



Conception et mise au point d'un réacteur plasma innovant pour le traitement de composés organiques volatils en milieu industriel

Pedro Henrique Affonso Nobrega

► To cite this version:

Pedro Henrique Affonso Nobrega. Conception et mise au point d'un réacteur plasma innovant pour le traitement de composés organiques volatils en milieu industriel. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM042 . tel-02413189

HAL Id: tel-02413189

<https://pastel.hal.science/tel-02413189>

Submitted on 16 Dec 2019

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Conception et mise au point d'un réacteur plasma innovant pour le traitement de composés organiques volatils en milieu industriel

École doctorale n°432

SCIENCES ET MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR

Spécialité ÉNERGÉTIQUE ET PROCÉDÉS

CONFIDENTIELLE
jusqu'au 28 novembre 2019

Soutenue par **Pedro Henrique**
AFFONSO NÓBREGA
le 29 novembre 2018

Dirigée par **Laurent FULCHERI**
et **François CAUNEAU**

COMPOSITION DU JURY :

Mme Annemie BOGAERTS
University of Antwerp, Présidente

M Olivier EICHWALD
Université Toulouse 3, Rapporteur

M Dunpin HONG
Université d'Orléans, Rapporteur

Mme Nicole BLIN-SIMIAND
Université Paris-Sud, Examinatrice

M Jean-Michel HANNETEL
V. MANE FILS, Examineur

M Laurent FULCHERI
MINES ParisTech, Examineur

M François CAUNEAU
MINES ParisTech, Examineur



Remerciements

Je remercie vivement les professeurs Laurent Fulcheri et François Cauneau, mes directeurs de thèse, pour leur encadrement, leurs conseils, leur support et leur disponibilité tout au long de ces trois ans. Je voudrais aussi remercier Vandad Rohani, co-encadrant de cette thèse, pour son aide et les nombreuses discussions qui ont contribué à améliorer la qualité de ce travail.

Je remercie les professeurs Olivier Eichwald, de l'Université Toulouse 3, et Dunpin Hong, de l'Université d'Orléans, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à Nicole Blin-Simian, de l'Université Paris-Sud, Jean-Michel Hannebel et Luc Carrière, de la société V. MANE FILS et Annemie Bogaerts, de l'University of Antwerp, qui ont accepté de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais remercier les partenaires du projet RECOVER pour leur implication dans le projet qui a permis à cette thèse d'aboutir : les sociétés STREAMER SAS et V. MANE FILS, le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris-Sud, ainsi que l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), qui a soutenu le projet.

Je tiens à remercier également la région Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA), qui a financé la bourse qui m'a permis de me dédier intégralement à ces travaux de thèse pendant trois ans.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance envers tous celles et ceux qui ont collaboré avec moi pour la réussite de ce travail.

Un grand merci à Frédéric Fabry, Patrick Leroux et Cédric Sernissi, du Centre PERSEE, qui ont contribué à la plupart des réalisations techniques décrites dans cette thèse. C'est aussi grâce à leur patience et leur pédagogie que j'ai pu, jeune ingénieur sorti d'école, enfin apprendre à passer de la théorie à la pratique. Je tiens à remercier particulièrement Patrick Leroux pour son investissement sans lequel le réacteur RECOVER n'aurait jamais vu le jour.

À l'ensemble de l'équipe DIREBIO du LPGP, au sein de laquelle j'ai effectué une partie de ces travaux, je voudrais adresser mes remerciements pour leur accueil, leur support et leur ténacité face aux pires problèmes d'étanchéité.

Je remercie également l'équipe de V. MANE FILS impliquée directe ou indirectement dans le projet, d'avoir eu le courage d'embarquer dans cette aventure et permis l'installation du réacteur RECOVER dans leurs locaux. Merci en particulier à Nathalie Coursières, Arnaud Petri, Patrice Roche, Djenet Belahdji et Laurent Goffart qui ont participé activement aux tests avec ce réacteur.

Je tiens à remercier Bernard Lacour, qui a conçu et réalisé l'alimentation électrique pour le réacteur RECOVER, pour sa disponibilité et son aide précieuse pour assurer le fonctionnement de cet élément critique du réacteur.

Je me dois de remercier tous les anonymes qui contribuent bénévolement à développer des logiciels, bibliothèques ou langages de programmation, ou qui participent à des forums en ligne. Cette thèse existe aussi grâce à LaTeX, Tikz, Python, NumPy, Matplotlib, Stack Exchange, WebPlotDigitizer, OpenFOAM et tant d'autres outils.

Au personnel du Centre PERSEE, je voudrais remercier pour la bonne ambiance et le support informatique, logistique et administratif qui a permis à cette thèse d'avancer dans

des bonnes conditions.

Je n'oublierai pas de remercier mes collègues doctorants, pour leur compagnie et leur bonne humeur. Partager des pauses souvent bienvenues, rire ensemble de nos détresses, faire face à des soucis informatiques saugrenus, résoudre des énigmes mystérieux...quel plaisir d'avoir parcouru ce bout de chemin avec vous !

Je voudrais remercier Solène François, ma compagne, d'avoir partagé avec moi les moments de réussite et d'échec, de tranquillité et d'angoisse, d'accalmie et de tempête, de repos et de labeur, de hauts et de bas qui ont rempli ces trois dernières années.

Enfin, une petite pensée pour la famille François, qui, cet été, entre une randonnée et l'autre, s'est relayée pour assurer la qualité du français du texte qui suit.

Résumé

Des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air peuvent avoir un fort impact odorant et doivent être traités. Des techniques de traitement classiques permettent de récupérer ou détruire ces composés. Cependant, ces techniques ne sont pas adaptées aux forts débits d'air et/ou aux faibles concentrations, caractéristiques de certains procédés industriels émetteurs de COV. Une alternative prometteuse est l'utilisation de plasmas non-thermiques. Ce type de plasma, obtenu par des décharges électriques hors-équilibre thermodynamique, contient des espèces réactives qui provoquent la destruction des composés organiques volatils.

Cette thèse vise à concevoir, construire et tester un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de COV à l'échelle pilote, afin de démontrer la faisabilité d'un tel procédé pour le traitement d'odeurs présentes dans un effluent industriel. Les résultats obtenus montrent que, couplé à un catalyseur, le traitement d'odeurs par plasma non-thermique a un vrai potentiel d'application à l'échelle industrielle.

En parallèle, cette thèse cherche à mieux comprendre le rôle des transferts de masse au sein d'un réacteur à l'aide d'un modèle analytique et de simulations numériques. Nous montrons que ces transferts peuvent devenir le processus limitant dans le traitement, et demandent donc une attention particulière lors du design d'un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques.

Abstract

Volatile organic compounds (VOC) present in the atmosphere may have a strong odour impact and, being so, must be treated. Some long-established treatment techniques may be able to recover or destruct these compounds. However, these techniques are not suitable for high flow rates and/or low concentrations, typical conditions found in certain VOC-emitting industrial processes. A promising alternative is the use of non-thermal plasmas. This kind of plasma, obtained through non-equilibrium electric discharges, produce reactive species that prompt the destruction of volatile organic compounds.

This thesis aims to conceive, build and test a reactor based on non-thermal plasmas for the abatement of volatile organic compounds at pilot scale, in order to demonstrate the feasibility of using such a process to treat odourous compounds present in an industrial effluent. The obtained results show that, combined with a catalyst, the use of non-thermal plasmas for odour control in industrial scale has a real potential.

In parallel, this thesis seeks a better understanding of the role played by mass transfer in a non-thermal plasma reactor, through the use of an analytical model and numerical simulations. We show that mass transfer may become the limiting process of the treatment, and therefore requires special care throughout the design of a non-thermal plasma reactor.

Resumo

Compostos orgânicos voláteis (COV) presentes na atmosfera podem ter um impacto odorante forte e, assim sendo, devem ser tratados. Algumas técnicas de tratamento bem estabelecidas podem recuperar ou destruir estes compostos. No entanto, estas técnicas não são adaptadas a grandes vazões e/ou baixas concentrações, condições tipicamente encontradas em certos processos industriais emissores de COV. Uma alternativa promissora é o uso de plasmas não-térmicos. Esse tipo de plasma, obtido através de descargas elétricas que não atingem o equilíbrio termodinâmico, produz espécies reativas que favorecem a destruição dos compostos orgânicos voláteis.

Essa tese busca conceber, construir e testar um reator que utiliza plasmas não-térmicos para a destruição de compostos orgânicos voláteis em escala piloto, a fim de demonstrar a viabilidade do uso desta técnica para o tratamento de compostos odorantes presentes em um efluente industrial. Os resultados obtidos mostram que, combinado com um catalisador, o uso de um plasma não-térmico para o controle de odores em escala industrial tem um forte potencial.

Em paralelo, essa tese visa a uma melhor compreensão do papel desempenhado pela transferência de massa em um reator à plasma não-térmico através do uso de um modelo analítico e de simulações numéricas. Nós mostramos que a transferência de massa pode se tornar o processo limitante no tratamento, demandando uma atenção especial durante a concepção do reator.

Table des matières

Introduction	21
1 Les composés organiques volatils	25
1.1 Introduction	25
1.2 Méthodes de traitement de COV	26
1.2.1 Procédés classiques	27
1.2.2 Procédés émergents	30
1.3 Conclusion	32
2 Introduction aux plasmas non-thermiques	33
2.1 Introduction	33
2.2 Physique des plasmas	33
2.2.1 Qu'est-ce qu'un plasma ?	33
2.2.2 Plasmas thermiques et plasmas non-thermiques	34
2.2.3 Décharges électriques	35
2.3 Plasmas non-thermiques	38
2.3.1 Chimie des plasmas non-thermiques	40
2.3.2 Décharges hors-équilibre à pression atmosphérique	42
2.4 Décharges à barrière diélectrique	46
2.4.1 Mécanismes de formation	47
2.4.2 Décharges de volume et décharges de surface	48
2.4.3 Comportement électrique	49
2.4.4 Effets hydrodynamiques des DBD de surface	51
2.4.5 Échelles de temps	52
2.5 Conclusion	54
3 Chimie du traitement de COV par plasma	55
3.1 Introduction	55
3.2 Chimie atmosphérique	55
3.2.1 Les oxydes d'azote	56
3.2.2 L'ozone	57
3.2.3 Les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde	60
3.2.4 Le radical nitrate	60
3.2.5 Dégradation des composés organiques volatils dans l'atmosphère	61
3.2.6 Formation d'aérosols organiques secondaires	63
3.3 Traitement de COV par plasma non-thermique	65
3.3.1 Formation de radicaux $O(^3P)$ et $O(^1D)$	65
3.3.2 Formation de radicaux OH	65
3.3.3 Formation d'espèces stables	66

3.3.4	Mécanismes de destruction des COV	67
3.3.5	Sous-produits organiques observés	68
3.3.6	Formation de particules et dépôts	70
3.3.7	Temps de vie des COV	70
3.4	Conclusion	73
4	Traitement de COV par plasma : état de l'art	75
4.1	Introduction	75
4.2	Principaux paramètres du traitement	75
4.2.1	Énergie spécifique	76
4.2.2	Fraction résiduelle et taux d'abattement	76
4.2.3	Sélectivité en CO ₂ et taux de minéralisation	76
4.2.4	Bilan de carbone	77
4.2.5	Énergie caractéristique et rendement énergétique	77
4.2.6	Un exemple : le traitement du formaldéhyde	78
4.3	Influence des paramètres opérationnels	80
4.3.1	Température	80
4.3.2	Humidité	82
4.3.3	Concentration initiale de COV	83
4.3.4	Paramètres électriques	83
4.3.5	Débit	84
4.4	Effets thermiques	85
4.5	Résultats à plus grande échelle	87
4.6	Couplage plasma-catalyse	89
4.7	Couplage avec d'autres procédés	91
4.7.1	Plasma non-thermique et adsorption	91
4.7.2	Plasma non-thermique et photocatalyse	91
4.7.3	Plasma non-thermique et oxydation thermique	92
4.7.4	Plasma non-thermique et biofiltre	92
4.8	Révision statistique	92
4.8.1	Réacteurs et paramètres utilisés	93
4.8.2	Rendement énergétique	97
4.8.3	Modèle de régression linéaire	102
4.9	Conclusion	107
5	Essais préliminaires en laboratoire	109
5.1	Introduction	109
5.2	Dispositif expérimental	110
5.2.1	Réacteur à plasma non-thermique	110
5.2.2	Alimentation électrique	112
5.2.3	Circuit de gaz	112
5.2.4	Analyse électrique	113
5.2.5	Analyse chimique	114
5.2.6	Protocole expérimental	114
5.3	Résultats obtenus	114
5.3.1	Énergie spécifique et fréquence de répétition	115
5.3.2	Concentrations en sortie	115
5.3.3	Concentration d'ozone dans l'air pur	123
5.3.4	Effet de la concentration initiale	126
5.3.5	Rendement énergétique	126

5.4	Modélisation des résultats	129
5.4.1	Description du modèle à deux zones	130
5.4.2	Application aux résultats expérimentaux	133
5.5	Conclusion	139
6	Conception du réacteur RECOVER	141
6.1	Introduction	141
6.2	Contexte d'utilisation	141
6.3	Objectifs du réacteur RECOVER	142
6.4	Description des principaux choix de design	142
6.5	Principe de fonctionnement et spécifications	143
6.5.1	Conditions d'entrée	146
6.5.2	Géométrie d'un module	146
6.5.3	Diélectrique	149
6.5.4	Électrodes	150
6.5.5	Alimentation électrique	151
6.6	Utilisation d'un catalyseur	153
6.7	Conclusion	155
7	Essais pilote	157
7.1	Dispositif expérimental	157
7.1.1	Méthodes d'analyse chimique	157
7.1.2	Méthodes d'analyse électrique	164
7.1.3	L'atomiseur	164
7.2	Caractérisation électrique du réacteur	167
7.3	Essais d'abattement	173
7.3.1	Essai du 10/01/2018	173
7.3.2	Essais du 17/01/2018	176
7.3.3	Essais du 12/02/2018	177
7.3.4	Changement de générateur d'impulsions	178
7.3.5	Essais du 27/03/2018 et du 03/04/2018	179
7.3.6	Essais du 20/04/2018	180
7.3.7	Essais du 23/05/2018	181
7.3.8	Essais du 07/06/2018	182
7.3.9	Essais du 13/06/2018	182
7.4	Comparaison entre laboratoire et pilote	183
7.5	Comparaison avec le modèle de régression linéaire	187
7.6	Comparaison avec le modèle à deux zones	187
7.7	Analyse des sous-produits	189
7.8	Analyse des dépôts sur le module endommagé	189
7.9	Conclusion	194
8	Essais numériques (CFD)	197
8.1	Équations de conservation	197
8.1.1	Propriétés thermophysiques	199
8.1.2	Transport d'un scalaire passif	200
8.1.3	Hypothèses adoptées	200
8.2	Géométries et conditions aux frontières	201
8.2.1	Réacteur LPGP	201
8.2.2	Réacteur RECOVER	202

8.2.3	Description des conditions aux frontières	202
8.3	Méthode des volumes finis	205
8.4	Résultats	206
8.4.1	Réacteur LPGP	206
8.4.2	Réacteur RECOVER	216
8.5	Conclusion	231
Conclusion		233
	Contributions	233
	Perspectives	233
A Traitement des données des essais en laboratoire		251
A.1	Les mesures d'énergie dissipée	251
A.2	Les mesures d'éthanol et acétaldéhyde	259
A.3	Les mesures d'ozone et dioxyde de carbone	260
A.4	Le calcul de l'énergie spécifique	261
B Démonstrations		263
B.1	Modèle de Rosocha et Korzekwa	263
B.2	Modèle de deux zones pour un réacteur plasma	264
C Implémentation CFD		267
C.1	Fichiers d'entrée	268
	C.1.1 Solution de l'écoulement en régime stationnaire	268
	C.1.2 Transport de scalaire passif	271
C.2	Étude de convergence	274
	C.2.1 Réacteur LPGP	276
	C.2.2 Réacteur RECOVER	276

Table des figures

1.1	Schéma des méthodes de traitement de COV par plasma non-thermique. . .	31
2.1	Schéma d'avalanche électronique.	35
2.2	Schéma du développement d'un <i>streamer</i> positif.	37
2.3	Schéma des processus de conversion dans une décharge électrique.	39
2.4	Répartition de l'énergie cinétique des électrons calculée avec BOLSIG+. . . .	41
2.5	Schéma de décharge couronne.	45
2.6	Configurations de décharges à barrière diélectrique.	47
2.7	Circuit équivalent pour une DBD en configuration de volume.	49
2.8	Schéma des figures de Lissajous obtenues pour des DBD en configuration de volume ou surface.	51
2.9	Échelles de temps de différents processus en jeu dans une décharge à barrière diélectrique.	53
3.1	Cycle de dégradation de COV par le radical OH en présence de NO.	58
4.1	Concentrations en sortie d'une DBD lors du traitement du formaldéhyde . .	78
4.2	Différents paramètres en sortie d'une DBD lors du traitement du formaldéhyde	79
4.3	Rendements énergétiques lors du traitement du formaldéhyde avec une DBD	79
4.4	Fractions de la SEI consommée par des processus de conversion chimique .	81
4.5	Températures en aval d'une DBD en configuration de volume	87
4.6	Points de mesure par type de polluant, présence de catalyseur et type de réacteur	95
4.7	Points de mesure par composé organique volatil	96
4.8	Points de mesure en fonction de paramètres opérationnels	98
4.9	Rendement énergétique des points de mesure pris en compte	99
4.10	Rendement énergétique avec prise en compte de l'énergie thermique	100
4.11	Éfficacités énergétiques séparées par différentes catégories	101
4.12	Estimation avec modèle linéaire.	106
5.1	Banc d'essais utilisé pour l'étude de la destruction de faibles concentrations d'éthanol par plasma non-thermique.	110
5.2	Détail du réacteur utilisé pour l'étude de la destruction de faibles concen- trations d'éthanol par plasma non-thermique.	111
5.3	Schéma du banc d'essais utilisé.	111
5.4	Schémas de quelques configurations utilisées.	112
5.5	Schéma des configurations V1 et S2 des réacteurs à plasma non-thermique avec leurs principales dimensions.	113

5.6	Énergies spécifiques en fonction de la fréquence pour les différentes configurations.	115
5.7	Mesures des concentrations d'éthanol, acétaldéhyde, ozone et dioxyde de carbone	117
5.8	Détail de l'évolution linéaire des concentrations d'ozone et dioxyde de carbone.	118
5.9	Évolution temporelle des signaux de concentration d'ozone et dioxyde de carbone.	120
5.10	Évolution temporelle des signaux de concentration d'ozone et dioxyde de carbone (cont.).	121
5.11	Concentration d'ozone en fonction de la concentration de dioxyde de carbone toutes fréquences confondues.	122
5.12	Concentration d'ozone en fonction de la concentration de dioxyde de carbone avec les configurations V1 et S4.	122
5.13	Concentration d'acétaldéhyde en fonction de la concentration d'éthanol.	123
5.14	Concentration d'ozone en fonction de la concentration d'éthanol.	124
5.15	Concentration d'acétaldéhyde en fonction de la concentration d'éthanol.	124
5.16	Comparaison entre les concentrations d'ozone dans l'air pur et dans l'air avec 100 ppm d'éthanol.	125
5.17	Énergies spécifiques obtenues en fonction de la fréquence pour la configuration V1 avec et sans éthanol.	126
5.18	Mesures des concentrations d'éthanol, acétaldéhyde pour 50 et 100 ppm	127
5.19	Rendements énergétiques en fonction de l'énergie spécifique obtenus expérimentalement et calculé avec le modèle de régression linéaire.	128
5.20	Rendements énergétiques en fonction de l'énergie spécifique obtenus expérimentalement et calculé avec le modèle de régression linéaire pour la configuration S2.	129
5.21	Schéma du modèle de réacteur plasma utilisé. La zone 1 correspond à la zone réactive où agissent les micro-décharges.	130
5.22	Elipses d'incertitude à 95 % pour les paramètres τ_k et $\varepsilon\alpha_A$ pour chaque configuration.	133
5.23	Elipses d'incertitude à 95 % pour les paramètres τ_k et $\varepsilon\alpha_B$ pour chaque configuration.	134
5.24	Concentration d'éthanol en fonction du nombre d'impulsions.	134
5.25	Concentration d'acétaldéhyde en fonction du nombre d'impulsions.	135
5.26	Concentration d'acétaldéhyde en fonction de la concentration d'éthanol.	135
5.27	$\varepsilon\alpha_A$ en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.	136
5.28	$\varepsilon\alpha_B$ en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.	136
5.29	Valeurs de $\varepsilon\alpha_B$ en fonction de $\varepsilon\alpha_A$ pour les différentes configurations.	137
5.30	Valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ en fonction de $\varepsilon\alpha_{O_3}$ pour les différentes configurations.	137
5.31	Valeurs de τ_k en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.	138
5.32	Valeurs de τ_k en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.	138
5.33	Opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle en fonction de la période de répétition des impulsions τ_p	139
6.1	Schéma de l'alimentation électrique du réacteur RECOVER.	144
6.2	Modèle numérique en trois dimensions du réacteur assemblé avec les trois modules.	145
6.3	Principe de fonctionnement d'un module du réacteur RECOVER.	145

