

Génie chimique appliqué au développement d'un réacteur plasma non-thermique pour la destruction de composés organiques volatils

Pedro Affonso Nobrega, Vandad-Julien Rohani, Laurent Fulcheri

► **To cite this version:**

Pedro Affonso Nobrega, Vandad-Julien Rohani, Laurent Fulcheri. Génie chimique appliqué au développement d'un réacteur plasma non-thermique pour la destruction de composés organiques volatils. CAE XIII - 13ème Colloque sur les Arcs Electriques, Institut Jean Lamour (UMR CNRS - Université de Lorraine) Mar 2017, Nancy, France. hal-01505662

HAL Id: hal-01505662

<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01505662>

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.

Génie chimique appliqué au développement d'un réacteur plasma non-thermique pour la destruction de composés organiques volatils

Pedro AFFONSO NOBREGA^{1*}, Vandad ROHANI¹, 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 - Ce travail vise à faire le lien entre des concepts de base du génie chimique et la destruction de composés organiques volatils par des plasmas non-thermiques. Ce lien se base sur un nombre de Damköhler pour un réacteur plasma non-thermique, défini comme le ratio entre l'énergie spécifique et l'énergie caractéristique. Enfin, nous montrons, à titre d'exemple, comment le génie chimique a été utilisé dans le design d'un réacteur pour le traitement de composés organiques volatils par des plasmas non-thermiques.

1. Introduction

Nombre d'études ont démontré à l'échelle du laboratoire qu'il était possible de détruire des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air par l'action de décharges électriques hors-équilibre qui produisent un plasma non-thermique [1]. Cela ouvre une alternative aux méthodes traditionnelles de traitement d'effluents gazeux contenant de COV, telles que l'adsorption par charbons actifs ou l'oxydation thermique, peu adaptées à la combinaison de débits importants et faibles concentrations de COV. Cependant, l'utilisation des plasmas non-thermiques pour le traitement de COV à échelle industrielle reste un défi, dont les principaux obstacles à surmonter sont l'efficacité énergétique du procédé et la formation de sous-produits indésirables.

Dans le cadre du projet RECOVER, soutenu par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), nous cherchons à développer un réacteur pour démontrer la faisabilité d'un procédé de traitement de COV par plasma non-thermique à échelle semi-industrielle (capacité de 250 Nm³/h). Classiquement, le développement d'un réacteur chimique se base sur deux informations : la cinétique de la réaction et la distribution du temps de séjour [2]. Dans le cas d'un réacteur plasma, ces deux informations sont très difficiles à obtenir. D'une part les mécanismes cinétiques sont très complexes, avec des nombreuses espèces excitées dont les taux de formation et destruction dépendent des caractéristiques de décharges hautement hétérogènes et instationnaires. D'autre part, l'hydrodynamique du réacteur peut être modifiée par les décharges électriques et l'utilisation de traceurs pour la détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour peut changer le comportement de ces mêmes décharges.

2. Principes basiques du génie chimique

Dans cette section, nous nous inspirons du livre « Génie de la réaction chimique » de J. Villermaux [2].

Dans le génie chimique classique, trois types de réacteurs idéaux sont couramment utilisés comme modèles de réacteurs réels plus complexes :

- Le réacteur parfaitement agité fermé (*well stirred reactor*, *WSR* ou *batch reactor*)
- Le réacteur parfaitement agité continu (*continuous stirred tank reactor*, *CSTR*)
- Le réacteur piston (*plug flow reactor*, *PFR*)

Dans le réacteur parfaitement agité fermé ou WSR, des réactants réagissent au long du temps sans qu'il y ait d'entrée ou sortie de matière. Par ailleurs, les variables d'état telles que la température et les concentrations sont uniformes au sein du réacteur, du fait de l'agitation parfaite. Cela est aussi le cas pour le réacteur parfaitement agité continu ou CSTR. En revanche, le CSTR admet des entrées et sorties de matière en régime permanent. Les variables d'état en sortie du CSTR sont les mêmes que celles au sein du réacteur. Enfin, le réacteur piston ou PFR correspond à une configuration tubulaire, où les variables d'état sont uniformes sur chaque section transversale du tube et ne varient qu'au long de son axe. Le PFR est aussi en régime permanent.

