



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 00-0214/4A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**CARACTERISATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES
COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)
DANS UNE FLAMME DE GAZ NATUREL**

novembre 2000

J.-F. PAUWELS - Laboratoire de Chimie Physique Appliquée - IUT Béthune

L.-R. SOCHET - Laboratoire Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3)
Université des Sciences et Technologies de Lille

Etude bibliographique sur les évolutions réglementaires concernant les émissions de COV

Dès 1985, la France s'est engagée à assurer une réduction de 30% des émissions de COV d'ici l'an 2000. Le protocole de Genève (1991) stipulait cette réduction pour l'ensemble des pays signataires. Le 12 juin 1997, la France a apporté la dernière ratification nécessaire ; le protocole est donc entré en vigueur à partir du 29 septembre 1997 et il a constitué alors la réglementation de base pour réduire les émissions de COV. Dans le cadre d'une stratégie globale de lutte contre l'acidification et la photo-oxydation, le Protocole de Göteborg, signé en décembre 1999, a succédé à celui de Genève et il a imposé aux différents pays signataires des valeurs limites en COV émis à atteindre pour 2010. La France est d'ailleurs concernée avec des valeurs limites d'émissions nationales fixées à 1100 kt pour 2010.

Cependant, depuis 1985, plusieurs actions ont été menées concernant les émissions des sources mobiles, des sources fixes et la taxation des COV d'un point de vue européen et français.

La réglementation en vigueur ainsi que les projets en cours, **au niveau national et européen, concernant les émissions de Composés Organiques Volatils, leur surveillance et leur contrôle sont présentés.** La Directive relative aux solvants, en préparation depuis plusieurs années, a été adoptée par le Conseil européen et sera transcrite à terme en droit national. Plusieurs arrêtés sont d'ailleurs en projet et d'autres déjà publiés au Journal Officiel Français. Actuellement, l'arrêté du 2 Février 1998 relatif aux installations classées soumises à autorisation correspond à la référence générale concernant les valeurs limites d'émissions des

COV et les diverses prescriptions. D'autres arrêtés plus spécifiques régissent certaines installations soumises à autorisation et à déclaration.

La taxation des COV a également été révisée, notamment la procédure de déclaration, la gestion de la taxe ainsi que le taux correspondant aux COV. Depuis le 30 novembre 1998, **la taxation des COV** précédemment appelée Taxe Parafiscale sur la Pollution Atmosphérique fait partie de la **Taxe Générale sur les Activités Polluantes**. Elle est imposée suivant les mêmes critères d'assujettissement. Son taux varie suivant le type de polluants ; celui des COV est fixé à 250 F/tonne.

Un nouveau protocole de réduction des émissions de polluants est actuellement en préparation, au niveau européen. Il se substituera, à terme, aux différents protocoles déjà établis sur les oxydes d'azote et sur les COV. Ce protocole sera élaboré suivant une **approche multi-polluants** (oxydes d'azote, composés organiques volatils, ammoniac) **et multi-effets** (acidification, eutrophisation, pollution photochimique). En ce qui concerne les COV, le protocole couvrira une gamme très large de sources fixes et mobiles.

Caractérisation de la dégradation de composés organiques volatils (COV) dans des flammes de gaz naturel

Dans un contexte réglementaire de plus en plus contraignant en matière de pollution atmosphérique industrielle, il est nécessaire de développer des voies de traitement ou de destruction des effluents gazeux chargés en polluants ou d'optimiser les installations existantes. Les Composés Organiques Volatils (COV) tiennent une place importante dans les émissions polluantes industrielles. Les principaux procédés de traitement des COV utilisés dans l'industrie ainsi que les dernières tendances de ce marché sont présentés dans le rapport. Parmi les techniques de destruction des COV, les épurateurs thermiques sont les plus utilisés en France. Pour faire face aux taux d'émissions à l'atmosphère de plus en plus faibles, imposés par les arrêtés, il faut optimiser la combustion de ces polluants au sein des épurateurs et avant tout, comprendre les mécanismes chimiques impliqués dans leur oxydation en condition de flamme.

