



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 94-0213/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DES
PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE DES COMPOSES
ORGANIQUES VOLATILS (COV)**

mars 1996

J.-P. SAWERYSYN - Laboratoire Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3)
Université des Sciences et Technologies de Lille

INTRODUCTION GENERALE

Trois objectifs principaux ont été fixés à cette étude :

1- réaliser une **étude bibliographique** conduisant à faire :

- * un examen critique des différentes méthodes proposées dans la littérature pour caractériser sur le plan thermodynamique et cinétique les processus de dégradation thermique des Composés Organiques Volatils (COV),

- * une mise au point sur les différentes normes nationales et communautaires visant à réduire les émissions de COV à partir de sources fixes.

2- effectuer une **étude cinétique expérimentale** sur :

- * les processus de dégradation thermique du **para-xylène pur** en fonction de la température et du temps de séjour,

- * les processus de dégradation thermique d'un **mélange de deux solvants "isopropanol-acétone"** afin d'évaluer les effets synergiques pouvant apparaître lors de leur traitement simultané.

Pour ces deux échantillons, les conditions optimales de traitement thermique seront établies en fonction de la température et du temps de séjour. Un diagramme "température-temps de séjour" sera établi et comparé avec celui d'autres solvants.

3- élaborer des **modèles** pour :

- * rendre compte des processus de dégradation thermique du para-xylène et du mélange "isopropanol-acétone".

- * calculer les caractéristiques de combustion d'un composé organique pur ou en mélange avec d'autres COV de la même famille ou appartenant à des familles différentes.

RESUME

*** Mise au point, aussi exhaustive que possible, sur les normes nationales et communautaires réglementant les émissions de COV**

Ces normes sont de réelles contraintes ayant des incidences économiques conduisant les industriels à mieux intégrer le facteur "environnement" dans la conception même de leur procédés. Cette démarche représente non seulement un défi pour les industriels mais également pour la communauté scientifique.

*** Examen des différentes méthodes proposées pour caractériser sur le plan thermodynamique et cinétique les processus de dégradation thermique des COV et éventuellement, établir une méthode de classement des COV selon divers critères d'incinérabilité.**

De nombreuses méthodes ont été envisagées mais elles sont toutes plus ou moins partielles en raison de la complexité même des systèmes et des processus chimiques mis en jeu. Toute méthode prédictive suppose la connaissance aussi précise que possible de la nature des effluents à incinérer, ce qui en pratique n'est pas toujours le cas. De plus, les dimensions et les formes des incinérateurs peuvent influencer de façon significative l'efficacité de la combustion.

*** Etude expérimentale de la cinétique des processus d'oxydation thermique d'un solvant aromatique (le para-xylène) et celle d'un mélange équimolaire isopropanol/acétone dans des conditions correspondantes à celles de la post-combustion.**

Les principaux produits moléculaires intermédiaires et finaux formés ont été identifiés et analysés en fonction de la température (550-800°C) et du temps de séjour (1-3 secondes) pour une concentration initiale de 0,1% vol. (1000 ppmV). Pour chaque solvant traité seul ou en mélange, les paramètres régissant la cinétique globale de leur destruction ont été déterminés.

L'examen des profils de concentration des différents solvants étudiés et du dioxyde de carbone obtenu en fonction de la température et du temps de séjour montre qu'une température minimale de 750-850°C est nécessaire pour assurer à 2 secondes de temps de séjour une oxydation totale en CO₂. La valeur réellement nécessaire peut être abaissée si l'on opère avec des concentrations initiales plus importantes que 0,1% vol.

*** Elaboration d'un mécanisme chimique détaillé d'oxydation thermique pour un mélange isopropanol-acétone comportant 4 espèces et 208 réactions élémentaires réversibles.**

Ce modèle fournit des profils calculés d'isopropanol, d'acétone et de dioxyde de carbone en accord relativement bon avec les profils expérimentaux correspondants. Un accord satisfaisant est également obtenu pour le monoxyde de carbone. Par contre, des écarts notables sont observés entre les profils calculés et expérimentaux de certaines espèces intermédiaires (méthane, acétaldéhyde et propylène).

