement dans [8].

- VI. En parallèle à la réaction avec l'éthanol, l'oxygène atomique peut être perdu par la formation d'ozone par des réactions à trois corps [2] et par la réaction avec l'ozone [9]:

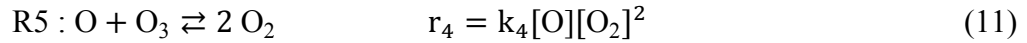


$$k_3 = 5.58 \times 10^{-29} T^{-2.0} \text{ cm}^6/\text{s} \quad (8)$$



$$k_4 = 5.17 \times 10^{-27} T^{-2.8} \text{ cm}^6/\text{s} \quad (10)$$

¹ Selon l'ADEME, 51 TWh ou 16% de la consommation de combustibles dans l'industrie française sont rejetés sous forme de chaleur fatale [6].



$$k_4 = 2.0 \times 10^{-11} \exp(-2300/T) \text{ cm}^3/\text{s} \quad (12)$$

La terminaison non-linéaire $O + O + M \rightarrow O_2 + M$ est négligée car la concentration de O reste faible.

- VII. Le réacteur est constitué d'un tube de diamètre interne 10.4 mm et de 50 mm de longueur. La zone de post décharge est identique au réacteur.
- VIII. Le débit d'air en entrée est de 1 L/min aux conditions normales de température et pression (NTP). L'air en entrée est sec et contient 50 ppm de toluène.
- IX. Le gaz peut être chauffé soit en amont du réacteur, et dans ce cas il est considéré à la température finale T et dans le réacteur et en post-décharge. Alternativement, le gaz peut être chauffé en post-décharge. Dans ce deuxième cas, la température du gaz passe instantanément de la température initiale $T = 20^\circ\text{C}$ à la température finale T à la sortie du réacteur.

3. Résultats

La figure 1 montre des courbes de niveau du taux d'abattement du toluène en fonction de l'énergie spécifique (*specific energy input*, SEI) et de la température du gaz pour deux types de chauffage : avant le réacteur et en post-décharge. Nous pouvons voir que le chauffage avant le réacteur améliore l'efficacité du traitement, i.e. une moindre SEI est nécessaire pour atteindre le même taux d'abattement. Il est remarquable qu'un chauffage au delà de 150°C - 200°C n'a pas un effet significatif sur l'efficacité. L'allure des courbes de niveau pour le chauffage en post-décharge est tout autre. Aucun effet n'est observable avant que la température ne soit plus grande que 150°C . L'efficacité augmente alors brusquement jusqu'aux alentours de 250°C . Au delà de 350°C , l'efficacité est la même pour le chauffage avant le réacteur ou en post-décharge.

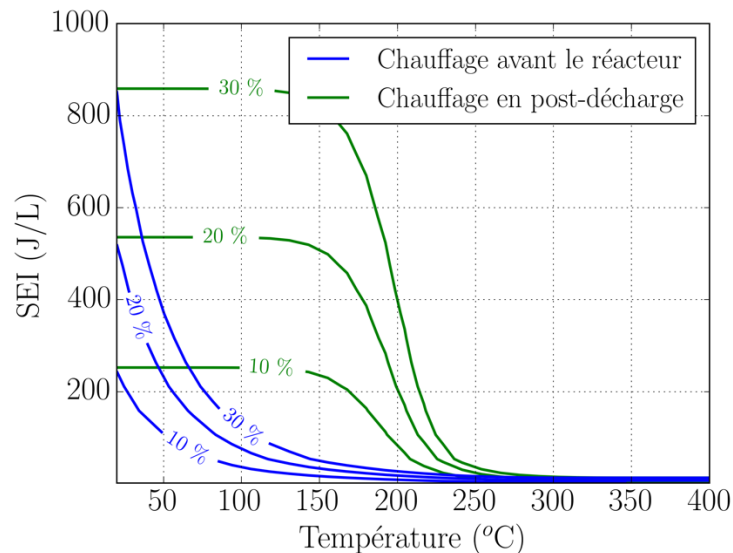


Figure 1 : Courbes de niveau du taux d'abattement du toluène en fonction de l'énergie spécifique (*specific energy input*, SEI) et de la température du gaz pour deux types de chauffage : avant le réacteur et en post-décharge.