6.4	Module DBD composé de 9 canaux parallèles, tenus par un support en PTFE.	147
6.5	Module DBD partiellement monté avec les plaques de diélectrique et les électrodes en évidence.	148
6.6	Module DBD partiellement monté dans son enveloppe extérieure.	148
6.7	Plaque de séparation en PTFE et entrée des canaux d'un module DBD. . .	149
6.8	Le module de commande intégré à l'armoire électrique.	152
6.9	Chargeur de condensateurs modèle CCPJ-2000-XX 15 kV.	152
6.10	Granules du catalyseur utilisé, commercialisé sous le nom de Moleculite par Molecular Products Limited	154
7.1	Schéma de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse avec thermo-desorption et cryo-focalisation.	160
7.2	Détecteur de composés organiques volatils à photo-ionisation MiniRAE 3000 utilisé pour des mesures <i>in situ</i> et en temps réel.	161
7.3	Réponses relatives à 20 °C en fonction de la température de l'échantillon obtenues avec un MiniRAE 2000.	162
7.4	Réponses relatives à 1013,25 hPa (760 mmHg) en fonction de la pression de l'échantillon obtenues avec un MiniRAE 2000.	163
7.5	Réponse à 100 ppm d'isobutylène du MiniRAE 3000 avec et sans correction de l'humidité en fonction de l'humidité relative.	163
7.6	Le réacteur RECOVER installé en sortie de l'atomiseur.	165
7.7	Schéma de l'unité pilote d'atomisation au sein de laquelle le réacteur RECOVER a été intégré.	166
7.8	Impulsions de tension produites par le générateur d'impulsions en circuit ouvert et avec ligne de transmission et réacteur.	167
7.9	Schéma des configurations en circuit ouvert et condition normale d'opération utilisées pour les mesures de tension et courant.	168
7.10	Exemples de signaux de courant et tension obtenus avec le réacteur RECOVER, avec et sans décharge.	169
7.11	Exemples de signaux de puissance et énergie obtenus avec le réacteur RECOVER, avec et sans décharge.	170
7.12	Évolution des signaux de tension, courant et énergie avec l'augmentation de l'amplitude de tension ou de la fréquence de répétition des impulsions. .	171
7.13	Figure de Lissajous obtenue pour une amplitude de l'impulsion de tension de 10 kV et une fréquence de répétition de 1880 Hz.	172
7.14	Figures de Lissajous pour différentes amplitudes de l'impulsion de tension et une fréquence de répétition de 1880 Hz.	173
7.15	Énergie par impulsion et puissance moyenne dissipées dans la décharge en fonction de la tension maximale des impulsions ou du réglage HT.	174
7.16	Schéma des configurations de prélèvement utilisées pour les essais du 10/01, du 17/01 et du 12/02/2018.	175
7.17	Montage expérimental utilisé lors de l'essai du 10/01/2018.	176
7.18	Connecteurs utilisés pour les prélèvements en aval du premier module DBD.	177
7.19	Concentration de <i>n</i> -butanol en entrée du réacteur RECOVER lors des essais du 12/02/18 avec le catalyseur seul et avec le couplage plasma-catalyse. . .	179
7.20	Schéma des trois configurations de prélèvement utilisées pour chaque essai du 27/03, du 03/04 et du 20/04.	183
7.21	Schéma de la configuration de prélèvement en parallèle utilisé pour les essais des 23/05, 07/06 et 13/06/2018.	183

7.22	Concentrations d'ozone produites en fonction de l'énergie spécifique par le réacteur RECOVER et par le réacteur LPGP.	188
7.23	Taux d'abattement de l'éthanol en fonction de l'énergie spécifique par le réacteur RECOVER et par le réacteur LPGP.	188
7.24	Comparaison entre les rendements énergétiques obtenus lors des essais avec le réacteur RECOVER et ceux prédits par le modèle de régression linéaire.	188
7.25	Comparaison entre les fractions résiduelles obtenues expérimentalement lors des essais du 07/06 et 13/06/2018 et le modèle à deux zones établi dans le chapitre 5.	190
7.26	Plaque de diélectrique cassée lors de l'essai avec le DMS du 12/02/2018.	191
7.27	Canal du module DBD avec des dépôts noirs et blancs sur les électrodes.	191
7.28	Dépôts blancs dans la zone entre le bord de l'électrode plane et la paroi du canal et traces de décharges sur la plaque de verre.	192
7.29	Détail des traces de décharges sur la plaque de verre.	192
7.30	Plaque de diélectrique utilisée dans le réacteur RECOVER, avec les traces des électrodes et des traces de dépôts.	193
7.31	Schéma des jets produits par l'action hydrodynamique des décharges qui pourraient donner origine aux traces de dépôt observées dans la figure 7.30.	193
8.1	Dimensions du domaine tridimensionnel correspondant à 1/8 du réacteur avec la configuration S4 et conditions aux frontières utilisées.	203
8.2	Modèle tridimensionnel du domaine correspondant à 1/8 du réacteur avec la configuration S4 en projection isométrique.	203
8.3	Dimensions du domaine 3D correspondant à 1/2 d'un canal du réacteur RECOVER et conditions aux frontières utilisées.	204
8.4	Modèle tridimensionnel du domaine correspondant à 1/2 d'un canal du réacteur RECOVER en projection isométrique.	204
8.5	Composante axiale du vecteur vitesse sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode pour différentes valeurs de viscosité cinématique.	207
8.6	Composante axiale du vecteur vitesse sur la section transversale du réacteur à 65 mm à de l'entrée pour différentes valeurs de viscosité cinématique.	207
8.7	Profils radiaux de la composante axiale de la vitesse obtenus avec les différentes mailles.	208
8.8	Profils axiaux de la composante axiale de la vitesse et de pression obtenus avec les différentes mailles.	208
8.9	Concentration moyennes en sortie en fonction de la fréquence de répétition des impulsions pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.	209
8.10	Concentration de polluant sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.	211
8.11	Concentration de polluant sur la section transversale du réacteur à 65 mm à de l'entrée pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.	211
8.12	Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.	212
8.13	Concentration moyenne dans la zone de décharge en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.	212
8.14	Concentration de polluant sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode.	213
8.15	Concentration de polluant sur la section transversale du réacteur à 65 mm à de l'entrée.	213

8.16	Concentration moyennes en sortie en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de durée de l'impulsion τ_d .	214
8.17	Comparaison entre résultats expérimentaux et numériques, ces derniers obtenus pour deux valeurs de coefficient de diffusion.	214
8.18	Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques pour les configurations d'électrodes S1a, S2 et S4.	215
8.19	Opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle en fonction de la période de répétition des impulsions τ_p .	216
8.20	Composante axiale du vecteur vitesse au sein du réacteur pour les différentes valeurs de débit évaluées.	218
8.21	Composante axiale du vecteur vitesse au sein du réacteur pour les différentes valeurs du coefficient de diffusion.	220
8.22	Lignes de courant au sein du réacteur pour les différentes valeurs de viscosité cinématique.	221
8.23	Profils verticaux de la composante de la vitesse obtenus avec les différents valeurs de viscosité cinématique.	222
8.24	Profils axiaux de les profils de la composante de la vitesse et de pression obtenus avec les différents valeurs de viscosité cinématique.	222
8.25	Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions.	223
8.26	Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions.	224
8.27	Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions.	225
8.28	Concentration moyenne de polluant en sortie en fonction de la fréquence de répétition des impulsions.	226
8.29	Concentration moyenne de polluant en sortie en fonction de la fréquence de répétition des impulsions.	227
8.30	Valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ en fonction de τ pour différents coefficients de diffusion et valeur théorique calculée.	228
8.31	Valeurs de N en fonction de $D\tau$ pour différents coefficients de diffusion.	228
8.32	Valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ en fonction de τ/d_h pour différents coefficients de diffusion et hauteurs de canal et valeur théorique calculée.	229
8.33	Valeurs de N en fonction de $d_h^2/D\tau$ pour différents coefficients de diffusion et hauteurs de canal et valeur théorique calculée.	230
A.1	Exemples de signaux de courant et tension pour les différentes configurations.	252
A.2	Signaux de tension, courant, puissance et énergie pour des cas où l'énergie à la fin de l'impulsion est négative.	254
A.3	Comparaison entre courant mesuré et courant de déplacement calculé.	255
A.4	Exemples de comparaison entre le courant de base calculé I_b et le courant mesuré I en absence de décharge pour différentes configurations.	256
A.5	Exemples de comparaison entre le courant de base calculé I_b et le courant mesuré I avec décharge pour différentes configurations.	257
A.6	Exemples de courant de décharge I_p pour différentes configurations.	258
A.7	Énergie par impulsion en fonction de la fréquence.	259
A.8	Comparaison entre les deux méthodes de mesure des concentrations de O_3 .	260
A.9	Comparaison entre les deux méthodes de mesure des concentrations de CO_2 .	261

C.1	Maillage de la zone de décharge autour d'une électrode avec une des mailles utilisées.	278
-----	---	-----

Liste des tableaux

2.1	Processus mettant en jeu des électrons dans un plasma hors-équilibre. . . .	43
2.2	Processus mettant en jeu des particules lourdes dans un plasma hors-équilibre. . . .	44
3.1	Réaction de composés organiques volatils avec OH, NO ₃ et O ₃	64
3.2	Sous-produits organiques identifiés lors du traitement de COV	69
3.3	Concentration de radicaux utilisés pour le calcul des temps de vie dans l'atmosphère et dans un plasma non-thermique.	71
3.4	Temps de vie de certains composés organiques volatils dans l'atmosphère et d'un plasma non-thermique.	72
4.1	Références utilisées lors de la révision statistique.	94
4.2	Variables analysés pour la formulation d'un modèle linéaire	103
4.3	Caractéristiques des échantillons et métriques obtenues.	104
4.4	Coefficients du modèle linéaire pour les variables retenues.	104
5.1	Énergies moyennes par impulsion pour chaque configuration.	115
5.2	Coefficients angulaires des concentrations d'ozone et dioxyde de carbone en fonction de la fréquence ou de l'énergie spécifique.	116
5.3	Paramètres τ_k , $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ obtenus pour chaque configuration.	133
6.1	Choix de design	143
6.2	Choix de matériaux	144
6.3	Conditions d'entrée.	147
6.4	Géométrie d'un module DBD.	149
6.5	Spécifications du diélectrique.	150
6.6	Spécifications des électrodes externes.	151
6.7	Spécifications des électrodes internes.	151
6.8	Spécifications du chargeur de condensateurs.	152
6.9	Caractéristiques des impulsions de tension.	153
6.10	Spécifications de la liaison alimentation-réacteur.	153
7.1	Facteurs de correction CF pour certains COV d'intérêt pour le MiniRAE 3000 avec une lampe UV de 10 eV.	162
7.2	Paramètres de l'atomiseur utilisés lors des essais.	165
7.3	Mesures de débit.	167
7.4	Résumé des résultats obtenus avec les essais des 10/01, 17/01 et 12/02/2018.	184
7.5	Résumé des résultats obtenus avec les essais des 27/03, 03/04, 20/04 et 23/05/2018.	185
7.6	Résumé des résultats obtenus avec les essais des 07/06 et 13/06/2018. . . .	186

7.7	Paramètres du modèle à deux zones correspondant aux fractions résiduelles d'éthanol et DMS et erreur quadratique moyenne (MSE) correspondante. .	189
7.8	Surfaces SIM obtenues par GC-MS pour des prélèvements en entrée du réacteur RECOVER, en sortie du plasma non-thermique et en sortie du catalyseur lors de l'essai avec le DMS le 12/02/2018.	190
8.1	Conditions aux frontières.	202
8.2	Paramètres utilisés pour l'ajustement des simulations numériques aux résultats expérimentaux pour les configurations S1a, S2 et S4.	217
A.1	Paramètres de la fonction de transfert du circuit'	255
A.2	Facteurs de conversion surface du pic-concentration.	260
C.1	Convergence spatiale pour le réacteur LPGP avec différentes valeurs de coefficient de diffusion.	276
C.2	Convergence temporelle pour le réacteur LPGP avec différentes valeurs de coefficient de diffusion.	277
C.3	Convergence spatiale pour le réacteur RECOVER avec différentes valeurs de débit.	277
C.4	Convergence temporelle pour le réacteur RECOVER avec différentes valeurs de débit.	278

Liste des symboles

Acronymes

AC	<i>alternate current</i>
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AEQS	approximation de l'état quasi-stationnaire
CFD	<i>computational fluid dynamics</i>
COV	composé organique volatil
COVNM	composé organique volatil non méthanique
DBD	décharge à barrière diélectrique
DBDS	décharge à barrière diélectrique en configuration de surface
DBDV	décharge à barrière diélectrique en configuration de volume
DC	<i>direct current</i>
DMDS	disulfure de diméthyle
DMS	sulfure de diméthyle
DMSO	diméthylsulfoxyde
DMSO ₂	diméthylsulfoxone
DNS	<i>direct numerical simulation</i>
EY	<i>energy yield</i>
FID	<i>flame ionization detector</i>
GC	<i>gas chromatograph</i>
HT	haute tension
IPC	<i>in-plasma catalysis</i>
LCA	Laboratoire Central d'Analyses
LPGP	Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas
MEK	méthyléthylcétone
MS	<i>mass spectrometer</i>
MSE	<i>mean squared error</i>
NTP	<i>normal temperature and pressure</i>
PID	<i>photo-ionization detector</i>
PPC	<i>post-plasma catalysis</i>
PPPO	poly(2,6-diphényl-paraphénylène)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PVC	polychlorure de vinyle
RT	rotationnelle-translationnelle
SEI	<i>specific energy input</i>

SIM	<i>selected ion monitoring</i>
TALIF	<i>two-photon absorption laser-induced fluorescence</i>
UV	ultraviolet
VT	vibrationnelle-translationnelle

Caractères latins

$\hat{y}_k$	valeur prédite par le modèle de régression linéaire pour la k -ème réalisation
$E(y)$	espérance de y
$\text{Var}(y)$	variance de y
A	surface d'échange entre la zones réactive et le reste du réacteur
a_i	i -ème coefficient du numérateur de la fonction de transfert $H(s)$
b_i	i -ème coefficient du dénominateur de la fonction de transfert $H(s)$
C	capacité électrique
C_0	concentration initiale
C_d	capacité électrique du diélectrique
C_g	capacité électrique du gaz
c_p	chaleur spécifique à pression constante
$C_{A,1}$	concentration du composé A dans la zone 1
$C_{A,2}$	concentration du composé A dans la zone 2
$C_{A,e}$	concentration du composé A en entrée
$C_{A,s}$	concentration du composé A en sortie
C_{eq}	capacité électrique équivalente
C_{max}	capacité électrique maximale d'une DBD de surface
D	coefficient de diffusion
d	distance entre les électrodes
d_h	diamètre hydraulique
d_{int}	diamètre interne du réacteur LPGP
E	champ électrique, énergie dissipée par la décharge
e_d	épaisseur de diélectrique
E_p	énergie dissipée par impulsion
e_p	épaisseur de la zone réactive
E_{cr}	valeur critique du champ électrique
f	fréquence de répétition des impulsions
F_k	flux massique qui traverse la face k
G	efficacité de la production de radicaux dans une décharge
$H(s)$	fonction de transfert
I	courant électrique
I_b	composante de base du courant électrique
I_d	courant de déplacement
I_p	courant électrique de la décharge
k	coefficient d'échange entre la zones réactive et le reste du réacteur
k_A	constante de vitesse de la réaction de destruction de A
k_{O_3}	constante de réaction avec l'ozone
k_{OH}	constante de réaction avec le radical OH

k_O	constante de réaction avec le radical O
L	longueur du réacteur
L_{el}	longueur d'électrodes
m	points de mesure
N	densité numérique du gaz
n	densité électronique
N_p	nombre d'impulsions qui agissent sur un élément de fluide
$n_{C,A}$	nombre d'atomes de carbone du composé A
N_{el}	nombre d'électrodes
P	puissance électrique
p	pression, ordre de convergence
Q	débit de gaz
$Q1$	premier quartile (25 %)
$Q3$	troisième quartile (75 %)
Q_{max}	charge maximale d'un signal AC
R^2	coefficient de détermination
S	surface du volume de contrôle
S_D	surface du domaine
S_k	surface de la k -ème face du volume de contrôle
S_p	terme source proportionnel à ϕ
S_u	terme source constant
S_A	surface du pic chromatographique du composé A
T	température
t	variable temporelle
T_0	température initiale
t_0	temps initial de la mesure de courant et tension
t_f	temps final de la mesure de courant et tension
T_{eb}	point d'ébullition
u	vitesse de l'écoulement
u_y	composante de la vitesse de l'écoulement dans la direction y
V	tension
V_D	volume du domaine
V_f	volume de la zone réactive
V_R	volume du réacteur
V_s	tension de claquage
V_{max}	tension maximale d'un signal AC
W	masse molaire
x, y, z	variables spatiales
x_i	i -ème variable explicative du modèle de régression linéaire
x_{ik}	k -ème réalisation de la i -ème variable explicative du modèle de régression linéaire
y	variable indépendante du modèle de régression linéaire
y_k	k -ème réalisation de la variable indépendante y

Caractères grecs

α_A	fraction des molécules du composé A dans la zone 1 détruites à chaque impulsion
α_{O_3}	fraction des molécules d'oxygène dans la zone 1 convertie en ozone à chaque impulsion
β	énergie caractéristique
β_n	coefficient du modèle de régression linéaire relatif à la variable x_n
ϵ	résidu
λ	longueur de l'onde électromagnétique
μ	viscosité dynamique
ν	fréquence de l'onde électromagnétique, viscosité cinématique
ν_{en}	fréquence moyenne des collisions entre électrons et neutres
ϕ	richesse de combustible, scalaire transporté
ϕ_e	valeur du scalaire transporté en entrée du domaine
ϕ_k	valeur de ϕ au centre de la k -ème face du volume de contrôle
ϕ_s	valeur du scalaire transporté en sortie du domaine
ρ	densité
σ_e	conductivité des électrons
σ_y	écart-type de la variable y
τ	temps de passage dans le réacteur
τ_d	durée de la décharge
τ_k	temps caractéristique de l'échange de matière entre les zones 1 et 2
τ_p	période de répétition des impulsions
τ_R	temps de vie d'un composé organique volatil dû à la réaction avec R
$\tau_{c,A}$	temps caractéristique relatif à la décomposition du composé A
ε	fraction volumique de la zone réactive
ε_0	permittivité diélectrique du vide
ε_d	permittivité diélectrique relative
ξ_A	fraction résiduelle du composé A
ζ_A	facteur de conversion entre la surface du pic chromatographique et la concentration du composé A

Constantes physiques

e	charge élémentaire
h	constante de Planck
k_B	constante de Boltzmann
m_e	masse de l'électron

Nombres sans dimension

Da	nombre de Damkhöler
Da_A	nombre de Damkhöler relatif à la décomposition du composé A
N	nombre d'échange sans dimension
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

Vecteurs et tenseurs

$\mathbf{D}$	tenseur des taux de déformation
--------------	---------------------------------

g	résultante des forces de volume
I	matrice identité
n	vecteur normal à la surface du volume de contrôle
p	vecteur de paramètres
T	tenseur des contraintes visqueuses
u	vecteur vitesse de l'écoulement

Autres symboles

$\Delta H_{A,293\text{ K}}^f$	enthalpie de formation du composé A à 293 K
ΔS	surface d'un élément de maille
ΔT	variation de température
ΔV	volume d'un élément de maille

Introduction

Des composés organiques volatils (COV) présents dans des effluents atmosphériques peuvent mettre en risque la santé de l'homme ou perturber l'équilibre de l'environnement. Certains de ces composés peuvent aussi nuire au confort des populations habitant à proximité de sites industriels ou des employés de ces sites. En effet, certains de ces composés ont un impact odorant très fort même à des faibles concentrations. De ce fait, ces composés doivent être traités avant leur rejet dans l'atmosphère.