L'étude du modèle confirme que la destruction de l'isopropanol est peu sensible à la présence initiale de l'acétone alors que la destruction de l'acétone paraît largement compensée par sa propre formation en tant que produit primaire de l'oxydation de l'isopropanol. Les températures minimales prédites par le modèle pour assurer la disparition totale des deux solvants des effluents de sortie sont très voisines.

*** Elaboration d'un mécanisme chimique détaillé d'oxydation thermique pour le para-xylène comportant 54 espèces et 158 réactions élémentaires réversibles.**

La comparaison des profils calculés et expérimentaux pour le para-xylène montre que la destruction prédite par le modèle est insuffisante quand la température et le temps de séjour augmentent. De nouvelles réactions devront être prises en compte pour améliorer les performances du modèle. La mise au point d'un tel modèle -étendu à tous les xylènes- justifie en soi le développement d'un travail de thèse.

*** Réalisation d'un logiciel permettant de calculer ou d'estimer pour un composé combustible gazeux, liquide ou solide, pur ou en mélange, les caractéristiques de combustion neutre et réelle, la température de flamme adiabatique dans l'air et les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur du composé à traiter.**

Une disquette est à disposition sur demande.

SUMMARY

A review -as comprehensive as possible- has been achieved on the national and european (EEC) regulations focused on the emissions of Volatile Organic Compounds (VOC).

These regulations are actual restraints with economical consequences leading industries to better take into account the environment factor in the conception of their processes. This approach is a challenge for industrial societies as well as for the scientific community.

The different methods proposed in the literature for describing the processes of thermal degradation of VOC and, if possible, for stating a ranking method for VOC using incinerability criteria have been inspected.

Numerous methods have been considered in the literature but they are more or less limited due to the complexity of systems and chemical reactions of interest. Every predicting method involves the knowledge as precise as possible of the chemical composition of effluents to treat, which is not always the case. Furthermore, the sizes and types of incinerators can influence the efficiency of combustion processes in a significant manner.

Kinetics of thermal oxidation processes have been experimentally investigated for an aromatic solvent (paraxylene) and for an equimolar mixture of isopropanol/dimethylketone under conditions corresponding to the ones of post-combustion.

The main molecular products (intermediates and final products) have been identified and quantified as a function of temperature (550-800 °C) and residence times (0.5-3 seconds) for an initial concentration of 0.1% vol. (1000 ppmV). For each solvent (treated pure or blended), the parameters governing the global kinetics of their destruction have been determined.

The inspection of concentration profiles of studied different solvents and the ones of carbon dioxide obtained as a function of temperature and residence times shows that a minimal temperature included in the range of 750-850 °C is necessary for ensuring the total oxidation in CO₂ at 2 seconds. This temperature can be lowered if the initial solvent concentration used for the operation is higher than 0.1%vol.

A detailed chemical mechanism has been developed for the thermal oxidation of isopropanol/dimethylketone mixture. This mechanism involves 44 species and 208 reversible elementary reactions.

The model provides calculated concentration profiles for isopropanol, dimethylketone and carbon dioxide in a relatively good agreement with the corresponding experimental profiles. A satisfactory agreement is also obtained for the carbon monoxide. In contrast, significant differences are observed

between calculated and measured profiles of some intermediates (methane, acetaldehyde, propene). The model confirms that the destruction of isopropanol is not really influenced by the initial presence of dimethylketone while the destruction of dimethylketone seems largely compensated by its own build-up as a primary product of isopropanol oxidation. The minimal temperatures predicted by the model for ensuring the complete destruction of both solvents are very close.

A detailed chemical mechanism has been also developed for the thermal oxidation of paraxylene. This mechanism involves 54 species and 158 reversible elementary reactions.

The comparison of calculated and measured concentration profiles for paraxylene shows that the destruction predicted by the model is insufficient for the treatment temperatures higher than 600°C, whatever the residence times included in the range of 0.5-3 seconds. The present model is to be considered as a preliminary model for which new developments are necessary.

A program has also been developed for calculating or estimating the characteristics of stoichiometric or real combustion for any gaseous , liquid or solid fuel, pure or blended. The temperature of adiabatic flame in air and the heat values of compounds thermally treated can also be estimated .

A diskette is available if requested.