La différence entre les deux courbes s'explique par la cinétique des réactions R2-R5. Dans le cas du chauffage en aval du réacteur, l'augmentation de la température diminue

considérablement les constantes k_3 et k_4 , ce qui permet à la concentration d'oxygène atomique de rester plus élevée et donc, d'accélérer la réaction R2, augmentant l'abattement du toluène. D'un autre côté, lors du chauffage en post-décharge, l'abattement de toluène supplémentaire s'origine dans une forte libération de O par les réactions inverses de R3 et R4. Cette libération de O n'a lieu de façon significative qu'à partir d'une température de 150°C.

4. Commentaires finaux

L'approche utilisée ici présente quelques limitations. Ces limitations découlent des hypothèses simplificatrices adoptées, notamment sur deux points : l'écoulement dans le réacteur et son caractère homogène et le mécanisme cinétique simplifié, notamment par l'absence de réactions avec sous-produits de l'oxydation du toluène et d'espèces contenant de l'azote et de l'hydrogène. Néanmoins, la simplification adoptée permet de mieux saisir les effets liés à la perte d'oxygène atomique par la formation d'ozone et les variations avec la température.

Malgré ces limitations, les résultats présentés ici fournissent une aide précieuse pour le design de réacteurs basés sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de polluants atmosphériques, et en particulier de composés organiques volatils. Si le chauffage en post-décharge est plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue d'ingénierie, les températures nécessaires sont plus élevées que si le gaz est chauffé en amont du réacteur. Dans ce dernier cas, un chauffage de 20°C à 75°C peut suffire à diviser par quatre l'énergie spécifique nécessaire à l'abattement de 30% des 50 ppm de toluène en entrée. Un tel résultat est d'autant plus intéressant qu'à ce niveau de température, de la chaleur fatale provenant d'autres procédés d'un site industriel peut être utilisée pour le chauffage de l'effluent en amont du traitement.

Références

- [1] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter et C. Leys, 'Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abattement', *J. Hazard. Mater.*, 2011, 195, 30–54.
- [2] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, et L. Magne, 'Removal of Formaldehyde by a Pulsed Dielectric Barrier Discharge in Dry Air in the 20°C to 300°C Temperature Range', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49 (195202), 1–12.
- [3] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, F. Jorand, C. Postel et J.-R. Vacher, 'Removal of Formaldehyde in Nitrogen and in Dry Air by a DBD: Importance of Temperature and Role of Nitrogen Metastable States', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42 (122003), 1–5.
- [4] N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers et C. Postel, 'Influence of Temperature on the Removal of Toluene by Dielectric Barrier Discharge', *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2007, 1 (1), 64–70.
- [5] E. H. Lock, A. V. Saveliev et L. A. Kennedy, 'Methanol and Dimethyl Sulfide Removal by Pulsed Corona Part I: Experiment', *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26 (6), 527–542.
- [6] ADEME, 'La chaleur fatale dans l'industrie', 2015.
- [7] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, et R. L. Speth, 'Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes', <http://www.cantera.org>, 2017. Version 2.3.0.
- [8] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel et J.-R. Vacher, 'Plasma Reactivity and Plasma-Surface Interactions during Treatment of Toluene by a Dielectric Barrier Discharge', *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2008, 28 (4), 429–466.
- [9] B. Eliasson, M. Hirth et U. Kogelschatz, 'Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1987, 20, 1421–1437.

Remerciements

Pedro Affonso Nobrega remercie la région Provence-Alpes Côte d'Azur pour le soutien à sa bourse de doctorat.