Aujourd'hui, les techniques de traitement les plus utilisées pour éliminer les composés organiques volatils d'un effluent industriel sont l'adsorption avec des filtres à charbon actif et l'oxydation thermique. Néanmoins, ces techniques présentent de gros inconvénients lorsqu'il s'agit de débits d'air importants contenant de faibles concentrations de polluants, conditions typiques lors du traitement d'odeurs. L'absorption est la seule technique qui peut être efficace dans ces conditions, mais demande un traitement supplémentaire du liquide absorbant et une éventuelle utilisation de réactifs, ce qui peut augmenter le coût du traitement.

Une des techniques émergentes pour le traitement de COV est le traitement par plasma non-thermique, aussi connu comme plasma froid. Le traitement de COV par plasma non-thermique consiste à faire passer l'air à traiter par un réacteur où des décharges électriques produisent un plasma non-thermique. Ce plasma est un milieu réactif où sont générés des radicaux qui vont dégrader les composés organiques, notamment par des réactions d'oxydation. Comme dans l'oxydation thermique, les composés organiques sont convertis en dioxyde de carbone et de l'eau, avec éventuellement des molécules d'oxydes d'azote (NO_x) ou de soufre (SO_x) dans le cas des composés azotés ou soufrés, respectivement.

L'efficacité du traitement de COV par plasma non-thermique est essentiellement liée à la quantité de radicaux produits dans le plasma non-thermique et à la capacité de ceux-ci à réagir avec les composés à traiter. Cette quantité est à son tour directement liée à la puissance des décharges qui produisent le plasma non-thermique, et donc à l'énergie consommée. Si la puissance n'est pas suffisante, l'oxydation des composés organiques ne sera pas complète et des produits intermédiaires d'oxydation encore plus nuisibles que les composés à traiter peuvent être retrouvés en sortie du traitement. De plus, les décharges électriques produisent aussi des quantités significatives d'ozone, un gaz toxique qui doit être éliminé. L'utilisation de catalyseurs, notamment des oxydes métalliques ou des métaux nobles, permet d'améliorer l'efficacité du procédé, favorisant l'oxydation complète des composés organiques tout en éliminant l'ozone résiduel de l'effluent. On parle alors de couplage plasma-catalyse. Cependant, la présence de sous-produits et co-produits indésirables reste un des plus grands inconvénients du traitement de COV par plasma non-thermique.

Ainsi, le traitement par plasma non-thermique a fait l'objet de très nombreuses publications décrivant des études expérimentales en laboratoire, mais aussi de quelques études à l'échelle pilote, avec une variété énorme de configurations de réacteur et conditions opérationnelles. Ces études cherchent à obtenir le meilleur traitement avec le moindre coût énergétique. En revanche, malgré le grand nombre d'études expérimentales réalisées, peu d'études ont cherché à comprendre en détail les mécanismes chimiques et physiques en jeu dans le traitement de COV. En conséquence, le dimensionnement de réacteurs pour le traitement de COV et leur montée en échelle repose essentiellement sur une approche empirique. De plus, il n'est pas aisé d'identifier avec précision les configurations de réacteur ou conditions opérationnelles qui permettent de minimiser le coût énergétique du traitement, car plusieurs paramètres varient d'une étude à l'autre, rendant difficile toute comparaison.

La plupart des études sur le traitement de COV par plasma non-thermique utilise des décharges couronne ou des décharges à barrière diélectrique pour créer le plasma non-thermique au sein du réacteur. Ces dernières présentent deux avantages par rapport aux premières. Le premier avantage est la possibilité d'alimenter la décharge avec une tension alternée au lieu d'impulsions de tension. Les alimentations électriques alternées sont plus simples (et donc moins chères) que celles qui génèrent des impulsions. Le deuxième avantage est la présence de la barrière diélectrique, qui évite la formation d'étincelles et rend plus homogène la décharge. Ces deux avantages ont fait des décharges à barrière diélectrique une option très répandue pour la production d'un plasma non-thermique, en vue non seulement du traitement des COV, mais aussi d'autres applications.

Les électrodes et la barrière diélectrique nécessaires à la génération des décharges à barrière diélectrique peuvent être arrangés dans plusieurs configurations. Dans une partie de ces configurations, dites configurations de surface, les électrodes sont posées sur la surface de la barrière diélectrique et les décharges ont lieu le long de cette surface. Ces configurations de surface permettent d'obtenir des décharges à des tensions moins élevées, ce qui simplifie la mise en œuvre du traitement. D'un autre côté, le plasma non-thermique produit par ce type de décharge se concentre sur une mince couche près de la surface du diélectrique. Les configurations de surface ont donc tendance à produire un milieu spatialement hétérogène, avec la zone réactive concentrée dans une petite fraction du volume du réacteur. Les phénomènes de transport au sein du réacteur ont donc une importance fondamentale pour l'efficacité du traitement.

Dans ce contexte, cette thèse vise au développement d'un réacteur basé sur des décharges à barrière diélectrique en configuration de surface à l'échelle pilote. Cet objectif s'inscrit dans le cadre du projet RECOVER, soutenu par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME). Ce projet, qui rassemble cinq partenaires issus du monde académique et de l'industrie, dont le Centre PERSEE de MINES ParisTech, cherche à répondre au besoin d'une technique efficace pour le traitement de molécules odorantes d'un effluent industriel avant leur rejet dans l'atmosphère. Ce besoin est de plus en plus exprimé par des industriels soucieux de l'impact de leurs activités, d'autant plus que la nuisance olfactive peut parfois mettre en risque les autorisations d'opération de certains sites. Ainsi, nous cherchons à développer un réacteur qui soit suffisamment efficace afin démontrer la faisabilité d'un traitement par plasma non-thermique.

Dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement, nous utilisons des impulsions de tension de durée très courte, de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes, pour alimenter les décharges à barrière diélectrique. Ces impulsions sont communément appelées des impul-

sions « nanoseconde ». Il a déjà été montré que l'utilisation des impulsions nanoseconde permet de produire plus de radicaux dans le plasma que lorsqu'une tension alternée est utilisée, augmentant l'efficacité du traitement. Par contre, à notre connaissance, une décharge à barrière diélectrique alimentée par des impulsions nanoseconde est mise en œuvre à l'échelle pilote pour la première fois dans cette thèse.

Pour concevoir le réacteur RECOVER à l'échelle pilote, nous avons d'abord réalisé des essais à petite échelle en laboratoire. Ces essais ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) de l'Université Paris-Sud, en collaboration avec l'équipe DIREBIO, spécialisée dans l'étude des plasmas non-thermiques appliqués au traitement de COV. Ces essais ont permis non seulement de valider l'utilisation de décharges à barrière diélectrique en configuration de surface alimentées par des décharges nanoseconde pour le traitement de COV, comme nous ont fourni des bases pour le dimensionnement du pilote.

Le réacteur pilote conçu, appelé « réacteur RECOVER » par la suite, a été installé en sortie d'une unité pilote d'atomisation destinée à des études d'industrialisation de la société MANE, partenaire du projet RECOVER et leader de la création d'arômes et parfums. Plusieurs essais ont été réalisés avec le réacteur RECOVER en collaboration avec MANE afin d'évaluer l'efficacité du traitement. Nous avons aussi cherché à comparer les résultats obtenus avec le pilote avec les résultats obtenus en laboratoire et d'autres résultats disponibles dans la littérature.

En parallèle de la conception du réacteur RECOVER et de son évaluation, cette thèse vise à mieux comprendre le rôle des transferts de masse au sein du réacteur. Il s'agit là d'un sujet très peu abordé dans la littérature sur les procédés basés sur des plasmas non-thermiques et qui constitue une des contributions originales de cette thèse. Pour mieux interpréter les résultats expérimentaux, nous utilisons un modèle analytique et des simulations en mécanique des fluides numérique. Cela nous permet de mettre en évidence le rôle de ces transferts, d'autant plus importants lorsque des décharges à barrière de surface sont employées. L'importance des résultats obtenus est d'autant plus grande qu'ils ne s'appliquent pas seulement au contexte du traitement de COV, mais aussi à d'autres applications où des plasmas non-thermiques sont utilisés pour produire des réactions chimiques.

En somme, cette thèse est portée sur deux axes : la conception, la construction et l'évaluation d'un réacteur pilote d'un côté et la modélisation et compréhension du procédé de traitement de COV par plasma non-thermique de l'autre. Loin d'être traités séparément, ces deux axes interagissent étroitement. La conception et évaluation du pilote puise dans les modèles développés et la meilleure compréhension du procédé, alors que le développement de ces modèles est guidé par les questions qui surgissent lors de la conception et évaluation du réacteur.

Cette thèse est structurée de la façon suivante :

- Dans le chapitre 1, nous décrivons les principaux procédés de traitement de COV existants.
- Dans le chapitre 2, nous présentons les plasmas non-thermiques et les décharges électriques hors-équilibre permettant de les obtenir.
- Dans le chapitre 3, nous décrivons les mécanismes chimiques responsables par la dégradation naturelle des COV dans l'atmosphère, et les comparons à ceux en jeu dans le traitement par plasma non-thermique.

- Dans le chapitre 4, nous passons en revue l'état de l'art du traitement de COV par plasma non-thermique. Une analyse statistique de nombreux travaux expérimentaux sur le thème est aussi réalisée dans ce chapitre.
- Dans le chapitre 5, nous présentons les essais réalisés en laboratoire, les résultats obtenus et le modèle analytique proposé pour les interpréter.
- Dans le chapitre 6, nous décrivons en détail le réacteur pilote conçu, le réacteur RECOVER.
- Dans le chapitre 7, nous présentons les essais réalisés sur l'unité pilote d'atomisation et les résultats obtenus.
- Dans le chapitre 8, nous exposons les simulations en mécanique des fluides numérique réalisées, à la fois avec le réacteur utilisé lors des essais en laboratoire et avec le réacteur RECOVER.

Nous espérons ainsi que les pages qui suivent seront utiles à tous ceux qui chercheront à concevoir des réacteurs pour le traitement de COV par plasma non-thermique, quelle qu'en soit l'échelle, et à interpréter les résultats des essais réalisés avec ces réacteurs.

Chapitre 1

Les composés organiques volatils

1.1 Introduction

Les composés organiques volatils (COV) forment une vaste catégorie de polluants atmosphériques dont le point commun est le fait que ces composés se volatilisent à pression atmosphérique. D'après la directive européenne 2010/75/UE relative aux émissions industrielles [175], un COV est par définition :

« tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. »

Si cette définition inclut le méthane, ce COV particulier étant naturellement présent dans l'air et un important gaz à effet de serre, il est souvent distingué des autres COV, désignés alors par l'acronyme COVNM pour composés organiques volatils non méthaniques. La volatilité des COV rend facile, voire inévitable, leur émission et diffusion dans l'atmosphère.

Les COV peuvent être nocifs à la santé humaine ou perturber l'environnement. Certains COV, comme le benzène sont des cancérigènes reconnus, alors que d'autres peuvent irriter le système respiratoire, les yeux ou la peau, comme le formaldéhyde, ou encore causer des maux de tête ou d'autres troubles à l'organisme humain [5, 180]. En ce qui concerne l'environnement, les COV perturbent l'équilibre de l'ozone dans la troposphère, menant à la formation du *smog* photochimique, comme nous verrons dans le chapitre 3.

De plus, certaines molécules de COV peuvent provoquer des nuisances olfactives importantes, même à des faibles concentrations, de l'ordre de la partie par milliard (ppb). Parmi les COV les plus odorants nous pouvons lister [121] :

- les composés soufrés, tels que le sulfure de diméthyle (DMS) ou le sulfure d'hydrogène ;
- les composés azotés, tels que l'ammoniac ou l'indole ;
- les acides gras volatils, tels que l'acide butyrique ;
- les cétones, telles que la butanone ou le méthyl-éthyl-cétone (MEK) ;
- les aldéhydes, tels que le valéraldéhyde ou le butyraldéhyde.

Néanmoins, les problématiques d'odeur sont souvent causées par de mélanges complexes de plusieurs molécules différentes. Une façon de quantifier le niveau d'odeur est l'unité d'odeur européenne uo_E . $1\ uo_E/m^3$ correspond à la concentration d'une substance lorsque 50 % des membres d'un panel en détectent l'odeur. La concentration d'odeur, en uo_E/m^3 est calculée à partir du nombre de dilutions nécessaires pour atteindre ce seuil de détection. À titre d'exemple, pour une concentration d'odeur de $1000\ uo_E/m^3$, il est nécessaire de diluer 1000 fois l'échantillon pour arriver au seuil de détection, $1\ uo_E/m^3$. La quantification du niveau d'odeur est régie par une norme européenne [44].

1.2 Méthodes de traitement de COV

Les procédés de traitement de COV peuvent être classifiés en deux catégories : récupératifs et destructifs. Les procédés récupératifs permettent de récupérer les COV, ce qui offre la possibilité de recyclage ou valorisation. À l'opposé, les procédés destructifs ne permettent pas la récupération des COV. Certains procédés destructifs, comme l'oxydation thermique, permettent cependant une valorisation par production d'énergie. Quelques exemples de procédés récupératifs et destructifs sont :

- récupératifs : absorption, adsorption, condensation, séparation par membrane.
- destructifs : oxydation thermique, oxydation catalytique, oxydation par voie biologique, photocatalyse et plasmas froids.

Le choix du procédé de traitement dépend notamment des coûts d'investissement et d'opération de celui-ci. Ces coûts sont liés à la concentration de COV et au débit d'air à traiter.

D'après Koller [93], des procédés destructifs sont préférés lorsque les concentrations sont faibles, inférieures à $1\ g/Nm^3$. Au contraire, des procédés récupératifs, en particulier la condensation, sont utilisés lorsque les concentrations sont supérieures à $30\ g/Nm^3$. Pour des concentrations intermédiaires, le choix entre un procédé récupératif ou destructif dépend de la possibilité de valorisation ou réutilisation des COV récupérés. En particulier, lorsque le mélange à traiter englobe plus de trois polluants différents, leur séparation est souvent trop complexe, ce qui limite l'intérêt d'un procédé récupératif.

Le débit d'air à traiter peut avoir un impact direct sur les coûts d'investissement et d'exploitation. Si un certain temps de séjour est nécessaire au traitement, comme c'est le cas de l'oxydation thermique ou de l'oxydation biologique, des débits plus importants demandent des équipements plus grands, et donc plus chers. Pour d'autres procédés, tels que l'adsorption, un débit plus important peut impliquer des pertes de charge plus élevées et donc un coût associé au pompage qui peut devenir prohibitif.

Le choix du procédé de traitement peut aussi être soumis à des éventuelles contraintes spécifiques, comme [5] :

- la place disponible sur le site pour l'installation du procédé de traitement ;
- la qualification du personnel et sa capacité à maîtriser la technologie du procédé et assurer la maintenance ;
- les contraintes de sécurité et gestion de stocks de produits chimiques ;
- les entrants et sortants du procédé de traitement : sources d'énergie disponibles, possibilité de valorisation énergétique ou production de déchets.

Enfin, certaines caractéristiques de l'effluent à traiter peuvent impacter fortement le procédé de traitement de COV. Les principales de ces caractéristiques sont le taux d'humidité, la température, la pression, la présence de poussières en suspension ou la variabilité temporelle des principaux paramètres.

Les principaux procédés pour le traitement des COV existants seront présentés par la suite.

1.2.1 Procédés classiques

1.2.1.1 Absorption

Les traitements par absorption consistent à transférer les COV de l'effluent gazeux vers un liquide, le plus souvent de l'eau, par un procédé de lavage. Ce transfert a lieu dans un laveur de gaz pour lequel plusieurs configurations sont possibles [93]. Après le lavage, le liquide absorbant chargé en COV doit être traité et si possible, récupéré pour une réutilisation.

L'absorption peut être purement physique ou physico-chimique. Dans le premier cas, le transfert se fait par la solubilité des molécules de COV dans le liquide de lavage. Dans le deuxième cas, des réactions chimiques ont lieu entre les molécules de COV et des réactifs présents dans le liquide de lavage.

L'absorption permet de traiter des débits qui vont de 100 à 200 000 Nm³/h, avec des concentrations de COV de 0,5 à 50 g/Nm³ [5], ce qui en fait une technique assez flexible. D'après Koller [93], il s'agit de la seule solution viable pour le traitement de forts débits à faibles concentrations dans le contexte du traitement d'odeurs. En revanche, l'absorption demande un traitement supplémentaire du liquide de lavage en sortie du procédé. Si des réactifs sont ajoutés au liquide de lavage, les coûts d'exploitation peuvent être élevés.

1.2.1.2 Adsorption

Similaires aux traitements par absorption, ceux par adsorption consistent à transférer les COV de l'effluent gazeux vers la surface d'un solide. Comme pour l'absorption, l'adsorption peut être purement physique, assurée par forces de Van der Waals, ou se faire par des réactions chimiques. Une fois que le support solide adsorbant est saturé, les COV ne sont plus adsorbés. Il faut à ce moment-là le changer ou le régénérer.

L'effluent à traiter doit satisfaire quelques contraintes pour assurer l'efficacité de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, elle devient moins efficace avec l'augmentation de la température. Ainsi, l'effluent à traiter ne doit pas dépasser les 30 à 40 °C. L'efficacité du traitement décroît aussi avec le taux d'humidité de l'effluent, qui ne doit pas dépasser les 50 à 60 %. Enfin, l'effluent ne doit pas être chargé en aérosols qui risqueraient de bloquer les pores du support adsorbant.

Les deux adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs et les zéolites. Les charbons actifs sont constitués de carbone micro-poreux obtenu à partir de produits naturels tels que le bois ou la noix de coco. Une alternative beaucoup moins chère que les charbons actifs est

le charbon de bois [198]. Les zéolites, eux, sont constitués d'une structure tridimensionnelle cristalline d'aluminosilicates¹.

Les charbons actifs restent les adsorbants les plus utilisés. Toutefois, ils peuvent poser des problèmes de sécurité. Ces matériaux étant des mauvais conducteurs thermiques, des échauffements locaux peuvent avoir lieu lorsque la concentration des polluants adsorbés est importante. La présence de certaines molécules de COV, telles que la méthyléthylcétone, peut produire des réactions exothermiques secondaires qui mènent à une accumulation de chaleur même à l'arrêt du traitement. L'inflammation des charbons actifs peut s'ensuivre et des précautions contre le risque d'incendie doivent être prises.

Les zéolites, eux, supportent des températures bien plus élevées. Ceci facilite la régénération du support adsorbant. Par ailleurs, ils sont incombustibles, éliminant le risque d'incendie. Cependant, les zéolites coûtent environ dix fois plus cher que les charbons actifs.

La régénération des supports adsorbants passe par la désorption des polluants adsorbés sur le support solide. Cette désorption peut se faire *in situ* ou chez le fournisseur de l'adsorbant. Elle peut se faire par des voies :

- thermique : la désorption se fait par le passage de vapeur d'eau par l'adsorbant ou le chauffage direct de celui-ci par effet Joule.
- chimique : la désorption se fait par des réactions chimiques avec un réactif spécifique.
- biologique : utilisée lorsque les molécules adsorbées sont biodégradables. En général, l'adsorbant saturé est immergé dans une suspension bactérienne.
- mécanique : la désorption se fait par diminution de la pression du gaz. Cette voie est réservée à des COV très volatils ou peu retenus par l'adsorbant.

Dans un concentrateur à roue, le lit d'adsorbant tourne autour d'un axe et la régénération peut se faire de façon continue.

Le traitement par adsorption est particulièrement adapté aux faibles concentrations. Cependant, un inconvénient majeur du traitement par adsorption est la perte de charge engendrée par le matériau adsorbant, ce qui limite en pratique les débits traités à 10 000 m³/h [93]. De plus, le coût du traitement peut être important à cause du besoin récurrent de régénération ou de remplacement de l'adsorbant, notamment pour des fortes concentrations (supérieures à 50 mg/Nm³) [93].

1.2.1.3 Oxydation thermique

L'oxydation thermique est un procédé de traitement des COV de type destructif. Elle consiste à chauffer l'effluent à traiter à une température très élevée. Ainsi, des réactions de combustion détruisent les molécules de COV. En général, la température nécessaire pour la destruction des molécules de COV est de l'ordre de 800 à 850 °C, mais peut monter à 1300 °C pour certaines substances. Le temps de séjour nécessaire pour la destruction des COV à des telles températures est de l'ordre de 0,3 à 2 s [5, 93].