Les COV émis se présentent généralement sous forme de mélanges dont les constituants principaux sont des hydrocarbures non méthaniques, aromatiques, oxygénés ou chlorés. Le manque de données concernant la dégradation de ces composés dans les flammes est un handicap à la mise au point d'un outil de simulation numérique prédictif pour le

dimensionnement correct des installations de type **épurateur thermique récupératif** par exemple.

L'objectif du contrat "Caractérisation de la dégradation thermique de COV dans une flamme de gaz naturel" est de contribuer à l'**amélioration des procédés d'épuration thermique industriels** en mettant au point un **modèle cinétique de dégradation de COV** représentatifs en présence de flamme.

L'étude a porté sur trois composés organiques volatils oxygénés, une cétone, un ester et un alcool, choisis parmi les solvants industriels les plus utilisés ou émis dans l'atmosphère. La **méthyléthylcétone** (MEC), l'**acétate d'éthyle** (AE) et le **butan-2-ol** (But-2) ont un autre point commun lié à leur structure chimique : ils comportent 4 atomes de carbone et la fonction oxygénée est portée par le second atome de carbone de la chaîne. D'autre part à l'heure actuelle, aucune étude n'a été entreprise sur la dégradation de ces COV à haute température en présence de flamme.

Dans ce but, une flamme de méthane de référence ainsi que des flammesensemencées par chaque type de **COV (1 à 3 %)** ont été étudiées. Ces flammes sont laminaires de prémélange et stabilisées à basse pression donc bien adaptées à des études cinétiques permettant la mise au point de mécanismes chimiques détaillés.

Les échantillons gazeux, prélevés en différents endroits de la flamme à l'aide d'une microsonde, sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et analysés soit par spectrométrie de masse soit par deux détecteurs, un catharomètre et un détecteur à ionisation de flamme, placés en série. Une méthode originale d'**analyse quantitative** de composés hydrocarbonés oxygénés a été notamment mise au point en couplant un échantillonneur à espace de tête avec le dispositif d'analyse chromatographique. Les mesures de température sont effectuées par un thermocouple recouvert et en présence de la microsonde de prélèvement.

A partir des observations expérimentales, nous avons construit un **schéma réactionnel d'oxydation pour chaque COV**. Le mécanisme chimique détaillé correspondant a été écrit en utilisant des données cinétiques, thermodynamiques et de transport disponibles dans la littérature et dans des bases de données, ou encore en les calculant ; il comprend 49 espèces impliquées dans 241 réactions élémentaires spécifiques à l'oxydation des COV. Ce mécanisme a été ajouté à un mécanisme d'oxydation du gaz naturel (GDF.Kin 1.0®). La

validation du mécanisme complet a ensuite été effectuée **par comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation.**

Un accord satisfaisant est obtenu entre l'expérience et la modélisation notamment dans le cas des intermédiaires hydrocarbonés et oxygénés puisque leurs fractions molaires maximales sont généralement du même ordre de grandeur et que l'allure des profils est bien reproduite par le modèle. Le mécanisme a également été validé en comparant l'évolution des fractions molaires maximales des espèces intermédiaires hydrocarbonées et oxygénées en fonction du pourcentage en COV.

L'expérience et la modélisation montrent en particulier que :

- La dégradation thermique des trois COV conduit à une **augmentation importante de CO₂** dans les gaz brûlés et de la quantité maximale de CO formé dans la zone réactionnelle.
- La présence de MEC, d'AE ou de But-2 conduit à la formation de **quantités importantes d'intermédiaires hydrocarbonés en C₂ et C₃, espèces précurseurs de la formation de suies**, chaque type de COV ayant une action spécifique sur leur évolution.
- La dégradation des COV induit la formation d'**intermédiaires oxygénés**, tels que le méthanol, le diméthyléther, l'acétaldéhyde, le propanal, l'acétone et l'acétate de vinyle, la nature du COV jouant un rôle sur les quantités produites.
- Chaque COV favorise la formation de **composés oxygénés spécifiques**. L'oxydation de la MEC favorise la formation de méthylvinylcétone, composé reconnu cancérigène. L'oxydation de l'AE provoque la formation d'éthanol et d'acide acétique. L'oxydation du But-2 conduit à la formation de méthyléthylcétone et d'acroléine, ce dernier composé étant reconnu pour sa toxicité.

