

Avis de Soutenance

Monsieur Erwan Pannier

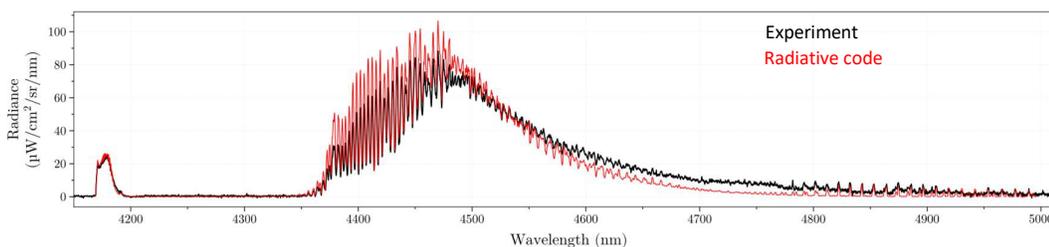
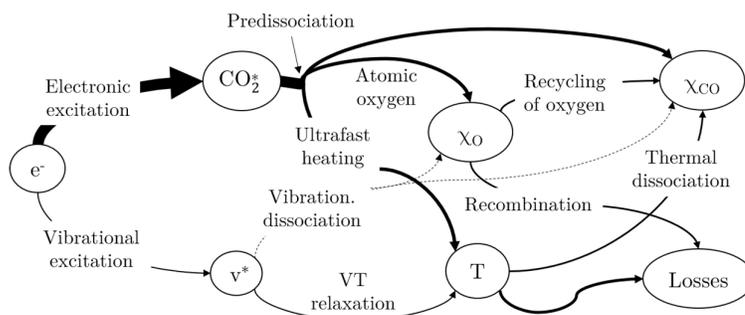
Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Conversion du CO₂ par décharges nanosecondes pulsées

dirigés par Monsieur Christophe O. Laux

Le **vendredi 15 mars** à 14h00

A CentraleSupélec, 3 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex
Théâtre Rousseau (Bâtiment Bouygues)



Composition du jury

M. Richard ENGELN	Professeur, T/U Eindhoven	Rapporteur
M. Sergey MACHERET	Professeur, Purdue University	Rapporteur
Mme Annemie BOGAERTS	Professeur, University of Antwerp	Examineur
M. Khaled HASSOUNI	Professeur des Universités, Université Paris 13 (LSPM)	Examineur
M. Denis PACKAN	Chargé de recherche, ONERA	Examineur
M. Paolo TOSI	Professeur, University of Trento	Examineur
M. Christophe LAUX	Professeur, CentraleSupélec (EM2C)	Directeur de thèse
M. Benoît HILBERT	CEO, Air Liquide Advanced Technologies	Invité

Titre : Conversion du CO₂ par décharges nanosecondes pulsées

Mots clés : CO₂, plasma, dissociation, gaz de synthèse, spectroscopie, cinétique

Résumé :

Les scénarios de transition permettant de maintenir le réchauffement climatique sous le seuil de 2°C s'appuient sur le déploiement massif de technologies à émissions neutres, ou négatives. Pour réduire le coût de capture du CO₂, il peut être transformé en produits à valeur ajoutée comme le CO, valorisable dans la production de méthanol ou de gaz de synthèse. Les plasmas hors-équilibre peuvent dissocier CO₂ en CO avec une grande efficacité en ciblant les modes de vibration et d'excitation électronique de la molécule tout en limitant l'échauffement du gaz. L'objectif de cette thèse est d'étudier la dissociation du CO₂ dans des plasmas produits par des décharges Nanoseconde Répétitives Pulsées (NRP) à 10 – 30 kHz, dans le régime *glow* où l'échauffement est négligeable et dans le régime *spark* à plus haute énergie. En utilisant des diagnostics électriques nanosecondes et des diagnostics post-décharge (chromatographie en phase gazeuse et cellules IR), l'efficacité maximale mesurée est de 8% dans le régime NRP glow et 27% dans le régime NRP spark à des pressions jusqu'à 10 bar. Des diagnostics in-situ sont réalisés dans le régime spark pour comprendre les mécanismes de dissociation. Avec de l'imagerie rapide (100 kHz), trois régimes hydrodynamiques sont identifiés. Celui de plus haute efficacité énergétique présente une zone d'émission localisée. Cette zone est étudiée in-situ par spectroscopie d'émission infrarouge. Une technique de déconvolution est développée pour corriger l'effet des fluctuations hydrodynamiques sur les spectres. Un code d'émission et d'absorption infrarouge raie par raie est développé. L'évolution du taux de conversion, de la température du gaz et de la température vibrationnelle sont obtenus dans l'interpulse avec une résolution de l'ordre de quelques microsecondes. Un code cinétique 0-D état-par-état est développé. L'accent est mis sur la modélisation des états électroniques. L'analyse de résultats de chimie numérique et de spectroscopie à haute résolution de la littérature montre que la plupart des états électroniques connus du CO₂ sont dissociatif. En utilisant le mécanisme cinétique 0-D et des conditions thermodynamiques basés sur les mesures in-situ, les efficacités macroscopiques sont reproduites. La différence entre les deux régimes est expliquée par le rôle contre-productif de l'excitation de la vibration dans le régime NRP glow et par l'activation de réactions de recyclage de l'oxygène atomique dans le régime NRP spark.

Title : CO₂ conversion with nanosecond pulsed discharges

Keywords : CO₂, plasma, dissociation, syngas, spectroscopy, kinetics

Abstract:

Transition scenarios to keep global warming below the 2°C threshold require the deployment of neutral or negative emission technologies. To leverage the cost of carbon capture, CO₂ can be converted into value added products such as CO for methanol or syngas production. Nonequilibrium plasma can convert CO₂ into CO with a high efficiency by selectively exciting the vibrational and electronic modes of CO₂ and limiting the gas heating. In this work, we investigate the CO₂ dissociation in a plasma produced by Nanosecond Repetitively Pulsed (NRP) discharges at 10 – 30 kHz in the low-heating *glow* regime and in the higher-energy *spark* regime. Using nanosecond electrical diagnostics, gas chromatography and IR-absorption cells, efficiencies of up to 8% are measured in the NRP glow regime, and 27% in the NRP spark regime at up to 10 bar. In-situ diagnostics are performed using fast imaging in the NRP spark regime. Three hydrodynamic regimes are identified, one of which features a localized emission kernel and leads to a higher efficiency. The kernel is studied with in-situ infrared optical emission spectroscopy. Spectra are analyzed using a novel deconvolution procedure to account for the effect of hydrodynamic fluctuations on the spectra. A nonequilibrium line-by-line infrared emission and absorption spectral code for CO₂ and CO is developed and used to infer the evolution of the conversion degree, gas temperature and vibrational temperature in the interpulse with microsecond-scale resolution. A 0-D state-to-state kinetic mechanism is developed with an emphasis on the modeling of electronic state of CO₂. From a careful review of literature data in computational chemistry and high-resolution spectroscopy, we show that most known excited electronic states of CO₂ are subject to predissociation. Macroscopic efficiencies are reproduced using the 0-D kinetic mechanism and appropriate thermodynamic assumptions based on the results of in-situ measurements. The difference in energy efficiency between the two regimes is explained by the counter-productive role of vibrations in the NRP glow regime, and the activation of oxygen-recycling reactions in the NRP spark regime.