Comme les réactions d'oxydation sont exothermiques, si la concentration des COV est suffisante, elles fournissent la chaleur nécessaire au chauffage de l'effluent. Dans ce cas,

1. Les aluminosilicates sont des silicates où certains des atomes de silicium sont remplacés par des atomes d'aluminium

le processus s'entretient sans besoin d'apport d'énergie supplémentaire. C'est la condition d'autothermie, le cas le plus intéressant de l'oxydation thermique. En revanche, si la concentration des COV dans l'effluent n'est pas suffisante (environ 8–12 g/m³ [93]), un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire. Il peut être fourni par un combustible tel que le gaz naturel (méthane).

L'oxydation thermique produit en général du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O). Cependant, d'autres sous-produits peuvent exister si les molécules de COV contiennent des hétéroatomes (soufre, azote ou halogènes). En particulier, l'oxydation de composés soufrés ou azotés produira des oxydes de soufre (SO_x) ou d'azote (NO_x). Des oxydes d'azote peuvent aussi être présents si l'oxydation a lieu en présence d'air. Des suies, du monoxyde de carbone (CO) et d'autres sous-produits peuvent également être produits en cas d'oxydation incomplète. Un traitement supplémentaire des sous-produits toxiques et/ou soumis à des réglementations doit être prévu.

L'oxydation thermique peut être combinée à des catalyseurs. Ils augmenteront les vitesses de réaction et permettront l'oxydation des COV à des températures bien inférieures, de l'ordre de 200 à 450 °C. Par ailleurs, les catalyseurs réduisent la formation de sous-produits indésirables tels que les NO_x. Deux principaux types de catalyseurs sont utilisés :

- les métaux précieux, tels que le platine ;
- les oxydes métalliques, tels que les oxydes à base de Ni, Ti, Cr ou Mn.

Enfin, des procédés récupératifs/régénératifs peuvent être mis en place pour améliorer l'efficacité énergétique de l'oxydation thermique avec ou sans catalyseur. Dans un procédé récupératif, le gaz chaud en sortie passe par un échangeur de chaleur où 60–70 % de l'énergie utilisée pour le chauffage peut être récupérée. Cependant, les débits traités sont limités à 30 000 Nm³/h afin de limiter les dimensions des chambres de combustion et des échangeurs [93]. Dans un procédé régénératif, la chaleur est alternativement récupérée et restituée par plusieurs lits en céramique. Ce procédé est capable de récupérer de 90 % à 98 % de l'énergie utilisée pour le chauffage, limitant les apports nécessaires. De plus, étant plus compact que le procédé récupératif, il est capable de traiter jusqu'à 300 000 Nm³/h [93].

1.2.1.4 Oxydation biologique

Le traitement par oxydation biologique consiste à mettre l'effluent gazeux en contact avec des micro-organismes qui vont utiliser les molécules de COV dans leur métabolisme. Ces molécules sont alors oxydées avec la production de biomasse, dioxyde de carbone et éventuellement d'autres sous-produits. Les micro-organismes peuvent être dispersés sur un support fixe, dans le cas des biofiltres, ou dans un liquide, dans le cas des biolaveurs. Pour que l'oxydation biologique soit efficace, les COV doivent être biodégradables et suffisamment solubles. Par ailleurs, certaines conditions sont nécessaires au bon développement des micro-organismes : température de l'effluent doit être entre 10 °C et 40 °C et le milieu doit avoir les bonnes conditions d'humidité et de pH. De plus, les fluctuations de concentration sont mal supportées. Ainsi, le contrôle des conditions du milieu requiert un suivi important. Mais le principal inconvénient de l'oxydation biologique réside dans les longs temps de résidence nécessaires au traitement, et donc dans l'encombrement important des biofiltres. Cet inconvénient est moins important dans le cas des biolaveurs, mais celui-ci requiert le traitement ou le recyclage de la phase liquide. Cela dit, les coûts d'installation et d'exploitation de ce type de traitement restent assez faibles.

1.2.1.5 Condensation

La condensation est un procédé qui permet de récupérer les COV en les faisant passer de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide. La température à mettre en œuvre dépend de la température de fusion des polluants et de la concentration résiduelle souhaitée. Une technique de production de froid mécanique, permettant d'atteindre des températures de l'ordre de -30 à -40 °C, permet de récupérer 80–90 % des polluants. Si des techniques cryogéniques sont utilisées, avec de l'azote ou du dioxyde de carbone liquide permettant des températures de -140 à -180 °C, des récupérations de jusqu'à 99 % sont possibles [93].

De même que l'oxydation thermique, le coût énergétique de la condensation dépend essentiellement du gaz traité, de façon que le coût par molécule de COV augmente lorsque les concentrations sont faibles. De plus, la présence d'humidité dans l'air à traiter entraîne la formation de givre, provoquant une baisse de l'efficacité des échanges thermiques ou même le colmatage du condenseur. Une étape de séchage préalable peut donc être nécessaire.

1.2.2 Procédés émergents

1.2.2.1 Couplage de procédés

Une première catégorie de ces procédés émergents englobe le couplage de différentes procédés classiques, notamment l'adsorption et l'oxydation. L'avantage est que l'adsorption permet de pré-concentrer les COV, rendant l'étape suivante du traitement plus efficace. D'un autre côté, l'oxydation, qu'elle soit par voie thermique, biologique ou chimique (par l'ozone), permet une régénération de l'adsorbant.

1.2.2.2 Photocatalyse

La photocatalyse est un procédé possible pour le traitement de faibles débits (10 à 1500 m³/h) et faibles concentrations de COV (inférieures à 10 g/Nm³) [5]. Elle consiste en l'oxydation des COV sur une surface catalytique, le plus souvent du dioxyde de titane (TiO₂), activée par des rayons ultraviolet (UV). Cependant, d'après une revue de littérature récente par Boyjoo *et al.* [28], la photocatalyse ne présente pas encore une efficacité et une sélectivité suffisantes pour permettre une adoption plus large de cette technique, malgré le grand effort de recherche mené dans les dernières années.

1.2.2.3 Oxydation par l'ozone

De même que la photocatalyse, l'oxydation par l'ozone en phase gazeuse est une technique qui peut être utilisée pour traiter de faibles concentrations et débits, les temps de séjour nécessaires étant particulièrement importants. Selon Koller [93], le temps de séjour nécessaire est de l'ordre de 10 à 15 s, voire de 30 à 40 s si des concentrations résiduelles faibles sont souhaitées. En effet, comme nous verrons dans le chapitre 3, les taux de réaction de l'ozone avec des composés organiques en phase gazeuse sont en général très lents. L'ozone utilisé pour le traitement peut être produit par plasma froid ou par des rayons UV. L'ozone

étant un gaz toxique, toute concentration résiduelle de ce gaz doit être traitée en sortie du procédé.

L'oxydation par l'ozone en phase liquide est un procédé très répandu pour le traitement de l'eau depuis plus de cent ans [91]. Ainsi, les équipements nécessaires pour la production et la destruction de concentrations résiduelles d'ozone sont commercialement disponibles à l'échelle industrielle.

Une mise en œuvre intéressante de l'oxydation par l'ozone a été développée par des chercheurs de l'Université de Copenhague [6, 80, 114]. Le procédé, qu'ils appellent oxydation avancée en phase gazeuse², combine l'ozone et du rayonnement UV pour la production de radicaux OH qui contribueront à l'oxydation des COV. Les réactions des COV avec ces radicaux OH sont en effet beaucoup plus rapides que les réactions avec l'ozone, ce qui permet d'avoir des temps de séjour plus courts. Le procédé est complété par un filtre électrostatique pour la récupération des particules et par un catalyseur pour la destruction de l'ozone résiduel. Ce procédé est déjà commercialisé à l'échelle industrielle sous le nom commercial de CLIMATIC par la société INFUSER [67].

1.2.2.4 Les plasmas froids

Les plasmas froids, ou plasmas non-thermiques, sont une technique de traitement de COV qui se base sur la production d'espèces réactives oxydantes dans un plasma généré par des décharges électriques dans l'air. Les principales espèces oxydantes produites par le plasma sont les radicaux O, OH et HO₂, plus réactifs mais à plus courte durée de vie, ou les espèces plus stables O₃ et H₂O₂.

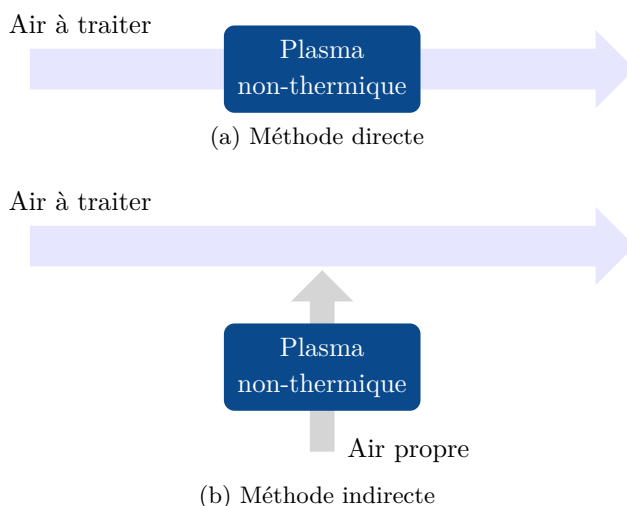


FIGURE 1.1 – Schéma des méthodes directe et indirecte de traitement de COV par plasma non-thermique.

Le traitement peut avoir lieu par une méthode directe ou indirecte. La figure 1.1 illustre ces deux méthodes. Dans la méthode directe, l'air à traiter est directement mis en contact avec le plasma non-thermique au sein d'un réacteur. Dans la méthode indirecte, c'est de l'air propre, c'est-à-dire sans COV, qui passe par le plasma. Cet air, chargé en espèces réactives, est ensuite injecté dans l'air à traiter. L'avantage de la méthode indirecte est qu'un air

2. Traduction libre de *Gas-Phase Advanced Oxydation* (GPAO).

autre que l'effluent peut être utilisé pour générer le plasma non-thermique. Cela simplifie la mise en œuvre du procédé si l'air effluent est trop chargé en humidité ou poussières. De plus, comme le débit d'air qui passe par le plasma est en général plus petit que le débit d'air effluent, cela permet d'avoir des systèmes plus compacts. Enfin, la méthode indirecte peut être plus aisément mise en œuvre dans des réseaux pré-existants.

En revanche, la méthode indirecte est moins efficace que la méthode directe. Dans la méthode indirecte, les espèces les plus réactives, et donc à plus courte durée de vie, réagissent rapidement et n'atteignent pas forcément l'effluent à traiter. C'est notamment le cas de l'oxygène atomique, dont le temps de vie dans l'air sec est de l'ordre de 100 μ s d'après des simulations numériques d'Eliasson *et al.* [43]. En supposant une vitesse d'injection de 10 m/s, au bout de 1 mm, l'oxygène atomique sera converti en ozone. En pratique, l'oxygène atomique sera converti en ozone avant d'atteindre l'air à traiter. Or, comme mentionné précédemment, les vitesses de réaction de l'ozone avec des composés organiques en phase gazeuse sont en général très lents, contrairement à ceux de l'oxygène atomique, beaucoup plus réactif. La méthode indirecte est donc en quelque sorte proche de l'oxydation par l'ozone.

Tant dans la méthode directe que dans la méthode indirecte, le principal inconvénient associé aux traitements par plasma non-thermique est la formation de sous-produits indésirables. Ceux-ci sont des composés organiques formés notamment suite à l'oxydation incomplète des COV et qui peuvent s'avérer plus nocifs ou nuisibles que les composés originaux, ou l'ozone et les oxydes d'azote produits dans le plasma non-thermique. La formation de sous-produits sera abordée plus en détail dans le chapitre 3.

1.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre plusieurs procédés pour le traitement de composés organiques volatils présents dans un effluent atmosphérique. Ces procédés se trouvent à différents stades de développement. Les plus classiques, bien établis et répandus sont l'adsorption, l'absorption, l'oxydation thermique, avec ou sans catalyse, ou encore l'oxydation biologique. Ces procédés présentent tous des avantages, mais aussi des inconvénients, qui stimulent tant la recherche d'amélioration de ces mêmes procédés comme le développement de nouveaux procédés. Parmi ces procédés émergents, le traitement par plasmas non-thermiques, ou plasmas froids, se présente comme une alternative aux procédés classiques, plus particulièrement lorsque les concentrations de COV dans l'effluent sont faibles. Dans le chapitre 2, nous décrirons plus en détail les plasmas non-thermiques et comment ils peuvent être utilisés dans le traitement de COV.

Chapitre 2

Introduction aux plasmas non-thermiques

2.1 Introduction

Comme exposé dans le chapitre 1, les plasmas non-thermiques peuvent être utilisés pour le traitement des composés organiques volatils (COV). Les plasmas sont des milieux où des espèces réactives sont produites et ces espèces peuvent être utilisées pour détruire les composés organiques volatils, notamment par oxydation. L'efficacité du procédé est en grande partie liée à la capacité du plasma à produire ces espèces réactives. Par ailleurs, la mise en œuvre du procédé est intimement associée à la façon dont le plasma non-thermique va être généré. Ainsi, la compréhension des plasmas non-thermiques, de comment ils sont produits et de comment ils peuvent générer des espèces réactives est fondamentale pour la compréhension d'un procédé de traitement de COV par plasma non-thermique. L'objectif de ce chapitre est d'exposer en détail ces aspects fondamentaux.

2.2 Physique des plasmas

2.2.1 Qu'est-ce qu'un plasma ?

Dans un gaz, des électrons peuvent se séparer des molécules ou atomes qui le composent, produisant ainsi des ions. Ce processus s'appelle l'ionisation. Il peut avoir lieu quand quelques unes de ces particules (molécules ou atomes) gagnent assez d'énergie pour rompre le lien avec un de ses électrons. L'énergie nécessaire pour rompre le plus faible de ces liens est appelée potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation. L'énergie d'ionisation peut être fournie par différentes voies, comme la chaleur, la radiation ou des champs électriques.

Suite à l'ionisation des atomes ou molécules d'un gaz, le milieu résultant contient des charges électriques : ions et électrons. Ces charges ne sont pas complètement libres, mais interagissent entre elles. Si elles sont en nombre suffisant, ces charges modifient le comportement du gaz, qui acquiert alors des propriétés telles que la conductivité électrique ou la réponse à des champs électromagnétiques.

Même si le gaz contient des charges positives et négatives, celles-ci se compensent. À échelle macroscopique, le gaz reste électriquement neutre. C'est la condition de quasi-neutralité. Des tels gaz ionisés quasi-neutres sont appelés plasmas. Ils présentent des propriétés sensiblement différentes des gaz neutres. Ainsi, l'état plasma est souvent considéré comme le quatrième état de la matière.

Si le concept de plasma n'est pas aussi répandu que les concepts de solide, liquide et gaz, les plasmas sont très présents dans notre quotidien. Dans les écrans plasma, le plasma est une source de rayonnement ultraviolet (UV). Ce rayonnement UV excite des couches de phosphore qui, à leur tour, émettent des lumières rouges, vertes ou bleues [90]. Par ailleurs, les plasmas sont utilisés dans les lampes néon, dans la génération d'ozone pour le traitement de l'eau, le soudage à arc et d'autres applications.

Les plasmas sont aussi présents dans la nature. L'éclair est un plasma, où les molécules de l'air s'ionisent lors d'une décharge électrique. Les aurores polaires et les flammes ordinaires sont aussi des exemples de plasmas observés dans la nature. De plus, dans l'univers, la plupart de la matière se trouve dans l'état plasma. Le soleil et d'autres étoiles sont composés de plasmas, ionisés à cause des températures très élevées. Le milieu interstellaire est aussi composé de matière à l'état plasma, mais dont l'ionisation est assurée par des rayonnements UV provenant des étoiles.

Le degré d'ionisation d'un plasma représente le ratio entre la densité des électrons et celle du gaz. Ce ratio varie énormément dans les plasmas cités comme exemples ici. Il peut aller de 10^{-7} à 10^{-4} dans un plasma faiblement ionisé à près de 1 dans un plasma complètement ionisé [47].

2.2.2 Plasmas thermiques et plasmas non-thermiques

Les plasmas peuvent être divisés en deux grandes catégories :

- plasmas thermiques et ;
- plasmas non-thermiques.

Les plasmas thermiques sont ceux dans lesquels ions, neutres et électrons sont en équilibre thermodynamique local. La notion d'équilibre implique une équipartition de l'énergie du système parmi les différentes formes possibles. Par exemple, un système avec une seule molécule peut avoir trois degrés de liberté de translation dans chacune des trois directions de l'espace, trois degrés de liberté de rotation et plusieurs degrés associés à ses modes de vibration. À l'équilibre, chacun de ces degrés de liberté contribue à l'énergie totale du système avec une énergie moyenne égale à $\frac{1}{2}k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température (au sens thermodynamique) du système. Ainsi, dans un plasma thermique avec une température T , tous les degrés de liberté du système contribueront avec une même énergie $\frac{1}{2}k_B T$. En particulier, l'énergie cinétique moyenne associée au mouvement de translation d'un électron, d'un ion ou d'un neutre est la même, $\frac{3}{2}k_B T$. En conséquence, si l'énergie cinétique moyenne des électrons est élevée, celle des neutres et des ions l'est également, d'où l'appellation de plasma thermique. Le vent solaire et les arcs électriques à pression atmosphérique sont des exemples de plasmas thermiques.

D'un autre côté, les plasmas non-thermiques sont des plasmas hors-équilibre thermodynamique, où l'équipartition de l'énergie du système ne s'applique pas. Ainsi, l'énergie moyenne associée aux différents degrés de liberté n'est pas forcément égale. En particulier, dans un plasma non-thermique, il est possible d'avoir des énergies cinétiques moyennes

des électrons très élevées tandis que celle des ions et des neutres restent beaucoup plus faibles, de l'ordre de l'énergie cinétique moyenne que le système aurait s'il était à l'équilibre à une température proche de l'ambiante. À titre de comparaison, dans le cas des plasmas faiblement ionisés, l'énergie cinétique moyenne d'un électron peut être de l'ordre de 1 eV, ce qui correspondrait, pour un système à l'équilibre, à une température d'environ 11 600 K [47]. Pour cette raison, les plasmas non-thermiques sont aussi appelés plasmas froids. Les lampes néon et les aurores polaires et australes sont des exemples de plasmas non-thermiques.

2.2.3 Décharges électriques

L'énergie nécessaire à l'ionisation d'une molécule ou d'un atome peut être fournie par différentes voies, comme de la chaleur, de la radiation ou des champs électriques. Cette dernière est relativement simple à mettre en œuvre pour la production de plasmas non-thermiques. Lorsqu'un champ électrique suffisamment élevé est appliqué dans un milieu isolant, en général un gaz, une décharge électrique peut avoir lieu : au-delà d'une certaine valeur de champ électrique, la conductivité du gaz augmente brusquement et, en conséquence, un courant électrique est observé. Cette augmentation brusque de la conductivité est connue sous le nom de claquage électrique.

2.2.3.1 Théorie classique de Townsend

Le mécanisme principal qui mène à un claquage électrique dans un gaz est l'ionisation par impact électronique. Un électron est accéléré par un champ électrique et gagne une énergie suffisante pour ioniser un atome ou molécule neutre lors d'une collision. Ce processus libère un électron supplémentaire, qui sera à son tour accéléré par le champ électrique. Il participera potentiellement à l'ionisation d'autres atomes ou molécules, multipliant le nombre d'électrons libres et ions dans le gaz. Ce mécanisme, schématisé dans la figure 2.1 est appelé avalanche électronique ou avalanche de Townsend, en hommage à John Sealy Townsend qui l'a proposé en 1900 [172]. Il faut noter qu'une population d'électrons libres déjà existants est nécessaire pour déclencher des avalanches électroniques. Lorsque la décharge électrique a lieu entre deux électrodes, cette population initiale est composée de photo-électrons émis par la cathode [103].

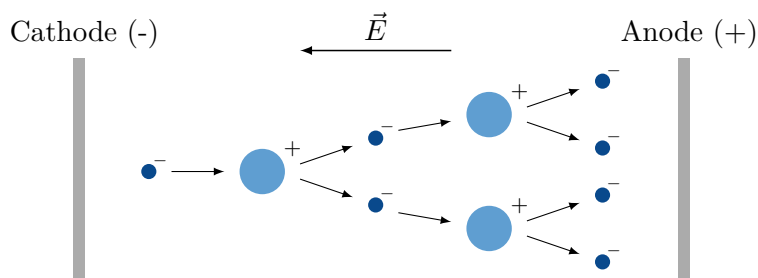


FIGURE 2.1 – Schéma d'avalanche électronique : Un électron est accéléré par un champ électrique et ionise un atome ou une molécule neutre lors d'une collision. L'électron supplémentaire libéré par l'ionisation sera à son tour accéléré par le champ électrique et participera potentiellement à l'ionisation d'autres atomes ou molécules.