A partir des bilans de masse et espèces, nous pouvons montrer que pour une réaction du premier ordre du type $A \rightarrow B$ avec taux de réaction $r = kC_A$, les concentrations résiduelles de A sont données, pour chaque type de réacteur, par :

$$\text{WSR: } C_A/C_{A0} = \exp(-kt) \quad (1)$$

$$\text{CSTR: } C_A/C_{A,in} = 1/(1 + k\tau) \quad (2)$$

$$\text{PFR: } C_A/C_{A,in} = \exp(-k\tau) \quad (3)$$

où τ est le temps de passage donné par le ratio entre le volume du réacteur V et le débit de fluide en entrée Q . C_{A0} est la concentration initiale de A dans le WSR et $C_{A,in}$ la concentration de A dans en entrée du CSTR ou du PFR.

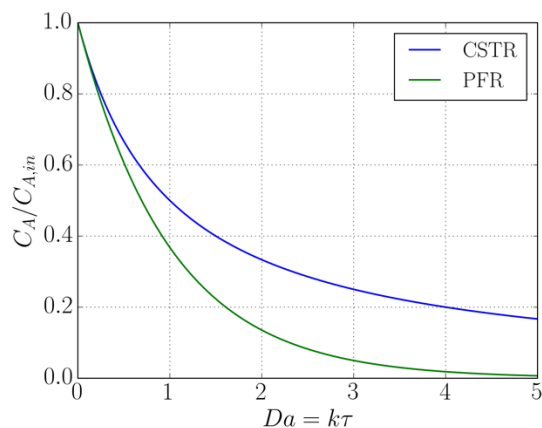


Figure 1 : Evolution de la fraction résiduelle $C_A/C_{A,in}$ en fonction de du nombre de Damkhöler Da pour une réaction du premier ordre du type $A \rightarrow B$ avec taux de réaction $r = kC_A$ dans un CSTR et dans un PFR.

Nous pouvons faire quelques remarques à propos des performances de ces trois types de réacteurs :

- I. Un PFR de volume V correspond à un nombre infini de CSTR avec un volume infinitésimal dV placés en série.
- II. Un CSTR est équivalent à un PFR de même volume et taux de recirculation infini.
- III. Le WSR et le PFR sont analogues s'il n'y a pas d'expansion du gaz à l'intérieur du réacteur. Dans ce cas, les résultats obtenus avec un temps t dans un WSR sont les mêmes qu'avec un temps de passage $\tau = t$ dans un PFR.
- IV. Le temps de passage n'est égal au temps de séjour que s'il n'y a pas d'expansion (ou contraction) du gaz dans le réacteur. Cette expansion peut être due à des changements de température ou de concentrations d'espèces suite aux réactions.
- V. Pour une réaction de type $A \rightarrow$ produits d'ordre n , la conversion optimale de A est obtenue avec un PFR si $n > 0$ et avec un CSTR si $n < 0$. Les deux conversions sont égales pour $n = 0$.

- VI. Pour une réaction du premier ordre, $k\tau$ est le nombre de Damköhler Da , qui correspond au ratio entre les temps caractéristiques de l'écoulement (τ) et de la réaction chimique ($\tau_c = 1/k$). Pour une réaction d'ordre n , $Da = k_n C_{A,in}^{n-1} \tau$.
- VII. Pour des faibles valeurs du nombre de Damköhler ($Da \approx 0$) et des faibles conversions ($C_A/C_{A0} \approx 1$), les réacteurs PFR et CSTR sont équivalents.

La figure 1 montre l'évolution de la fraction résiduelle $C_A/C_{A,in}$ en fonction de du nombre de Damköhler Da correspondant aux équations 2 et 3 (CSTR et PFR, respectivement). On remarque que pour $C_A/C_{A0} > 0.8$ ($Da < 0.2$), les fractions résiduelles pour le CSTR et le PFR sont similaires. En revanche, les courbes s'écartent au fur et à mesure que Da augmente. Ainsi, pour $Da = 4$, la fraction résiduelle est égale à 0.2 pour le CSTR et 0.02 pour le PFR. On voit donc que des aspects hydrodynamiques peuvent impacter considérablement la performance d'un réacteur chimique.

3. Application à un réacteur plasma non-thermique

La question qui se pose maintenant est comment nous pouvons transposer les concepts présentés dans la section 2 à un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques pour la destruction de composés organiques volatils.

Dans la littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique, l'énergie spécifique (*specific energy input*, SEI) est définie comme le ratio entre la puissance dissipée dans le plasma P et le débit de gaz en entrée du réacteur Q ($= V/\tau$) :

$$SEI = P/Q = P\tau/V \quad (4)$$

La performance du traitement d'un COV par plasma est en général caractérisée par des courbes de la fraction résiduelle $C_{COV}/C_{COV,in}$ en fonction de la SEI. Pour une même fraction résiduelle, le traitement plus efficace est celui qui requiert une SEI plus faible. Il est bien connu que ces courbes de fraction résiduelle en fonction de la SEI peuvent être approximés par des exponentielles de type :

$$C_{COV}/C_{COV,in} = \exp(-SEI/\beta) \quad (5)$$

au moins pour des valeurs de $C_{COV}/C_{COV,in}$ suffisamment faibles. Le paramètre β est l'énergie caractéristique, une mesure de l'efficacité énergétique du traitement.