La dégradation du COV peut donc entraîner la formation de composés parfois plus toxiques ou polluants que le COV lui-même. Dans nos conditions d'étude, tous les intermédiaires sont totalement détruits dans la zone réactionnelle du front de flamme et ils ne sont donc plus présents dans les gaz brûlés.

L'analyse des profils de température et des différents intermédiaires hydrocarbonés et oxygénés ainsi que de leur évolution selon le type de COV montre que la fonction alcool confère une plus grande réactivité au butan-2-ol comparée à l'acétate d'éthyle et à la méthyl éthyl cétone. Composés très réactifs, les aldéhydes ont été identifiés lors de l'oxydation des trois COV ; les quantités les plus importantes ont été observées dans les flammes

ensemencées avec du butan-2-ol. Les groupements acyloxy R-CO-O- et carbonyle -CO- rendent l'acétate d'éthyle et la méthyl éthyl cétone plus stables ; de plus, ils restent intacts lors de l'oxydation de l'acétate d'éthyle et de la méthyl éthyl cétone alors que le groupement hydroxy participe aux réactions de décomposition thermique du butan-2-ol.

L'analyse des vitesses des réactions a permis de dégager les chemins réactionnels principaux mis en jeu dans l'oxydation de la méthyl éthyl cétone, de l'acétate d'éthyle et du butan-2-ol, une étude spécifique ayant été entreprise dans le cas des intermédiaires oxygénés et hydrocarbonés spécifiques à chaque COV :

- La dégradation des trois COV s'effectue essentiellement par décomposition thermique conduisant à la formation de radicaux ou de composés stables.
- Certains intermédiaires oxygénés tels que le propanal, le diméthyléther, l'acide acétique et l'acétate de vinyle sont également consommés, de manière prépondérante, par décomposition thermique. Les voies principales de consommation des autres intermédiaires oxygénés sont des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène en présence des radicaux $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$.
- Les intermédiaires hydrocarbonés en C_4 issus de l'oxydation du butan-2-ol sont consommés à la fois par décomposition thermique et par attaque du radical $\cdot\text{OH}$.

Utilisés dans un code de calcul industriel capable de prédire le fonctionnement d'un épurateur thermique, par exemple le logiciel ADEther (Aide au Dimensionnement d'un Epurateur Thermique Récupératif) développé par Gaz de France, **les mécanismes chimiques d'oxydation des COV permettent de prévoir les concentrations des principaux polluants émis en sortie d'épurateur et de vérifier si le procédé de traitement respecte les taux d'émissions imposés par la réglementation. Ils constituent donc un outil important d'aide au dimensionnement et à la mise au point des épurateurs thermiques.**

CHARACTERISTICS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCS) DEGRADATION IN NATURAL GAS FLAMES.

Bibliographic study concerning the evolution of the regulation relative to VOCs emission

Since about twenty years, the industrial countries try to limit in a significant way the atmospheric pollution. The Geneva Protocol (1991) imposes to the signatory countries a reduction of the VOCs emissions by a factor of 30%; it was considered as the regulation reference. Because of the need of a global strategy to reduce the atmospheric pollution, the Göteborg protocol (1999) succeeded to the Geneva one and fixed the maximal level of VOCs emissions for 2010.

The regulations in force and the national and european projects concerning the VOCs emission limitation, their control and surveillance are presented. The Directive relative to the solvents has been carried out by the European Council and will be adopted by the French government. Furthermore several ministerial orders are in project or already published particularly concerning the limit level of VOCs emission for specific industrial activities.