Sur la surface de la cathode, des processus secondaires provoquent l'émission d'électrons qui alimentent les avalanches électroniques en cours. Ces processus incluent :

- le bombardement de la surface par des ions positifs, accélérés vers la cathode par le champ électrique ;
- les émissions photoélectriques, par l'impact de photons générés par les avalanches électroniques dans l'espace entre les électrodes ;
- l'impact d'atomes ou molécules metastables sur la surface de la cathode ¹.

2.2.3.2 Loi de Paschen

Pour qu'une décharge s'auto-entretienne, chaque avalanche électronique doit produire suffisamment d'ions positifs pour assurer l'émission d'au moins un électron secondaire au niveau de la cathode par les processus que nous venons de mentionner. Cet électron secondaire produira à son tour une nouvelle avalanche électronique. Pour que cet électron secondaire soit émis, il faut que le champ électrique réduit, défini comme le ratio entre le champ électrique et la pression du gaz ² E/p soit suffisamment important.

Lorsque l'avalanche a lieu entre deux électrodes planes parallèles écartées d'une distance d , $E = V/d$, avec V la tension entre les électrodes. Dans ce cas, il est possible de montrer la valeur de la tension V_b à partir de laquelle la décharge est auto-entretenu est fonction du produit pd . Ce résultat est connu comme la loi de Paschen et a été vérifié pour un large panel de conditions expérimentales [103]. V_b est connu comme la tension de claquage ou encore tension disruptive. Sa valeur correspond à la tension à laquelle une décharge électrique a lieu entre deux électrodes.

Expérimentalement, nous observons que pour des valeurs faibles de pd , la tension de claquage décroît avec l'augmentation de pd , puisque de plus en plus d'ions sont produits dans l'espace entre les électrodes, augmentant les émissions secondaires. En revanche, pour des valeurs importantes de pd , le champ électrique réduit diminue et l'ionisation dans l'espace entre les électrodes s'affaiblit. Pour des fortes valeurs de pd , la tension de claquage est pratiquement indépendante de l'émission d'électrons secondaires et augmente presque linéairement avec pd [103]. Dans l'air, en particulier, le champ électrique nécessaire pour le claquage à pression atmosphérique est de l'ordre de 3 kV/mm dans l'air sec, mais diminue dans l'air humide [47].

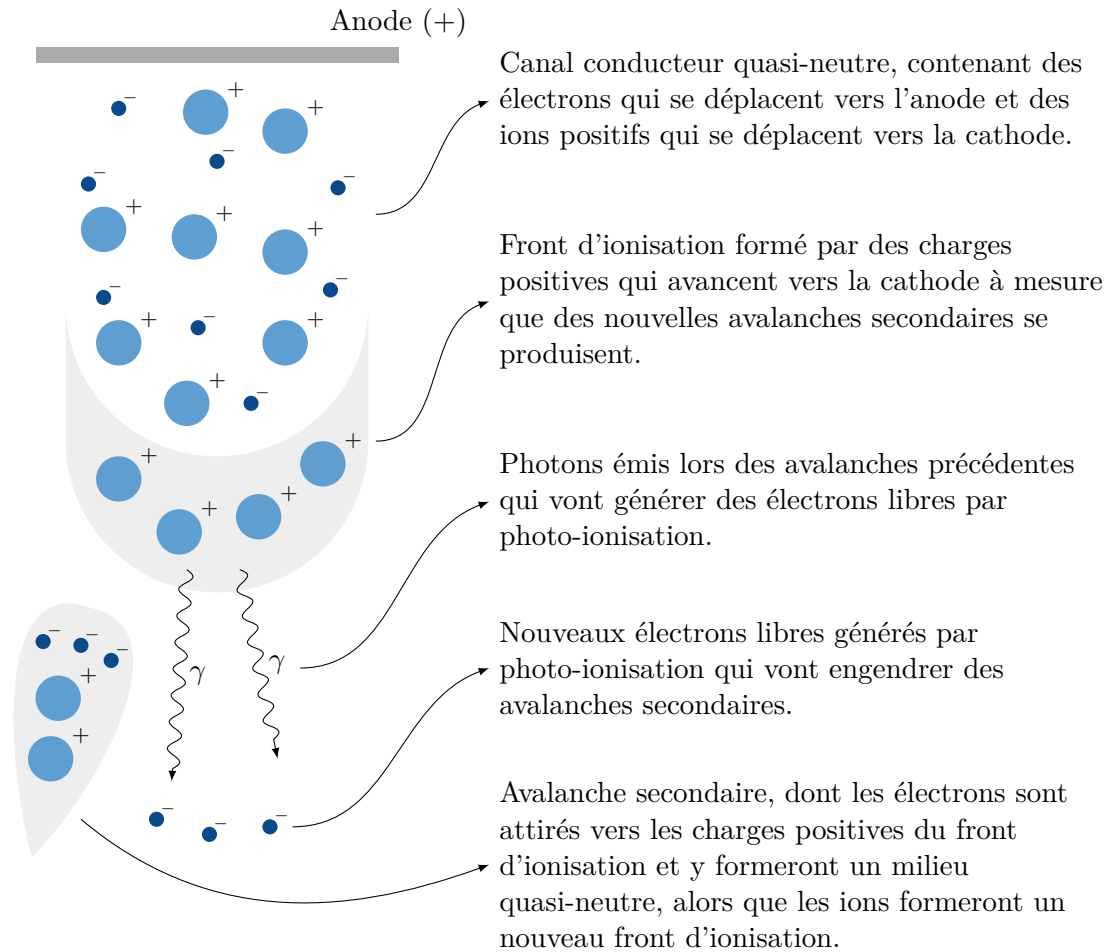
2.2.3.3 Streamers

Certains comportements observés pour les décharges électriques ayant lieu à des valeurs élevées de pd ne peuvent pas être expliqués par la théorie de Townsend présentée dans la section 2.2.3.1. Par exemple [61, 110] :

- l'hétérogénéité spatiale des décharges, qui ont lieu sous la forme de un ou plusieurs petits canaux, parfois avec un certain degré de ramification et une durée de vie très courte ;

1. Les metastables sont des atomes ou molécules qui ont été excitées par des collisions inélastiques avec des électrons, sans toutefois s'ioniser.

2. Le champ électrique réduit peut aussi être défini comme E/N où N est la densité numérique du gaz. Les définitions E/p et E/N diffèrent par une constante de proportionnalité pour un même gaz idéal, puisque dans ce cas p et N sont proportionnelles.

FIGURE 2.2 – Schéma du développement d'un *streamer* positif.

- l'indépendance de la tension de claquage par rapport au matériau de l'électrode au-dessus d'une certaine valeur de pd ;
- le temps nécessaire à la formation de la décharge, bien plus court que les temps nécessaires pour qu'un ion positif traverse l'espace entre les électrodes (et produise des émissions secondaires).

Ces lacunes dans la théorie de Townsend ont mené à la proposition du mécanisme des *streamers*³ pour expliquer le claquage à hautes pressions et distances entre les électrodes. Le *streamer* est une onde d'ionisation qui se propage le long du sillage de charges positives laissé par une avalanche électronique primaire.

À cause de la différence entre la vitesse de dérive des électrons et celle des ions, beaucoup plus lourds, une séparation de charge a lieu dans l'espace entre les électrodes. Les électrons se déplacent bien plus rapidement vers l'anode que les ions positifs ne se déplacent vers la cathode. L'avalanche électronique prend alors une forme de goutte, avec les électrons concentrés vers la tête et les ions positifs vers la queue.

Pendant que les électrons de la tête arrivent à l'anode, les ions positifs restent dans l'espace entre les électrodes. Des photons émis lors du développement de l'avalanche primaire ionisent des particules proches de la queue de cette avalanche. Cela mène à des avalanches

3. Le terme en français, dards, est peu utilisé dans le domaine.

secondaires qui sont renforcées par le champ électrique généré par les charges positives dans la queue de l'avalanche primaire. Les avalanches secondaires sont aussi attirées vers cette queue. Les électrons des avalanches secondaires et les ions de l'avalanche primaire forment alors un milieu quasi-neutre, et la charge positive est maintenant composée des ions positifs des avalanches secondaires. Avec la répétition de ce processus, le front d'ionisation composé de charges positives avance en direction de la cathode. Cela est illustré par le schéma de la figure 2.2.

Lorsque le front d'ionisation s'approche de la cathode, le champ électrique entre celle-ci et les charges positives s'intensifie. Un courant électrique important traverse alors le canal conducteur laissé par la propagation du *streamer*. Cela contribue au chauffage du gaz, augmentant ainsi le champ électrique réduit. Un champ électrique réduit plus important, renforce l'ionisation, ce qui augmente encore plus le chauffage du gaz. Ce cycle tend à produire un arc électrique : une forte décharge alimentée par des intenses émissions thermioniques et de champ [47].

Le mécanisme décrit dans le paragraphe précédent est connu sous le nom de *streamer* positif. Il correspond à un *streamer* qui se propage de l'anode vers la cathode. Un *streamer* négatif peut aussi avoir lieu lorsque le champ électrique est suffisamment fort ou lorsque l'espace entre les électrodes est large. De façon analogue au *streamer* positif, le *streamer* négatif est un front d'ionisation qui se propage par des avalanches successives générées par photo-ionisation. Mais différemment d'un *streamer* positif, le *streamer* négatif se propage en direction à l'anode. Il se forme lorsque l'avalanche électronique primaire devient suffisamment forte avant même d'atteindre l'anode [47].

Une condition quantitative pour la formation de *streamers* a été proposée par Meek. Il a postulé que [110]⁴ :

« Un *streamer* se développera lorsque le champ radial autour de la charge positive dans une avalanche électronique atteint l'ordre de grandeur du champ électrique externe appliqué. »

Une telle condition implique que les électrons produits dans le gaz par photo-ionisation seront attirés vers le corps de l'avalanche électronique primaire. Meek a pu dériver une formule pour le champ radial engendré par la charge d'espace et calculer la tension critique pour laquelle la transition avalanche-*streamer* a lieu dans l'air entre des électrodes espacées de 1 cm : 32,2 kV. Les calculs de Meek sont très proches des valeurs observées expérimentalement [110].

2.3 Plasmas non-thermiques

Les plasmas non-thermiques sont particulièrement intéressants pour de nombreuses applications, parmi lesquelles la décomposition de composés organiques volatils. Comme il s'agit d'un milieu hors-équilibre, ce type de plasma permet la production d'espèces réactives avec un chauffage relativement faible du gaz, et donc, comme nous verrons dans la section 2.3.1 une efficacité énergétique accrue.

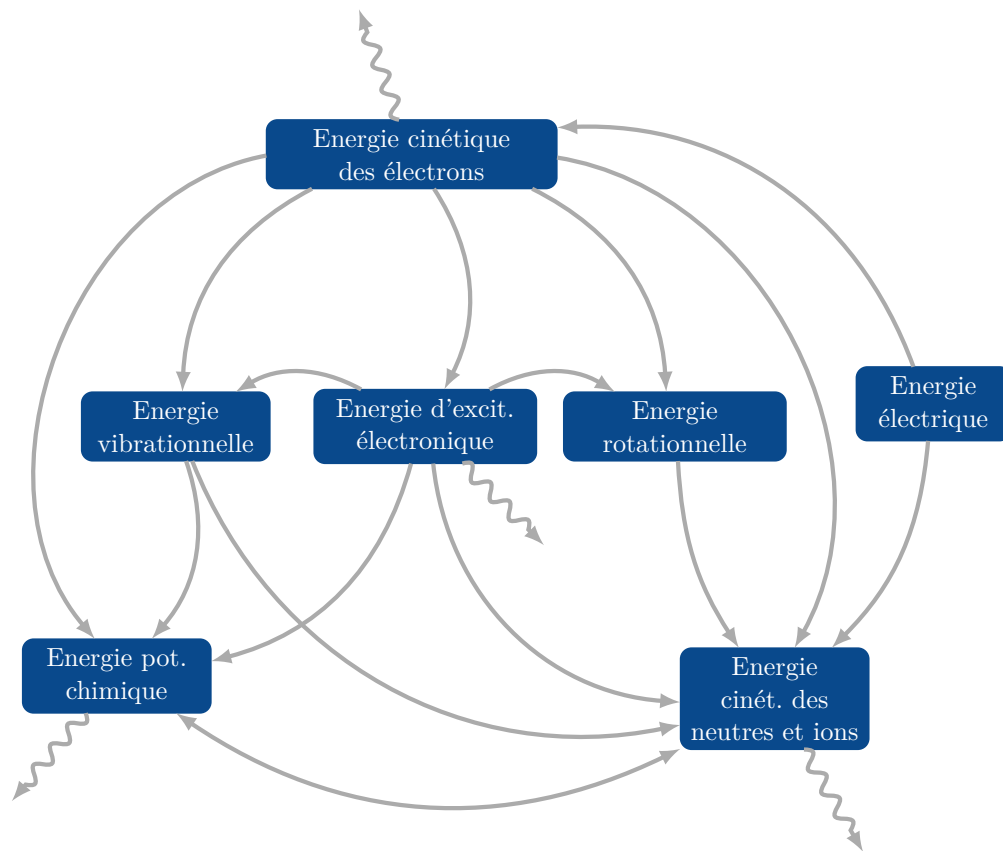


FIGURE 2.3 – Schéma des processus de conversion d'énergie dans une décharge électrique.

2.3.1 Chimie des plasmas non-thermiques

Les processus en cours dans une décharge électrique peuvent être vus comme des processus de conversion d'énergie entre différentes formes. Les formes d'énergie présentes dans une décharge sont montrées dans la figure 2.3.

Tout d'abord, l'énergie électrique est convertie en énergie cinétique des électrons, accélérés par le champ électrique. Plus le champ électrique réduit est important, plus grande sera l'énergie cinétique moyenne des électrons. Les ions sont accélérés également, mais en moindre mesure car beaucoup plus lourds que les électrons. La puissance électrique convertie en énergie cinétique des électrons est égale à [47] :

$$P = \sigma_e E^2 \quad (2.1)$$

où σ_e est la conductivité des électrons donnée par :

$$\sigma_e = \frac{n e^2}{m_e \nu_{en}} \quad (2.2)$$

avec n la densité électronique, m_e et e la charge et la masse de l'électron et ν_{en} la fréquence moyenne des collisions entre électrons et neutres. Des échanges d'énergie subséquents auront lieu par des collisions élastiques ou inélastiques.

Dans les collisions élastiques, de l'énergie cinétique est échangée entre les particules, mais l'énergie cinétique totale se conserve. Dans les collisions inélastiques, de l'énergie cinétique est convertie en énergie interne. En réalité, très peu d'énergie cinétique est transférée lors de la collision entre un électron et une particule lourde. La fraction moyenne d'énergie cinétique transférée lors de la collision est d'autant plus petite que la différence entre les masses des particules est importante [47]. Or, le ratio entre la masse d'un électron et celle d'une particule lourde est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} . Le transfert d'énergie cinétique entre électrons et ions ou neutres par cette voie est donc très faible.

Les collisions inélastiques peuvent mener à la conversion de l'énergie des électrons en différentes formes d'énergie interne des particules lourdes : de l'énergie des états d'excitation rotationnelle, électronique, vibrationnelle, ou de l'énergie potentielle chimique des ions produits par les processus d'ionisation. La fraction de l'énergie perdue par les électrons suite aux collisions élastiques et inélastiques peut être calculée à partir de la fonction distribution de l'énergie cinétique des électrons et des sections efficaces de chaque type de collision⁵, données en fonction de l'énergie de l'électron. Ainsi, il est possible de déterminer quelle fraction de l'énergie cinétique des électrons est convertie dans des processus d'excitation, ionisation ou dans des collisions élastiques.

La figure 2.4 montre un exemple de calcul réalisé pour l'air sec (80 % N₂/20 % O₂) à 300 K et une densité électronique⁶ de 10^{21} m^{-3} pour différentes valeurs du champ électrique réduit. Ce calcul a été réalisé avec le logiciel BOLSIG+, développé et maintenu par l'équipe du laboratoire LAPLACE [58]. Ce logiciel permet de résoudre les équations de Boltzmann pour obtenir la distribution d'énergie cinétique des électrons et d'utiliser des sections

4. Traduction libre. Dans l'original : « A streamer will develop when the radial field about the positive charge in an electron avalanche attains a value of the order of the external applied field. »

5. La section efficace d'une collision est égale à la probabilité que cette collision ait lieu entre deux particules.

6. La densité électronique retenue correspond à une valeur typique dans une micro-décharge d'une décharge à barrière diélectrique [47].

efficaces de collision pour calculer comment l'énergie est répartie pour chaque valeur de champ électrique réduit. Les sections efficaces utilisées ont été obtenues dans la base de données de Phelps, disponible dans la base LXCat, également maintenue par le laboratoire LAPLACE [133].

Dans la figure 2.4, nous pouvons voir quelle fraction de l'énergie cinétique des électrons est convertie en chaque type d'excitation, et ce en fonction du champ électrique réduit E/N . Le champ électrique réduit est donné en Townsends ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V/cm}^2$). Nous pouvons voir notamment que pour de très faibles valeurs de champ électrique réduit ($E/N \approx 0,1 \text{ Td}$), l'ensemble des pertes d'énergie cinétique d'électrons par collisions élastiques ou par l'excitation rotationnelle des molécules domine. Entre $0,1 \text{ Td}$ et 100 Td , ce sont les processus d'excitation vibrationnelle des molécules de O_2 ($E/N < 10 \text{ Td}$) et N_2 ($E/N > 10 \text{ Td}$) qui dominent. Enfin, au-delà de $E/N \approx 100 \text{ Td}$, ce sont les processus d'excitation électronique et d'ionisation qui gagnent en importance.

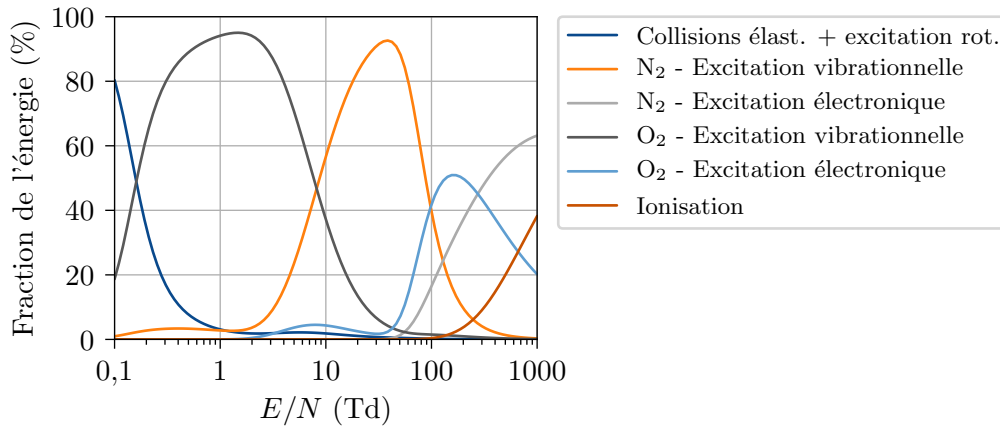


FIGURE 2.4 – Répartition de l'énergie cinétique des électrons entre différentes formes d'excitation en fonction du champ électrique réduit, calculée avec le logiciel BOLSIG+ [58] pour l'air sec.

Par des collisions entre les particules lourdes, des échanges entre les différentes formes d'énergie interne ou leur conversion vers de l'énergie cinétique ont aussi lieu. En particulier, des processus de relaxation rotationnelle-translationnelle (RT), vibrationnelle-translationnelle (VT) ou de relaxation des états électroniques excités existent, avec des temps caractéristiques variables. La relaxation RT est très rapide. En pratique, les degrés de liberté rotationnels et translationnels sont considérés en équilibre⁷. La relaxation VT, elle, est en général plus lente. Ainsi, dans des gaz comme N_2 , CO_2 , H_2 ou CO , l'excitation vibrationnelle des molécules tend à « piéger » l'énergie déposée dans la décharge [47]. Cependant, quelques mécanismes de relaxation VT rapide existent, tels que [47] :

- collision de molécules avec des atomes ou radicaux⁸ ;
- formation de composés complexes intermédiaires et réactions d'échange ;
- relaxation rapide par adsorption.