Nous pouvons établir un lien avec le génie chimique classique en définissant un nombre de Damköhler, avec l'aide de l'équation 4 :

$$Da = SEI/\beta = P\tau/\beta V = \tau/\tau_c \quad (6)$$

Selon cette définition, le temps caractéristique de la réaction τ_c serait donné par :

$$\tau_c = \beta V/P \quad (7)$$

L'équation 5 devient alors analogue à l'équation 3 qui donne la fraction résiduelle pour une réaction du premier ordre dans un PFR :

$$C_{COV}/C_{COV,in} = \exp(-Da) \quad (8)$$

Cela est cohérent avec le fait que la plupart des réacteurs basés sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de polluants sont construits en forme de tube et s'approchent donc d'une configuration de réacteur piston. Par ailleurs, les courbes de fraction résiduelle en fonction de la SEI sont concaves, ce qui indique un ordre supérieur à zéro. En d'autres mots, la vitesse de réaction décroît avec la diminution de la concentration de COV. Ainsi, d'après ce qui a été exposé dans la section 2, les réacteurs de type PFR seraient les plus efficaces pour la

décomposition des COV par des plasmas non-thermiques. Tout type de recirculation qui rapproche le réacteur d'un comportement de type CSTR fait décroître l'efficacité du traitement. Ce résultat a un impact majeur pour le design d'un réacteur pour le traitement de COV.

4. Le réacteur RECOVER

Dans le cadre du projet RECOVER, nous cherchons à développer un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de composés organiques volatils. La capacité de ce réacteur doit être de 250 Nm³/h. Si un taux de destruction de COV de 90% ($C_{COV}/C_{COV,in} = 0.1$) est souhaité et supposant une réaction du premier ordre, le nombre de Damköhler nécessaire serait, d'après les équations 2 et 3, $Da = -\ln(0.1) = 2.3$ pour un PFR et de $Da = 1/0.1 - 1 = 9.0$ pour un CSTR. Ainsi, si la valeur de β reste constante, la SEI nécessaire serait multipliée par 3.9 entre un PFR et un CSTR. Cela caractériserait une perte d'efficacité énorme pour le traitement. Or, des phénomènes hydrodynamiques tels que des recirculations associées aux décharges électriques peuvent rendre le comportement d'un réacteur plasma similaire à celui d'un CSTR [3].

Pour éviter cela, nous avons décidé d'utiliser des réacteurs en série. Si chaque réacteur se comporte comme un CSTR, au départ de l'équation 2 nous pouvons démontrer que la fraction résiduelle est donnée par :

$$C_{COV}/C_{COV,in} = 1/(1 + Da/N)^N \quad (2)$$

où N est le nombre de réacteurs en série. Pour $N = 3$ et un taux de destruction de COV de 90%, le nombre de Damköhler nécessaire est $Da = 3 \times (1/\sqrt[3]{0.1} - 1) = 3.5$, ce qui est très inférieur à $Da = 9.0$ pour un seul réacteur de type CSTR. Le choix de $N = 3$ nous semble ainsi un bon compromis entre le nombre de réacteurs et le gain d'efficacité du traitement.

5. Commentaires finaux

Dans ce travail nous avons présenté quelques concepts de base de génie chimique. Ensuite, nous avons fait le lien entre les travaux sur le traitement de composés organiques volatils par plasma non-thermique et ces concepts de base de génie chimique par la définition d'un nombre de Damköhler $Da = SEI/\beta$. Enfin, nous avons présenté un exemple de comment les concepts du génie chimique peuvent être appliqués au design d'un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de COV.

Références

- [1] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter et C. Leys, 'Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement', *J. Hazard. Mater.*, 2011, 195, 30–54.
- [2] J. Villiermaux, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Éditions Tec et Doc (1993).
- [3] M. Moscota-Santillan, A. Vincent, E. Santirso, et J. Amouroux. 'Design of a DBD wire-cylinder reactor for NOx emission control: experimental and modelling approach', *J. Clean. Prod.*, 2008, 16, 198–207.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME pour son soutien financier au projet RECOVER, dans le cadre duquel ce travail a été réalisé. Pedro Affonso Nobrega remercie la région Provence-Alpes Côte d'Azur pour le soutien à sa bourse de doctorat.