



Wilfrid FAIDER

Traitement de l'acétaldéhyde par décharges impulsives dans des mélanges de gaz atmosphériques : cinétique et efficacité énergétique

Thèse soutenue le 14 février 2013

Travail effectué sous la direction de Stéphane PASQUIERS (DR CNRS)

Cette thèse a pour objet l'analyse de la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde, CH_3CHO , à des concentrations initiales inférieures ou égale à 5000 ppm dans un mélange de gaz à base d'azote et contenant jusqu'à 20% d'oxygène, à température ambiante. L'étude a été réalisée en utilisant trois réacteurs mettant en œuvre des décharges de qualités spatiales différentes. Il s'agit d'un réacteur (UV510) à décharge pré-ionisée (photo-déclenchée) par rayonnement UV produisant un plasma homogène, et de deux réacteurs à décharge à barrière diélectrique (DBD), de géométrie plane (plan-plan) et de géométrie cylindrique (tige-tube) alimentés par impulsion HT et produisant des plasmas non homogènes à faible (plan) ou forte (cylindre) filamentation ; un diagnostic d'imagerie rapide (ns) de la DBD de géométrie plane montre que le plasma peut être considéré quasi-homogène.

En s'appuyant sur une modélisation 0D auto-cohérente de la décharge photo-déclenchée, l'étude de la cinétique du mélange $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ montre l'importance des états métastables de la molécule d'azote, triplet $\text{A}^3\Sigma_u^+$, et singlets (groupe $\text{a}^1\Sigma_u^-$, $\text{a}^1\Pi_g$, et $\text{w}^1\Delta_u$) dans la dissociation de l'acétaldéhyde. Un coefficient minimum de $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ est estimé pour le quenching des singlets par l'acétaldéhyde. Le coefficient du triplet est estimé entre $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette dissociation produit des radicaux (CH_3 , CH_3CO , HCO , H , O) et des molécules (CH_4 , CH_2CO , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 , CO). Ainsi les sous-produits majoritaires mesurés à la fin de la post décharge temporelle sont le méthane, le dihydrogène, le monoxyde de carbone et l'éthane. Les minoritaires sont l'acétylène, l'éthène, l'acétone et l'acétonitrile.

Dans les mélanges contenant de l'oxygène, l'importance de la dissociation de CH_3CHO par quenching des états métastables de N_2 diminue au profit des processus d'oxydation par le radical hydroxyle, OH , et l'oxygène atomique dans son état fondamental, $\text{O}(^3\text{P})$. La mesure résolue en temps du radical OH dans la post-décharge du réacteur UV510 montre une très forte réactivité de ce radical avec les sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde. Une densité maximum de OH égale à $3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a été mesurée pour 10 % d'oxygène et 5000 ppm d'acétaldéhyde dans le mélange, pour une énergie électrique spécifique égale à 92 J/l. Le schéma cinétique adopté pour ces mélanges donne, par la modélisation auto-cohérente, une valeur de densité plus élevée. Toutefois, la conversion de l'acétaldéhyde dans $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ est bien expliquée par le modèle, de même que les concentrations produites de méthane et d'éthane.

Enfin, la comparaison de l'efficacité énergétique des trois réacteurs étudiés montre que l'homogénéité de la décharge favorise, pour des milieux pauvres en oxygène (moins de 2 %), la conversion de l'acétaldéhyde.



Treatment of acetaldehyde in mixtures of atmospheric gases by using pulsed discharges: kinetics and energy efficiency

The present study deals with the kinetics analysis of acetaldehyde (CH_3CHO) conversion in electrical discharges with different spatial qualities at room temperature. Acetaldehyde concentrations up to 5000 ppm in nitrogen-based gas mixture containing up to 20% of oxygen have been investigated. Three different plasma reactors were used: one reactor (UV510) producing homogeneous plasma thanks to a pre-ionization by UV radiation (photo-triggered discharge), one plane-to-plane and one rod-tube dielectric barrier discharges (DBDs) reactors. Both DBDs reactors were driven by high voltage pulses allowing the production of weakly inhomogeneous plasma in the plane geometry and highly filamentary plasma in the cylindrical one. A high speed imaging diagnostic (ns range) of the plane-to-plane DBD shows that the plasma can be considered quasi-homogeneous.

Based on a self-consistent 0D model, the kinetics study of the $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture conversion in the photo-triggered discharge showed the importance of nitrogen molecule metastable states, i.e. the triplet $\text{A}^3\Sigma_u^+$ and the singlets group $\text{a}^1\Sigma_u^-$, $\text{a}^1\Pi_g$, and $\text{w}^1\Delta_u$, in the acetaldehyde dissociation process. A minimum coefficient of $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ was estimated for the quenching of N_2 singlets state by acetaldehyde. For the triplet states, the quenching coefficient was evaluated between $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. These dissociation processes produced the radicals CH_3 , CH_3CO , HCO , H , O , and the molecules CH_4 , CH_2CO , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2 , CO . Thus, the major by-products detected at the end of the post-discharge time were methane, hydrogen, carbon monoxide and ethane; smaller amounts of acetylene, ethene, acetone and acetonitrile were also detected.

In mixtures containing oxygen, the importance of the CH_3CHO dissociation processes due to N_2 metastable states quenching decreased in favour of oxidation processes promoted by the hydroxyl radical, OH , and atomic oxygen in its ground state, $\text{O}(^3\text{P})$. Time-resolved measurements of the OH density in the photo-triggered reactor showed a very high reactivity of this radical with the by-products of acetaldehyde conversion during the post-discharge. A maximum density of OH equal to $3.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ was measured for 10% of oxygen and 5000 ppm of acetaldehyde in the mixture, for a deposited electrical energy in the plasma equal to 92 J/l. The kinetic scheme adopted in the self-consistent model for the same gas mixture gave a higher density value; by the way the model is in good agreement with the acetaldehyde conversion in $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixtures, as well as with the methane and ethane produced concentrations.

Finally, the comparison of the three studied reactors energy efficiency showed that, for low oxygen content (less than 2%), the homogeneity of the discharge improved the acetaldehyde conversion.