Les espèces dans un état d'excitation électronique se relaxent aussi par des collisions avec d'autres molécules. La relaxation vers les degrés de liberté translationnels est lente,

7. En d'autres mots, cela implique que l'excitation rotationnelle de la décharge est considérée comme convertie instantanément en chaleur.

8. Par exemple, collisions de molécules d'azote avec des atomes d'oxygène.

mais celle vers des degrés de liberté vibrationnels ou rotationnels est en général plus rapide.

Des molécules excitées vibrationnellement ou électroniquement peuvent aussi se dissocier. Des exemples respectifs sont la dissociation du dioxyde de carbone ($\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$) et celle de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique ($\text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O}$). Ces processus dissociatifs peuvent être vus comme une conversion de l'énergie des états excités vibrationnels ou électroniques en énergie potentiel chimique. L'énergie vibrationnelle contribue aussi à des réactions chimiques par un abaissement de l'énergie d'activation. Cette contribution est plus efficace pour des réactions fortement endothermiques avec des enthalpies de réaction proches de l'énergie d'activation [47].

La variation d'enthalpie suite à des réactions thermiques mène aussi à un échange entre l'énergie cinétique des neutres et ions et l'énergie potentielle chimique. Une réaction exothermique convertira cette dernière en énergie cinétique ou, autrement dit, de la chaleur. Une réaction endothermique agira dans le sens opposé. Par ailleurs, la quantité d'énergie cinétique des neutres et ions modifiera les constantes réactionnelles et donc les vitesses de réaction.

Enfin, une partie de l'énergie déposée dans la décharge est aussi convertie en radiation. Des émissions radiatives peuvent venir du ralentissement d'électrons accélérés, de la relaxation de niveaux d'excitation électronique, de la recombinaison d'un électron et un ion ou de l'agitation thermique des neutres et ions. Ces quatre sources ont été représentées dans la figure 2.3.

Malgré la relative simplicité du schéma de la figure 2.3, les phénomènes en jeu sont beaucoup plus complexes. Pour donner une idée de cette complexité, les tableaux 2.1 et 2.2 présentent un sommaire des différents processus qui peuvent avoir lieu dans un plasma hors-équilibre. Par ailleurs, dans ce type de plasma, l'énergie cinétique des électrons n'a pas une valeur unique mais suit une distribution qui peut être différente d'une distribution de Maxwell-Boltzmann, typique des systèmes en équilibre. De plus, chaque forme d'énergie peut être distribuée entre différentes espèces chimiques, notamment si le gaz est composé d'un mélange de substances. Dans l'air par exemple, des molécules de N_2 ou O_2 peuvent être excitées à différents niveaux d'excitation électronique, comme $\text{O}_2(A^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}_2(B^3\Sigma_u^-)$ ou $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$, $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$. L'énergie potentielle chimique peut être « stockée » sous la forme de différents radicaux ou ions.

Chacune des espèces peut promouvoir des mécanismes réactionnels différents. La seule répartition de l'énergie déposée dans le plasma n'est donc pas suffisante pour décrire les processus chimiques en action. Cependant, un schéma tel que représenté dans la figure 2.3 peut être utile non seulement pour une compréhension de ce qui se passe dans une décharge électrique, mais aussi pour l'élaboration de modèles dynamiques de ces décharges.

2.3.2 Décharges hors-équilibre à pression atmosphérique

Une des façons les plus simples d'obtenir un plasma non-thermique passe par la génération de décharges électriques hors-équilibre. Or, nous avons vu dans la section 2.2.3.3 qu'une décharge électrique entre deux électrodes est instable et tend naturellement au régime d'arc électrique, principalement dans l'air à pression atmosphérique. Pour obtenir un plasma non-thermique il faut éviter ce « passage à l'arc ». Pour cela, quelques techniques existent, dont les principales sont décrites ici.

Tableau 2.1 – Sommaire de différents processus mettant en jeu des électrons dans un plasma hors-équilibre [47,111].

Réactions avec atomes	
$e^- + A \longrightarrow A + e^-$	Collision élastique
$e^- + A \longrightarrow A^* + e^-$	Collision inélastique, excitation atomique
$A^* \longrightarrow A + h\nu$	Déexcitation spontanée
$e^- + A^* \longrightarrow A^{**} + e^-$	Excitation atomique par échelons
$e^- + A^* \longrightarrow A + h\nu + e^-$	Déexcitation induite par une collision
$e^- + A^* \longrightarrow A + e^- + \varepsilon$	Collision super-élastique
$e^- + A \longrightarrow A^+ + 2e^-$	Ionisation
$e^- + A^* \longrightarrow A^+ + 2e^-$	Ionisation par échelons
$e^- + A \longrightarrow A^-$	Attachement électronique
$e^- + A^- \longrightarrow A + 2e^-$	Détachement électronique
$e^- + A^+ \longrightarrow A$	Recombinaison
$e^- + A^+ + M \longrightarrow A + M$	Recombinaison à trois corps
Réactions avec molécules	
$e^- + AB \longrightarrow AB + e^-$	Collision élastique
$e^- + AB \longrightarrow AB^* + e^-$	Collision inélastique, excitation moléculaire
$AB^* \longrightarrow AB + h\nu$	Déexcitation spontanée
$e^- + AB^* \longrightarrow A + h\nu + e^-$	Déexcitation induite par une collision
$e^- + AB \longrightarrow A + B + e^-$	Dissociation
$e^- + AB \longrightarrow A^* + B + e^-$	Dissociation avec excitation moléculaire
$e^- + AB \longrightarrow AB^+ + 2e^-$	Ionisation moléculaire
$e^- + AB \longrightarrow A + B^+ + 2e^-$	Ionisation dissociative
$e^- + AB \longrightarrow A^* + B^+ + 2e^-$	Ionisation dissociative avec excitation atomique
$e^- + AB \longrightarrow A^- + B^+ + e^-$	Formation d'un pair d'ions
$e^- + AB \longrightarrow AB^-$	Attachement électronique
$e^- + AB \longrightarrow A^- + B$	Attachement dissociatif
$e^- + AB^- \longrightarrow AB + 2e^-$	Détachement électronique
$e^- + AB^+ \longrightarrow AB$	Recombinaison
$e^- + AB^+ + M \longrightarrow AB + M$	Recombinaison à trois corps

Tableau 2.2 – Sommaire de différents processus mettant en jeu des particules lourdes dans un plasma hors-équilibre [47, 111].

Processus avec ions	
$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$	Transfert de charge (asymétrique, non-résonnant)
$A^+ + A \longrightarrow A + A^+$	Transfert de charge (symétrique, résonnant)
$A^* + B \longrightarrow A + B^+ + e^-$	Ionisation de Penning
$A^* + B \longrightarrow AB^+ + e^-$	Ionisation associative
$A^* + A^* \longrightarrow A + A^+ + e^-$	Ionisation d'un pair
$A^+ + BC \longrightarrow AC^+ + B$	Réaction ion-molécule
$A^+ + B^- \longrightarrow A + B$	Recombinaison
$A^+ + B^- \longrightarrow AB$	Recombinaison (associative)
$A^- + B \longrightarrow A + B + e^-$	Détachement par collision
$A^- + B \longrightarrow AB + e^-$	Détachement associatif
Processus avec neutres	
$A^* + B \longrightarrow A + B^*$	Transfert d'excitation
$AB^* + C \longrightarrow A + B + C$	Dissociation
$A + BC \longrightarrow AC + B$	Réactions chimiques
$R + BC \longrightarrow RC + B$	Réactions chimiques avec un radical R
$A^* + BC \longrightarrow AC + B$	Réactions chimiques avec un atome ou une molécule excitée
Processus avec photons	
$A + h\nu \longrightarrow A^*$	Photo-excitation
$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$	Photo-ionisation
$AB + h\nu \longrightarrow A + B$	Photo-dissociation
$A^* + h\nu \longrightarrow A + h\nu + h\nu$	Emission induite

2.3.2.1 Décharge couronne à courant continu

La première technique consiste à utiliser une décharge couronne à courant continu (DC). Dans ce type de décharge, l'une des électrodes a un faible rayon de courbure (pointe, fil ou bord aigu). Cela induit une intensification du champ électrique près de cette électrode. La décharge a lieu dans la région de champ plus intense, où celui-ci dépasse une certaine valeur critique E_{cr} .

Le champ électrique s'affaiblit dès qu'on s'éloigne de l'électrode à faible rayon de courbure. En conséquence, l'ionisation s'affaiblit et la décharge tend à s'éteindre. Ainsi, la décharge couronne a l'aspect d'une faible lumière autour de l'électrode à faible rayon de courbure, d'où l'aspect d'une « couronne ».

Un schéma de décharge couronne dans une configuration fil-cylindre est montré dans la figure 2.5. La décharge a lieu autour de l'électrode interne (à plus faible rayon de courbure). Plus loin de cette électrode, la décharge s'éteint à cause du faible taux d'ionisation.

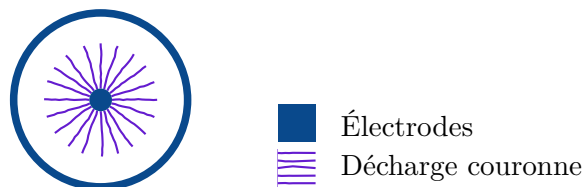


FIGURE 2.5 – Schéma de décharge couronne dans une configuration fil-cylindre.

Deux types de décharge couronne peuvent être distingués : les positives et les négatives. Dans les couronnes positives, la région de champ électrique plus intense est concentrée autour de l'anode. Cela correspond à l'application d'une polarité positive à l'électrode de plus faible rayon de courbure. Inversement, dans les couronnes négatives, le champ électrique est plus intense autour de la cathode.

Les deux types de couronne se distinguent par le mécanisme de formation des décharges. Dans une décharge couronne positive, les processus d'ionisation ne peuvent pas être alimentés par des émissions secondaires de la cathode, telles que décrites par la théorie de Townsend. En effet, le champ à proximité de la cathode est faible dans ce cas. Ainsi, les processus d'ionisation sont liés à la formation de *streamers* positifs dirigés vers la cathode [48]. D'un autre côté, lorsqu'une polarité négative est appliquée à l'électrode à faible rayon de courbure, le champ est plus intense à proximité de la cathode. Dans ce cas, celle-ci est en mesure de fournir des électrons par des émissions secondaires pour alimenter les avalanches.

Les courants électriques et puissances obtenus avec des décharges couronnes à courant continu sont très faibles [48]. Par ailleurs, la tension appliquée entre les électrodes doit être limitée pour éviter la formation d'un arc électrique. Ceci est un facteur limitant pour certaines applications de ce type de décharge.

2.3.2.2 Décharges couronnes pulsées

Les décharges couronnes pulsées sont une alternative aux décharges couronnes à courant continu. Elles consistent à utiliser des impulsions de tension entre les électrodes, au lieu d'une tension constante. Les impulsions de tension doivent avoir une durée plus courte que

le temps nécessaire au passage à l'arc électrique. D'après Hassouni *et al.* [61], ce temps est de l'ordre de 500 ns.

En général, la durée des impulsions est de l'ordre de 100 à 300 ns et le taux de montée de la tension de l'ordre de 0,5 à 3 kV/ns [48]. De telles impulsions sont couramment appelées impulsions nanoseconde. Elles ont été rendues accessibles par des avancées dans le domaine de l'électronique de puissance⁹. En général, elles sont générées par le chargement de condensateurs, qui sont ensuite déchargés sur des temps très courts.

Les décharges couronnes pulsées sont très utilisées pour générer des plasmas non-thermiques pour le traitement de polluants. Quelques exemples sont les travaux de Jarrige [68, 69], Sobacchi *et al.* [162], Ruan *et al.* [147].

2.3.2.3 Décharges à barrière diélectrique

Une décharge à barrière diélectrique (DBD) peut être obtenue quand au moins une des électrodes est isolée électriquement par une couche de matériau diélectrique, la barrière diélectrique. Des charges accumulées sur la surface de la barrière diélectrique tendent à annuler le champ électrique local. Cela a deux effets : empêcher la transition vers un régime d'arc électrique et améliorer la distribution spatiale des décharges.

Les DBD peuvent être alimentées par une source de tension alternée (AC), en général avec une amplitude de 1 à 10 kV et une fréquence de 50 Hz à 100 kHz. Ceci constitue un avantage par rapport aux décharges couronnes pulsées, puisque les sources de tension alternée sont plus simples que les sources d'impulsions nanoseconde. D'un autre côté, les DBD ne peuvent pas fonctionner en régime DC à cause de l'accumulation de charges sur la surface du diélectrique.

Les matériaux diélectriques fréquemment utilisés dans les DBD sont les verres, le quartz, les céramiques ou les polymères. Différentes configurations d'électrodes et diélectriques sont possibles et seront détaillées dans la section 2.4.

Parmi les applications des DBD nous pouvons citer la production d'ozone, le traitement de polluants, le traitement de surfaces, les lasers à CO₂, les lampes UV ou les écrans plasmas [90], ainsi que le contrôle d'écoulements aérodynamiques [119].

2.4 Décharges à barrière diélectrique

Les premières décharges à barrière diélectrique (DBD) ont été développées par Siemens en 1857, avec pour objectif la production d'ozone [90]. La barrière diélectrique permet l'obtention d'une décharge hors-équilibre à pression atmosphérique tout en évitant la formation d'un arc électrique. Par ailleurs, les DBD peuvent être alimentées par des sources de tension sinusoïdale, plus simples que les sources impulsionnelles demandées par les décharges couronnes. Cette possibilité a permis la mise en oeuvre de réacteurs plus puissants, produisant donc plus d'ozone. Ces avantages ont favorisé l'adoption des DBD pour la production d'ozone et, plus tard, pour d'autres applications telles que le traitement de polluants, le traitement de surfaces, les lasers à CO₂, les lampes UV, les écrans plasmas ou le contrôle d'écoulements aérodynamiques [90, 119].

9. Cependant, Vandenbroucke *et al.* [180] citent l'électronique de puissance comme le principal facteur limitant à la montée en échelle des procédés basés sur des décharges couronnes pulsées.

Différentes configurations de décharges à barrière diélectrique sont possibles. Quelques unes sont montrées dans la figure 2.6. En particulier, des configurations de volume cylindrique (2.6a) et planes (2.6b) sont les plus courantes. Dans les configurations de surface (2.6c), une électrode est posée sur chaque face de la surface du diélectrique et la décharge a lieu le long d'une des deux faces. Sous certaines configurations symétriques, les décharges de surface peuvent avoir lieu sur les deux faces du diélectrique simultanément.

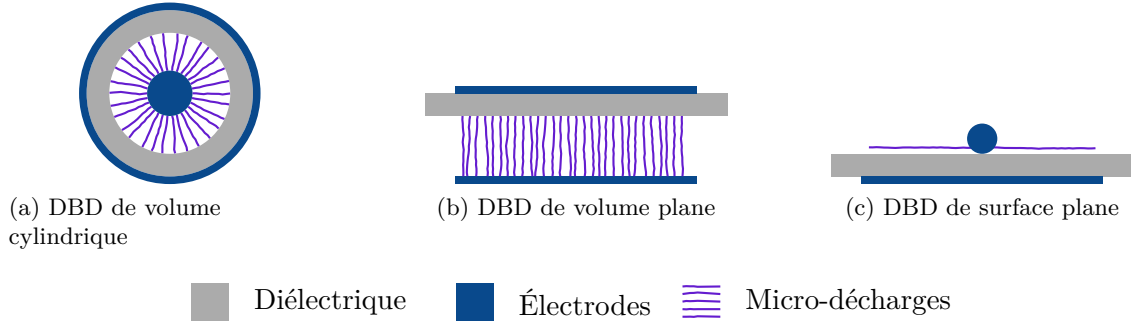


FIGURE 2.6 – Schéma de quelques configurations de décharges à barrière diélectrique.

2.4.1 Mécanismes de formation

La présence de la barrière isolante modifie le comportement de la décharge électrique. La formation d'arcs électriques est empêchée par l'accumulation de charges sur la surface de la barrière diélectrique, qui tend à annuler le champ électrique local. Une décharge à barrière diélectrique est, en réalité, composée de nombreuses micro-décharges. Une description du cycle de vie d'une micro-décharge est donnée par Fridman *et al.* [48]. Un électron initial¹⁰ produit une avalanche électronique. Si l'avalanche est suffisamment intense et la condition de Meek est satisfaite, un *streamer* positif s'initie. En quelques nanosecondes, ce *streamer* connecte les deux électrodes par un canal de plasma faiblement ionisé. Un courant électrique intense parcourt ce canal jusqu'à ce que le champ électrique local s'annule à cause de l'accumulation de charges sur la surface du diélectrique et de la charge d'espace ionique. La durée d'une micro-décharge est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes à pression atmosphérique [47, 52].

Grâce à l'accumulation de charges sur le diélectrique, les nombreuses micro-décharges qui composent une décharge à barrière diélectrique sont uniformément réparties dans l'espace. Le champ électrique local étant affaibli à proximité d'une micro-décharge, les nouvelles micro-décharges auront tendance à se former à une distance minimale des micro-décharges précédentes [90]. Cette répulsion entre les micro-décharges tend à les répartir uniformément sur toute la surface du diélectrique.

Les décharges à barrière diélectrique présentent aussi un effet mémoire. Après l'extinction d'une micro-décharge, le canal par où elle est passée contient des ions, des espèces chimiques excitées et des charges déposées sur la surface du diélectrique. Ce site est donc favorable à la formation de nouvelles micro-décharges lors d'une alternance de polarité entre les électrodes. Ainsi, à l'oeil nu, une DBD se présente comme des nombreux filaments lumineux lorsque une tension alternée est appliquée à une fréquence élevée (typiquement de 50 Hz à 100 kHz). En vrai, chacun de ces filaments correspond à une succession de micro-décharges qui passent par le même canal.

10. Présent dans l'interstice entre électrodes ou provenant de la cathode ou de la surface du diélectrique

Par ailleurs, Guaïtella [55] propose qu'une micro-décharge est capable d'en déclencher d'autres par un mécanisme de photo-désorption. Cette première micro-décharge produit du rayonnement ultraviolet. Lorsque la surface du diélectrique est chargée négativement avec des électrons adsorbés, le rayonnement ultraviolet peut fournir l'énergie nécessaire à la désorption de ces électrons, qui produiront des nouvelles avalanches électroniques. Comme le mécanisme est très rapide, de l'ordre de la nanoseconde, les micro-décharges semblent synchronisées.

D'après Kogelschatz [90], la quantité de charge transmise par une micro-décharge individuelle dépend de la composition du gaz, de l'espace entre les électrodes et du ratio entre la permittivité et l'épaisseur de la barrière diélectrique (ϵ_d/e_d). Selon Fridman [47], de façon générale, les caractéristiques des micro-décharges dépendent principalement de la composition du gaz, de la pression et de la configuration de électrodes et diélectrique. Le principal effet d'une augmentation de la puissance électrique de la décharge est l'augmentation du nombre de micro-décharges par unité de temps, sans changement significatif des propriétés de ces micro-décharges. En plus, dans une DBD, toutes les micro-décharges qui se produisent ont des caractéristiques similaires¹¹.

2.4.2 Décharges de volume et décharges de surface

Les décharges à barrière diélectrique peuvent être divisées en deux catégories : décharges de volume et décharges de surface. Une décharge volume peut être obtenue avec des configurations d'électrodes telles que plan-plan, fil-cylindre, cylindre-cylindre ou encore pointes-plan. Dans ce cas, l'interstice dans lequel la décharge a lieu est de l'ordre de 0,1 mm à quelques centimètres [90]. Une décharge de surface peut être obtenue quand les électrodes sont posées directement sur les faces opposées de la barrière diélectrique. Des nombreuses configurations sont également possibles, parfois avec les deux électrodes du même côté de la barrière.

Les différences entre les décharges de surface et de volume sont très bien analysées dans un article de Gibalov et Pietsch [52]. La différence principale entre ces deux types de décharge réside dans leur développement. Dans les décharges de volume, les micro-décharges traversent l'interstice entre les électrodes occupé par le gaz. À son tour, une décharge de surface se développe au long de la surface du diélectrique. Dans ce cas, les charges accumulées sur le diélectrique auront une grande influence sur la propagation de la décharge. D'autres différences entre décharges de surface et de volume incluent [52] :

- dans une décharge de surface, la densité de courant dans la décharge est relativement plus faible ;
- dans une décharge de surface, une augmentation de la tension entraîne une augmentation de l'extension de la décharge sur la surface du diélectrique, au lieu d'une augmentation du nombre de micro-décharges ;
- dans une décharge de surface, la surface du diélectrique concernée par les processus de décharge n'est pas constante et la capacité électrique de la zone affectée par la décharge dépend de la tension.