The VOCs taxation is an important way to limit the emissions in the atmosphere. This tax is imposed to the industrial in accordance with specific criterions and its rate is linked to the kind of pollutant.

A new protocol for the reduction of pollutants emission is in discussion at the European level. It will be elaborated by an appropriate approach based on multi-pollutants and multi-effects considerations.

Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) degradation in natural gas flames.

To reduce the VOCs emissions in the atmosphere, it is necessary to develop well suited treatment processes or to optimize the existing installations. The main treatment processes and their evolutions are presented in this part. Because of their efficiency the thermal oxidisers are largely used in France. To well control these processes, the optimization of pollutant combustion is necessary and thus well understanding of involved chemical mechanisms in flame conditions.

The objective of the contract “Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) degradation in natural gas flames” is to contribute to the optimization of the industrial thermal oxidisers by developing a kinetic mechanism relative to the thermal degradation of specific VOCs in flame conditions, like methylethylketone (MEK), ethyl acetate (EA) and 2-butanol (2-But). To our knowledge, at the present time, no study has been realised about these VOCs degradation in high temperature flame conditions.

With this purpose several low pressure, laminar and premixed flames seeded with known amount of VOCs have been studied. The gaseous samples are taken from different positions in the flame by using a quartz microprobe, and analysed by chromatographic techniques associated to mass spectrometry (MS), flame ionisation (FID) or thermal conductivity (TCD) detectors. An original method for calibrating the oxygenated intermediate compounds has been developed ; it consists of the coupling of a headspace sampler with the chromatographic analytical techniques. Temperature measurements have been established by using the coating thermocouple technique in the presence of the microprobe.

From the experimental measurements we have developed a reactional scheme for each of the three VOCs. The corresponding detailed chemical mechanisms have been established by using the kinetic, thermodynamic and transport properties data available in the literature or calculated : it takes into account 49 specific species involved in 241 elementary reactions. This mechanism has been added to a natural gas oxidation mechanism (GDF.Kin 1.0®). The validation of the global mechanism has been realised by comparison of the experimental results to the modelled ones in a large experimental conditions range.

The experimental and numerical results show that:

- The thermal degradation of the three VOCs leads to an important increase of the CO₂ concentration in the burnt gases and of the CO concentration in the reaction zone.
- The presence of MEK, EA or 2-But induces the formation of high quantities of C₂ and C₃ hydrocarboned intermediates which may lead to the formation of soot. Each VOC has a specific influence on these intermediate compounds.
- The thermal degradation of each VOC produces specific oxygenated intermediates. The oxidation of MEK enhances the production of methylvinylketone which is a cancer-producing compound. The combustion of EA favours the formation of ethanol and acetic acid. The oxidation of 2-But leads to the formation of MEK and propenal.

These observations clearly show that the thermal degradation process may induce the formation of chemical compounds more toxic than the initial VOC. The combustion parameters have to be optimized to limit the production of such kind of pollutants. In our experimental conditions all the intermediate compounds are totally consumed in the reaction zone.

The analysis of the elementary reactions rates allows the determination of the main reaction pathways involved in the VOCs oxidation process. The following observations have been pointed out:

- The degradation of the three VOCs occurs mainly by a thermal decomposition process allowing the formation of radical or stable species.
- Some of the oxygenated intermediates such as propanal, dimethylether, acetic acid and vinyl acetate are mainly consumed by thermal decomposition. The other oxygenated compounds are mainly consumed by hydrogen atom abstraction reactions in the presence of H and OH reactive species.
- The C₄ hydrocarboned intermediates, produced by oxidation of 2-But, are consumed via thermal decomposition and OH radical attacks.

The chemical mechanism relative to the high temperature oxidation of VOCs in flame conditions can be used in an industrial code like ADETheR (Aide au Dimensionnement d'un Epurateur Thermique Récupératif, GDF) to predict the concentrations of the main pollutants produced in a thermal oxidiser. Such a system constitutes a very important aid for the optimization of thermal oxidisers.