11. D'un autre côté, Nemschokmichal *et al.* [123] montrent que les caractéristiques des décharges, telles que la tension de claquage ou le courant maximal, peuvent varier significativement en fonction de la présence de charges résiduelles dans le volume du gaz ou sur la surface de la barrière diélectrique. Évidence similaire est donnée par Qi *et al.* [142].

Une autre différence est que, dans les configurations de surface, le champ électrique varie beaucoup dans l'espace. En particulier, le champ est très intense près du bord des électrodes. Cela favorise l'amorçage de la décharge à des seuils de tension relativement faibles, ce qui constitue un des avantages de décharges de surface par rapport à celles de volume.

Un aspect très intéressant des décharges à barrière diélectrique de surface c'est qu'elles peuvent avoir des effets hydrodynamiques importants sur le milieu dans lequel elles se produisent. De ce fait, elles peuvent être utilisées pour modifier un écoulement interne ou externe. Nous explorerons cet aspect particulier des décharges à barrière diélectrique dans la section 2.4.4.

2.4.3 Comportement électrique

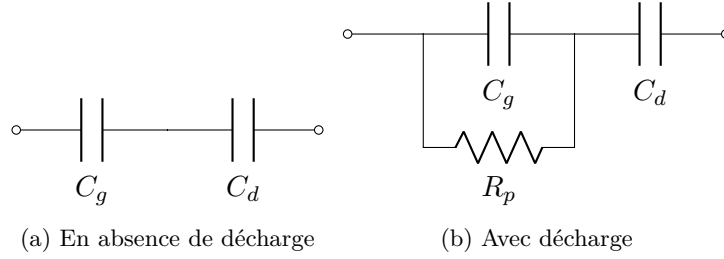


FIGURE 2.7 – Circuit équivalent pour une DBD en configuration de volume comme celles montrées dans les figure 2.6a et 2.6b.

Une DBD¹² se comporte comme un condensateur en absence de décharge. Dans la figure 2.6b nous avons vu une DBD de volume plane formée par une plaque de diélectrique et des électrodes parallèles. Cette configuration peut être modélisée par des condensateurs en série comme montré dans la figure 2.7a : un condensateur correspondant au gaz dans l'espace entre les électrodes, qui reste un bon isolant tant que le claquage n'a pas eu lieu, et un condensateur C_d correspondant la plaque diélectrique. La capacité équivalente du réacteur peut alors être calculée par l'équation 2.3 à partir de celles de la plaque diélectrique C_d et du gaz C_g .

$$C_{eq} = \left(\frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_g} \right)^{-1} = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} \quad (2.3)$$

L'application d'une tension variable sur un réacteur DBD engendre donc un courant de déplacement. Lorsque le champ électrique dans le gaz atteint un certain seuil, le claquage a lieu et la décharge à barrière diélectrique se forme [90]. La décharge à barrière diélectrique se caractérise alors par des multiples pics de courant qui se surposent au courant de déplacement dû à la variation de la tension. Ces pics de courant contribuent à l'accumulation de charges sur la surface du diélectrique de façon que la tension moyenne à travers l'espace occupé par le gaz reste constante [92] et égale à V_b . Chaque pic de courant correspond à une ou plusieurs micro-décharges qui se produisent dans le gaz. Tant que la tension appliquée est en train de monter, des nouvelles micro-décharges se produisent.

12. Par abus de langage, il est commun de se référer à l'ensemble d'électrodes et diélectriques utilisés pour la production de décharges à barrière diélectrique comme « DBD ».

La charge transférée par l'ensemble des micro-décharges peut être mesurée à l'aide d'un condensateur en série avec le réacteur DBD. La relation entre tension et charge (figure de Lissajous) observée expérimentalement a la forme d'un parallélogramme dont l'aire est égale à l'énergie électrique dissipée par cycle de tension. Cette forme est présentée dans la figure 2.8a. La pente plus faible du parallélogramme correspond à la capacité équivalente du réacteur DBD avant le claquage C_{eq} . Lorsque le claquage a lieu, les décharges électriques permettent le transfert direct de charges vers le diélectrique, sans qu'il y ait besoin de charger le condensateur C_g , tel que montré dans la figure 2.7b. La capacité équivalente du réacteur devient alors égale à C_d , qui est nécessairement plus grande que C_{eq} . La pente plus forte du parallélogramme correspond ainsi à la période où la décharge est active, où la capacité du réacteur DBD est C_d .

À partir de la figure de Lissajous, Manley [108] a dérivée une formule pour la puissance dissipée dans une DBD alimentée par une tension AC d'amplitude V_{max} et fréquence f :

$$P_{el} = 4 V_b C_d f \left[U_{max} - V_b \left(\frac{C_d + C_g}{C_d} \right) \right], \quad U_{max} \geq V_b \left(\frac{C_d + C_g}{C_d} \right) \quad (2.4)$$

Les valeurs de V_b , C_{eq} et C_d peuvent être obtenues expérimentalement à partir des pentes du parallélogramme et de son intersection avec l'axe de la tension, comme montré dans la figure 2.8a. Avec C_{eq} et C_d , C_g peut être obtenue par l'équation 2.3. Falkenstein et Coogan [46] ont montré qu'une capacité parasite C_s change les pentes du parallélogramme, sans toutefois changer son aire et donc la puissance dissipée. Elle doit être prise en compte si on souhaite connaître les valeurs correctes de V_b , C_g et C_d .

La figure de Lissajous obtenue pour une configuration de surface peut être différente de celles typiquement obtenues avec des configurations de volume. Comme dans une configuration de surface la décharge se propage progressivement le long de la surface du diélectrique, la capacité électrique de la DBD augmente aussi progressivement pendant la décharge jusqu'à atteindre une valeur C_{max} . Cette valeur C_{max} correspond à l'extension maximale de la décharge [97]. Ainsi, la figure de Lissajous obtenue a, en général, une forme d'amande, comme montré dans la figure 2.8b.

Dans le cas particulier des DBD en configuration de surface alimentées par des impulsions nanoseconde, Jiang *et al.* [71] ont montré que la figure de Lissajous peut assumer des formes distinctes en fonction du caractère de la décharge. Si la décharge est composée d'un grand nombre de filaments qui se superposent, donnant un aspect plus homogène, la figure de Lissajous ressemble plus à celle montrée dans la figure 2.8b. Inversement, si la décharge est composée d'un faible nombre de filaments plus intenses et bien distincts, la figure de Lissajous ressemble plus à celle typique des configurations de volume. Shao *et al.* [157] ont développé un modèle analytique pour expliquer les différentes étapes de la propagation de ces décharges nanoseconde le long de la surface du diélectrique et la forme de la figure de Lissajous correspondante.

Il faut remarquer que la propagation progressive de la décharge, singularité des DBD en configuration de surface, a aussi un impact sur l'énergie dissipée. D'après Benard et Moreau [21], la puissance dissipée par une DBD de surface est proportionnelle à $(V - V_b)^2$ pour des diélectriques épais, où la décharge est relativement homogène. Dans le cas de diélectriques minces, avec une décharge moins homogène, la puissance dissipée est proportionnelle à V^n , avec n entre 2 et 3,5. L'exposant n serait égal à 2 si la résistance du plasma et la capacité électrique de la DBD étaient constantes. Or, avec la propagation progressive de la décharge, le deux paramètres changent progressivement.

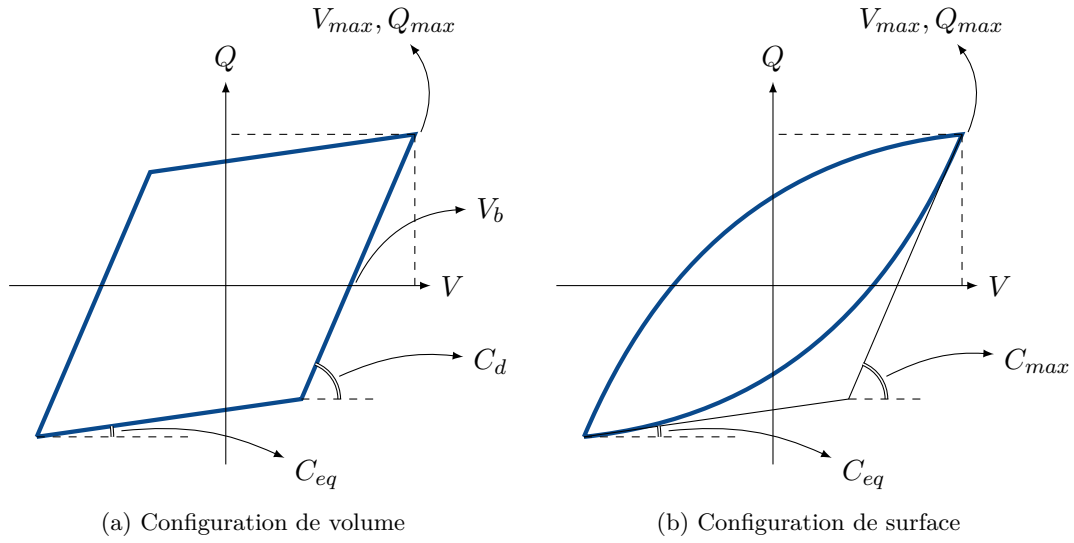


FIGURE 2.8 – Schéma des figures de Lissajous obtenues pour des DBD en configuration de volume ou surface.

2.4.4 Effets hydrodynamiques des décharges à barrière diélectrique de surface

Des décharges à barrière diélectrique de surface peuvent avoir des effets hydrodynamiques importants sur un écoulement. Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de ces effets :

- l'application d'un champ électrique sur des particules chargées ;
- une onde de pression produite par la décharge ;
- le chauffage local du gaz près de la surface du diélectrique.

L'application d'un champ électrique sur des particules chargées est à l'origine du phénomène connu comme vent ionique. Les particules chargées sont accélérées par le champ électrique et transfèrent de la quantité de mouvement aux particules neutres par des collisions. D'un point de vue macroscopique, cet effet est observé comme une force de volume agissant sur l'écoulement. Dans le cas des décharges à barrière diélectrique de surface, cela peut engendrer un jet parallèle à la paroi du diélectrique. Ce jet est en général de l'ordre de quelques mètres par seconde et constitue le principal mécanisme d'action sur un écoulement des décharges à barrière diélectrique de surface alimentées par des tensions AC [119, 120].

Lorsque des impulsions de tension nanoseconde sont utilisées pour déclencher les décharges électriques, le champ électrique qui servirait pour accélérer les particules chargées n'a qu'une très courte durée et n'est donc pas suffisant pour engendrer un vent ionique. En revanche, la rapide libération d'énergie thermique dans le volume du filament provoque une montée rapide de la pression locale qui se propage sous la forme d'une onde acoustique [22, 164]. Popov [140] a montré que, dans l'air, environ 30 % de l'énergie d'excitation électronique est rapidement convertie en chaleur. Ce processus étant très rapide, de l'ordre de 10–100 ns, peut-être considéré comme un chauffage à volume constant. Des simulations numériques [174, 206] montrent que la température peut monter localement jusqu'à 1000 K, mais redescend en quelques microsecondes à des valeurs plus proches de la température

ambiante. Les simulations réalisées par Zhu *et al.* [206] montrent en outre que les ondes de pression résultantes des décharges à barrière diélectrique de surface alimentées par des impulsions nanoseconde peuvent induire des vortex dans l'air initialement stationnaire dont la vitesse moyenne est de l'ordre de 0,3 m/s. Correale [34] a également mesuré des perturbations de vitesse de l'ordre de 0,5 m/s induites par une DBD de surface nanoseconde dans la couche limite d'un écoulement laminaire sur une plaque plane. Ces perturbations correspondent à l'existence d'une force de volume parallèle à la surface du diélectrique et orientée à partir de l'électrode exposée vers le côté où se produit la décharge. Enfin, Zhao *et al.* [200] ont utilisé des photographies de traces de fumée pour démontrer le mélange provoqué par une DBD de surface nanoseconde dans une couche limite laminaire plane.

Le chauffage local du gaz se produit car l'énergie thermique libérée par la décharge électrique se concentre sur une zone près du diélectrique, ce qui est dû à la configuration géométrique des décharges de surface. Les diélectriques sont souvent des bons isolants thermiques, rendant plus difficile l'évacuation de la chaleur et menant à la formation de gradients de température importants. Cela occasionne la formation de gradients de densité et viscosité dans le gaz¹³ qui peuvent impacter l'écoulement [34, 119]. Takashima *et al.* [170] ont mesuré, avec une décharge de surface soumise à des trains d'impulsions nanoseconde¹⁴, une augmentation de température par rapport à la température ambiante de 80 ± 50 K après la première impulsion et de 150 ± 50 K après la cinquantième. Des ordres de grandeur similaires ont été mesurés par Jiang *et al.* [73] et obtenues par des simulations numériques par Unfer et Boeuf [174]. D'après Correale [34], la zone plus visqueuse augmente les tensions de cisaillement, avec une tendance à un ralentissement local de l'écoulement.

Ainsi, tant dans le cas des décharges à barrière diélectrique de surface alimentées par une tension AC quant dans celui de celles alimentées par des impulsions nanoseconde, la décharge électrique peut impacter significativement l'écoulement. Néanmoins, les mécanismes d'action sur l'écoulement diffèrent entre les deux types de décharge. Cet effet hydrodynamique doit être tenu en compte lors de l'utilisation de ces décharges dans un réacteur.

2.4.5 Échelles de temps

Comme nous avons tout au long de ce chapitre, les décharges hors-équilibre à pression atmosphérique, et les décharges à barrière diélectrique en particulier, mettent en jeu de nombreux processus. Ces processus sont de type hydrodynamique, thermique, chimique ou liés à la dynamique des propres décharges, et s'étalent sur des échelles de temps qui vont de 1 ns à plus de 1 s. La figure 2.9, adaptée de l'article de Meziane *et al.* [115], résume bien les échelles de temps des différents processus.

Lors de la décharge proprement dite, lors des premières dizaines de nanosecondes, nous avons la formation d'avalanches électroniques et la propagation des *streamers*, créant un canal conducteur pour les micro-décharges. Cela entraînera la production de radicaux primaires, ions et espèces excitées à partir de la collision entre molécules et électrons de la décharge. C'est à ce moment qu'une conversion d'énergie d'excitation électronique

13. Les gaz plus chauds étant moins dense et plus visqueux.

14. 50 impulsions à une fréquence de répétition des impulsions de 10 kHz et une fréquence de répétition des trains d'impulsions de 10 Hz.

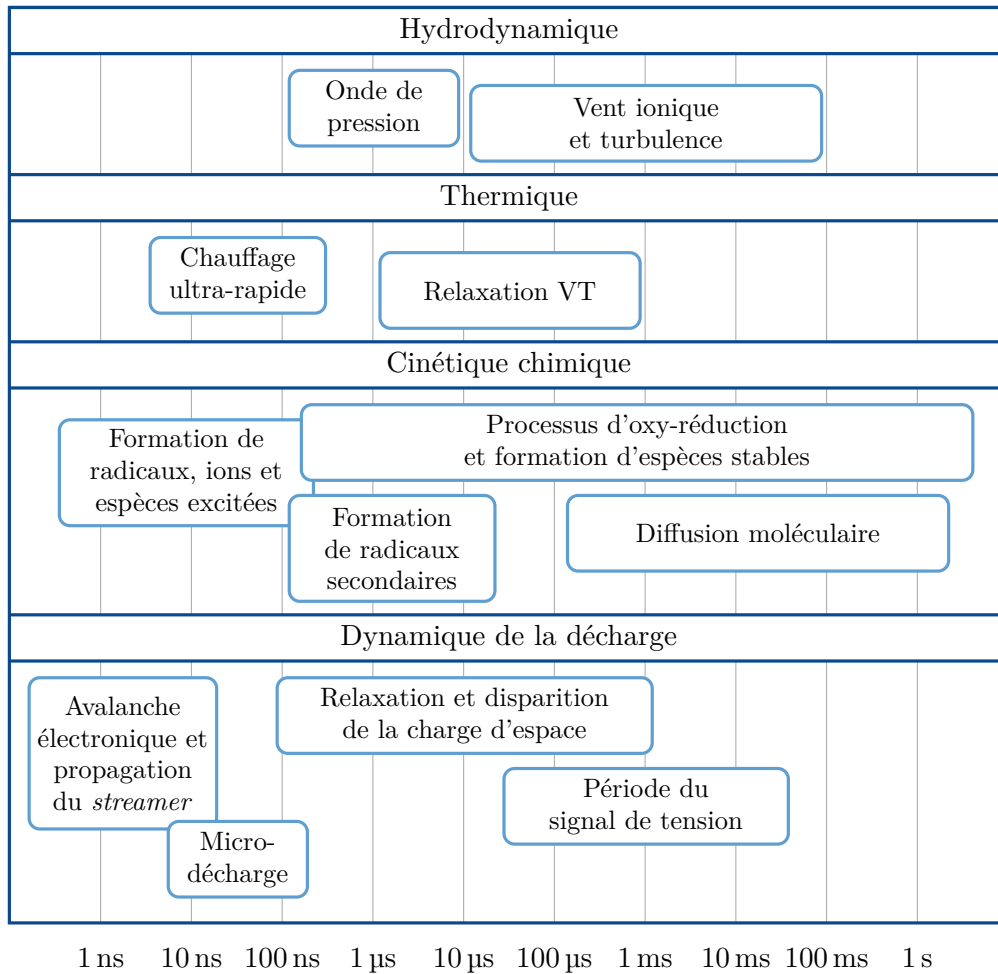


FIGURE 2.9 – Échelles de temps de différents processus en jeu dans une décharge à barrière diélectrique. Adapté de Meziane et al. [115] avec la permission de AIP Publishing.

en énergie thermique a lieu, menant à un chauffage dit « ultra-rapide ». La phase post-décharge commence alors avec une onde de pression qui se forme suite à ce chauffage ultra-rapide, la formation de radicaux secondaires à partir des radicaux primaires et le début des premières réactions chimiques menant à la formation d'espèces stables. En même temps, les charges accumulées par la décharge se recombinent et se dispersent. Plus tard, de l'énergie accumulée sous forme d'énergie vibrationnelle est convertie en énergie thermique par des processus de relaxation VT. De plus, l'action hydrodynamique de la décharge et des phénomènes de diffusion se font significatifs, sur une échelle de temps comparable à celle de la période du signal de tension utilisé¹⁵.

En somme, ce que nous appelons des décharges à barrière diélectrique est, en réalité, un ensemble de processus variés agissant à des différentes échelles de temps.

15. Période d'un signal AC ou période de répétition des impulsions, en fonction du type de signal utilisé.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les plasmas sont un milieu ionisé qui peut être en équilibre thermodynamique, dans le cas des plasmas thermiques, ou hors-équilibre, dans le cas des plasmas non-thermiques. Dans le cas des plasmas non-thermiques, l'équipartition de l'énergie parmi les différents degrés de liberté du système ne s'applique pas. Ainsi, par exemple, l'énergie cinétique moyenne des électrons soit élevée sans que, pour autant, l'énergie cinétique moyenne des neutres et ions le soit. Pour cette raison les plasmas non-thermiques sont aussi appelés plasmas froids.

C'est dans l'état hors-équilibre qui se trouve un grand intérêt des plasmas non-thermiques. Il est possible d'augmenter l'énergie de certains degrés de liberté du système sans nécessairement augmenter l'énergie de tous les degrés de liberté en même temps. Par exemple, il est possible d'augmenter l'énergie associée à l'excitation électronique de certaines molécules, sans devoir dépenser autant d'énergie pour augmenter l'énergie cinétique de ces mêmes molécules. C'est dans ce sens que les plasmas non-thermiques peuvent être utilisés pour favoriser certaines réactions chimiques qui ne seraient obtenues qu'à des températures élevées dans un état d'équilibre thermodynamique. Dans le cas spécifique du traitement de COV par plasma non-thermique, comme nous verrons dans le chapitre 3, il s'agit de produire des radicaux tels que O ou OH sans pour autant avoir à chauffer le gaz aux températures nécessaires au traitement par oxydation thermique, de l'ordre de 800 °C. En quelque sorte, l'état hors-équilibre nous permet de fournir de l'énergie à un système de façon plus ciblée.

Nous avons vu aussi que pour créer un plasma, l'énergie d'ionisation peut être fournie par différentes voies, comme la chaleur, la radiation ou des champs électriques. Les décharges électriques sont relativement simples à mettre en œuvre et pour cette raison, sont plus souvent utilisées pour générer un plasma non-thermique. À pression atmosphérique, les décharges électriques tendent à se développer sous la forme de *streamers* et à former des arcs électriques. Des décharges couronnes ou des décharges à barrière diélectrique permettent d'éviter la formation d'arcs électriques et l'établissement d'un équilibre thermodynamique, pouvant être utilisées pour l'obtention d'un plasma non-thermique.

Les décharges à barrière diélectrique utilisent une barrière isolante qui empêche le passage à l'arc et répartit uniformément les décharges dans l'espace, sous la forme de micro-décharges. Elles peuvent être mises en œuvre dans des configurations de volume ou de surface. Dans les configurations de surface, les électrodes sont placées sur la surface de la barrière diélectrique et les décharges ont lieu le long de celle-ci. Les configurations de surface permettent d'obtenir des décharges à une tension moins élevée que celle nécessaire avec les configurations de volume. Par ailleurs, les décharges de surface peuvent avoir une action hydrodynamique importante sur un écoulement.

Enfin, ce chapitre nous a donné quelques notions de base pour mieux comprendre la mise en œuvre d'un traitement de composés organiques par plasma non-thermique. Dans le chapitre 3, nous regarderons plus en détail les mécanismes chimiques en jeu dans ce type de traitement.

Chapitre 3

Chimie du traitement de COV par plasma

3.1 Introduction

Le rôle des plasmas non-thermiques dans le traitement de composés organiques volatils est de créer des espèces réactives qui vont contribuer à la dégradation de ces composés par une série de réactions chimiques. Le résultat du traitement, en particulier la présence de sous-produits indésirables, est une conséquence directe des mécanismes chimiques en jeu. La compréhension de ces mécanismes chimiques est donc fondamentale et constitue l'objectif principal de ce chapitre. Mais pour atteindre cet objectif, nous commençons par une présentation des mécanismes chimiques auxquels participent les COV dans la troposphère. En effet, ces mécanismes sont très similaires à ceux agissant lors du traitement de COV par plasma non-thermique dans l'air et ont été étudiés en détail car ils interviennent dans le cycle de l'ozone troposphérique et dans la formation du *smog* photo-chimique. Dans un deuxième temps, nous nous tournerons vers les particularités du traitement de COV par plasma non-thermique.

3.2 Chimie des COV dans l'atmosphère

Les composés organiques volatils émis dans l'atmosphère interagissent avec d'autres espèces telles que les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O_3) ou les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde (HO_x). En particulier, les composés organiques jouent un rôle fondamental dans la chimie de l'ozone dans la troposphère¹ et sont un des ingrédients à la formation du *smog* photo-chimique : mélange d'ozone, composés carbonylés² et aérosols organiques secondaires³ formés par des processus photo-chimiques en présence d'oxydes d'azote et

1. La troposphère est la couche de l'atmosphère relativement bien mélangée qui s'étend de la surface jusqu'à 8 km dans les pôles et 18 km sur l'Équateur [138].

2. Composés organiques comprenant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'oxygène. En particulier, les aldéhydes, cétones et acides carboxyliques sont des composés carbonylés.

3. Les aérosols organiques secondaires sont formés à partir de composés organiques semi-volatils, dont la pression de vapeur saturante plus faible permet qu'ils se condensent sur des aérosols pré-existants. Ces composés semi-volatils se forment à partir de réactions des COV avec OH, O_3 ou NO_3 [163].

COV qui constitue un des principaux problèmes environnementaux dans les milieux urbains. Ces problèmes ont stimulé l'étude des mécanismes chimiques impliquant des COV dans l'atmosphère. Or, les ingrédients agissant dans la destruction des COV dans l'atmosphère (radicaux O, HO_x, NO_x et O₃) sont les mêmes que ceux agissant dans un plasma non-thermique dans l'air. Dans les prochaines sections, nous présenterons chacun de ces ingrédients, avant de parler de la dégradation de COV et de la formation d'aérosols organiques secondaires.

3.2.1 Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote sont un élément très important de l'atmosphère, intervenant directement dans la production d'ozone troposphérique. Quatre mécanismes de formation de ces oxydes sont possibles : la voie thermique, la voie par l'intermédiaire de N₂O, la voie de NO précoce et le NO combustible. Le mécanisme de NO thermique inclut les réactions [163] :



L'énergie d'activation de la première réaction étant particulièrement importante, ce mécanisme n'est efficace qu'à des températures élevées, supérieures à 1700 K. Un deuxième mécanisme passe par la formation du protoxyde d'azote (N₂O) [107] :



Ce mécanisme est important dans la combustion de mélanges pauvres à basse température ou hautes pressions [163]. Le mécanisme connu comme NO précoce passe par les réactions avec des radicaux CH, C et CH₂ [163] :



Il est important dans la combustion de mélanges riches, où les radicaux CH, C et CH₂ sont produits. Enfin, si le combustible possède des atomes d'azote dans sa structure, ceux-ci peuvent être convertis rapidement en oxydes d'azote lors de la combustion. Les émissions de NO_x peuvent venir de sources naturelles ou anthropiques, mais sont, le plus souvent, dans les deux cas liées à des processus de combustion, mais aussi à des émissions provenant des sols. Les décharges électriques dans l'atmosphère (foudre) sont aussi une source naturelle très importante de NO_x, produit par voie thermique. Le principal puits de NO_x est la formation d'acide nitrique⁴ (HNO₃), qui se dépose sous forme sèche ou humide.

4. Par réaction avec OH (R27) ou via la formation du radical nitrate (voir section 3.2.4).

3.2.2 L’ozone

L’ozone est un gaz présent naturellement dans l’atmosphère, où il joue un rôle fondamental. Dans la stratosphère⁵ une couche entre 10 km et 50 km d’altitude concentre environ 90 % de l’ozone présent dans l’atmosphère avec des pics de concentration de l’ordre de 10 ppm : c’est la fameuse couche d’ozone [122]. Cette couche est responsable par l’absorption de rayons ultra-violet (UV), en particulier les UV-B ($290 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$) et UV-C ($\lambda < 290 \text{ nm}$) qui seraient nocifs à la vie sur la surface terrestre [99]. Cependant, l’ozone peut être aussi nuisible à cause de sa capacité à oxyder des tissus biologiques. La présence d’une quantité trop important d’ozone dans la troposphère est donc nuisible aux humains, animaux et végétaux.

3.2.2.1 Formation de l’ozone dans la stratosphère

Les principaux mécanismes de formation et destruction de l’ozone dans la troposphère et dans la stratosphère diffèrent. Dans la stratosphère, la production d’ozone est assurée essentiellement par le cycle de Chapman⁶. Ce cycle s’initie avec la dissociation d’une molécule d’oxygène par des rayons UV de longueur d’onde inférieure à 242 nm :



L’atome d’oxygène⁷ formé par la réaction R10 réagit rapidement avec une molécule d’oxygène pour former de l’ozone selon la réaction à trois corps R11. Alternativement, un atome d’oxygène peut réagir avec une molécule d’ozone selon R12 ou avec un autre atome selon R13, mais cette dernière réaction n’est pas importante dans la stratosphère [138].



L’ozone peut aussi être dissocié par l’effet de rayons UV selon⁸ [138] :



La production et la consommation d’oxygène atomique dans la stratosphère par les réactions R10–R12 et R14 engendrent une concentration stationnaire d’ozone.

3.2.2.2 Formation de l’ozone dans la troposphère

Dans la troposphère, le flux de rayons UV avec des longueurs d’onde inférieures à 242 nm décroît et la production d’oxygène atomique par R10 n’est pas suffisante pour que la production d’ozone par R11 compense les pertes par R12. L’ozone produit dans la troposphère

5. La stratosphère se situe au-dessus de la troposphère, jusqu’à environ 50 km d’altitude.

6. En hommage à Sidney Chapman qui a proposé ce mécanisme en 1930 [32].

7. La notation spectroscopique (³P) indique le niveau fondamental de l’atome d’oxygène.

8. En réalité, pour des longueurs d’onde inférieures à 320 nm, la photodissociation de l’ozone produit un atome d’oxygène excité $\text{O}(^1D)$, mais celui-ci peut revenir à l’état fondamental suite à une collision avec un autre atome ou molécule [99].

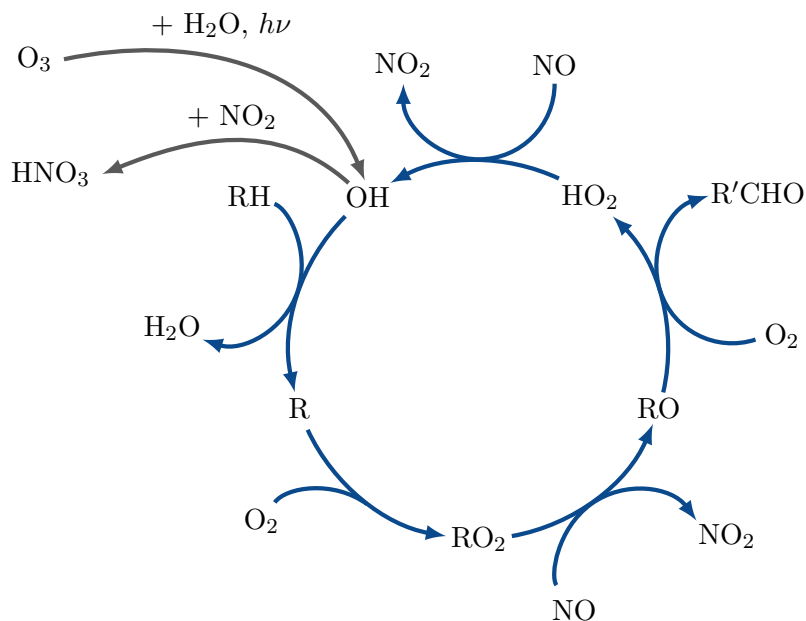


FIGURE 3.1 – Cycle de dégradation de COV par le radical OH en présence de NO. Ce cycle permet de convertir le NO en NO₂ sans qu'une molécule d'ozone soit consommée, perturbant l'équilibre établi par les réactions R15 et R16.

est plutôt le résultat de l'exposition de mélanges de NO_x et de composés organiques volatils à des rayons UV provenant du soleil. La source d'oxygène atomique pour la formation d'ozone dans la troposphère est la photolyse du dioxyde d'azote (NO₂) [99] :



L'atome d'oxygène réagit rapidement avec une molécule d'oxygène selon R11 pour produire de l'ozone. À l'inverse, une molécule d'ozone peut réagir avec une molécule de monoxyde d'azote (NO) pour revenir à une molécule de dioxyde d'azote [138] :



Ainsi, un équilibre s'établit entre NO, NO₂ et O₃. Or cet équilibre peut être bouleversé dès qu'un mécanisme permet d'oxyder le NO en NO₂ sans consommer de O₃. C'est notamment le cas lorsque les radicaux HO₂ et les radicaux peroxy (RO₂) réagissent avec le NO, lors du cycle illustré dans la figure 3.1. Ces radicaux sont issus de l'oxydation de composés organiques volatils présents dans l'atmosphère. Le cycle s'initie avec la photolyse de l'ozone présent dans la troposphère par des rayons UV suffisamment énergétiques pour produire un atome d'oxygène excité O(¹D) :



Cet atome d'oxygène excité peut produire des radicaux hydroxyle (OH) en réagissant avec la vapeur d'eau présente dans l'air :



Dû à son fort pouvoir oxydant, l'hydroxyle est considérée comme l'« agent de nettoyage » de l'atmosphère [99, 138]. Si des composés organiques volatils sont présents dans l'atmosphère, ils seront oxydés par ces radicaux hydroxyle. Par exemple, un alcane noté RH est

oxydé par OH pour former un radical alkyle R :



Le radical alkyle réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour former un radical peroxy :



qui à son tour réagira en présence de NO selon :



Le radical alcoyle (RO) produit par R21 réagit avec l'oxygène pour former un aldéhyde (noté R'CHO) et un radical hydroperoxy :



L'hydroperoxy peut alors oxyder le monoxyde d'azote, tout en formant un radical OH, qui pourra redémarrer le cycle.



Les réactions R21 et R24 contribuent à la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote sans consommation d'ozone. Ainsi, un mélange de NO_x et composés organiques volatils en présence de rayons UV engendre une accumulation d'ozone dans la troposphère. Ces conditions sont typiques d'un environnement urbain (avec des émissions importantes de NO_x et COV liées notamment au trafic routier) lors d'une journée ensoleillée. En revanche, dans en absence de NO, d'autres chemins réactionnels sont plus favorisés que les réactions R21 et R24. Avec l'hydroperoxy :



Si R25 contribue directement à diminuer la concentration d'ozone dans l'atmosphère, R26 et R27 consomment le radical réactif HO_2 qui autrement réagirait selon R24. De même, si les concentrations de NO sont faibles, les radicaux peroxy RO_2 auront tendance à réagir plutôt avec d'autres radicaux RO_2 , avec l'ozone ou avec le radical nitrate (NO_3). Ainsi, en absence de NO_x , la présence de COV n'implique pas une accumulation d'ozone. D'un autre côté, si des NO_x sont présents en absence de COV, les radicaux OH réagissent avec le NO_2 pour former de l'acide nitrique :



et n'initie donc pas le cycle formé par les réactions R19–R24. Par ailleurs, le radical OH peut agir directement comme un catalyseur de la destruction d'ozone par :



Il faut donc que NO_x et COV soit présents simultanément pour favoriser l'accumulation d'ozone dans la troposphère.

3.2.3 Les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde

Le radical hydroxyle OH est l'oxydant le plus puissant présent dans l'atmosphère. Il y est formé essentiellement via la photolyse de l'ozone et la réaction de l'atome d'oxygène excité qui en résulte avec de la vapeur d'eau (réactions R17 et R18). Si les radicaux OH sont consommés par l'oxydation de composés organiques volatils, ce processus produit des radicaux hydroperoxyde HO₂. Ces derniers réagiront avec le monoxyde d'azote (R24) ou l'ozone (R25) pour former à nouveau de OH, qui est ainsi recyclé. Une autre source d'hydroxyle c'est la photolyse de l'acide nitreux (HONO) :



même si une petite fraction de HONO réagit avec le OH :



D'après Gligorovski [53], l'acide nitreux serait le principal responsable par la production de radicaux OH dans l'air intérieur. Il est produit en phase gazeuse par [138] :



et notamment par la réaction hétérogène :



qui peut être catalysée par des rayons UV [53]. Deux autres processus qui contribuent à la formation de OH dans l'atmosphère sont l'oxydation d'hydrocarbures insaturés par l'ozone et la photolyse du peroxyde d'hydrogène :



Enfin, la photolyse d'aldéhydes peut constituer une contribution considérable à la concentration des radicaux OH via la production d'HO₂ :



la réaction R38 étant très rapide. Les puits de HO_x sont les réactions de OH avec l'ozone (R29) ou avec le NO₂ pour former du HNO₃, ainsi que l'auto-réaction du HO₂ pour former du peroxyde d'hydrogène (R26) et celle du HO₂ avec le OH, pour former de l'eau et de l'oxygène (R27).

3.2.4 Le radical nitrate

Le radical nitrate NO₃ est un des agents oxydants de l'atmosphère. Il est formé à partir de la réaction de l'ozone et du dioxyde d'azote [138] :



mais ce décompose pendant la journée sous l'effet des rayons solaires ou de la réaction avec le NO [15, 138] :



Pendant la nuit, les mécanismes dominants pour la dégradation du NO_3 deviennent la réaction avec des COV ou la formation d'acide nitrique par des réactions hétérogènes avec l'eau sur des surfaces comme le sol ou les murs, sur des aérosols ou sur des particules des nuages selon [138] :



3.2.5 Dégradation des composés organiques volatils dans l'atmosphère

Les composés organiques volatils sont dégradés principalement par l'action du radical hydroxyle OH, mais aussi celles du radical nitrate NO_3 et de l'ozone. Deux mécanismes principaux de dégradation sont observés [16] :

1. L'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un lien C–H par des radicaux OH (comme montré dans la figure 3.1) ou NO_3 ;
2. L'addition d'un radical OH ou NO_3 ou d'une molécule d'ozone à une insaturation.

Le premier mécanisme s'initie selon :



et se poursuit rapidement par une réaction de R avec une molécule d'oxygène (R20) pour former des radicaux peroxy RO_2 . Ce mécanisme est le principal responsable par la dégradation d'alcane dans l'atmosphère, les réactions avec l'ozone étant très lentes [138].

Le deuxième mécanisme est le principal agissant dans la dégradation des composés organiques contenant des liaisons insaturées. L'addition d'un radical OH ou NO_3 à l'insaturation est suivie par la formation d'un radical peroxy ou de composés carbonyles, ainsi que de nitrates organiques dans le cas des réactions avec NO_3 ⁹. Dans le cas de l'addition d'une molécule d'ozone, un ozonure se forme, lequel se décompose rapidement en des composés carbonyles [16, 94].

La dégradation des aromatiques s'initie principalement par l'addition d'un radical OH, suivie de l'addition d'une molécule d'oxygène pour la formation d'un radical hydroxypéroxy cycliques. L'anneau cyclique est ensuite ouvert et la dégradation se poursuit vers des composés carbonyles. La dégradation peut aussi avoir lieu via l'abstraction d'un hydrogène du groupe substituant ¹⁰ [94].

9. D'après Atkinson [15], la formation de nitrates organiques à partir de la réaction de radicaux peroxy et de NO décroît avec l'augmentation de la température et la diminution de la pression

10. Par exemple, du groupe méthyle dans le toluène.

Les radicaux peroxy organiques formés par chacun des deux mécanismes peuvent réagir avec le NO, le NO₃, le HO₂, pour former un radical alcoyle (R21 ou R46), un nitrate organique (R22) ou un hydroperoxyde ROOH (R22), lequel peut produire un radical alcoyle et un radical OH par photo-dissociation, ou se déposer par voie liquide ou sèche [15]. Les radicaux peroxy peuvent aussi réagir entre eux pour former des radicaux alcoyle (R48) [15].



Les radicaux alcoyle réagissent avec l'oxygène de l'air pour former des aldéhydes selon :



Les alcoyle peuvent aussi se dissocier par le clivage d'une des liaisons C–C auxquelles participe l'atome de carbone lié à l'oxygène, ou encore s'isomériser pour former un radical hydroxyalkyle [15].

Nous pouvons voir donc que, dans l'atmosphère, la dégradation des COV tend vers l'addition de groupes carbonyles et la formation d'aldéhydes (RCHO). Ceux-ci sont dégradés majoritairement par des réactions avec les radicaux OH et par photolyse. La réaction d'un aldéhyde avec OH forme un radical acyle RCO, qui réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxyacyle RC(O)OO [15] :



Ce radical réagit à son tour avec NO ou NO₃ pour donner RC(O)O. Ce dernier réagit en présence de NO pour donner du RC(O)O, qui enfin se dissocie en R et CO₂ [15] :



Le radical R ainsi formé réagira comme déjà décrit (R20–R23), jusqu'à former un nouvel aldéhyde avec un atome de carbone de moins [15, 94]. Ce cycle se poursuit jusqu'à l'obtention du formaldéhyde (HCHO), dont la dégradation se fait notamment par réaction avec OH [15, 152], selon R53–R55 ou par photolyse, notamment pour des longueurs d'onde entre 250 µm et 330 µm, selon les réactions R56 et R57 [152].



Les atomes d'hydrogène produits réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des hydroperoxydes HO₂ [152]. La dégradation des alcools et des cétones s'initie principalement par abstraction d'un atome d'hydrogène lors d'une réaction avec OH, et formation

subsequente d'un radical alcoxyle, de façon analogue aux alcanes [15, 94, 173]. Dans le cas des alcools, l'atome d'hydrogène enlevé peut être celui d'une liaison C—H ou O—H. Le tableau 3.1 montre, à titre de comparaison, les constantes de vitesse des réactions de certains COV avec OH, NO₃ et O₃ à 298 K. Il a été traduit avec permission de l'ouvrage de Platt et Stutz [138]. Nous pouvons voir que pour toutes catégories, les constantes de réaction avec le radical OH sont les plus élevées.

3.2.5.1 Dégradation des composés soufrés

Dans la nature, les émissions de composés soufrés ont lieu sous la forme de composés réduits, avec pour exception le SO₂ émis par des éruptions volcaniques [138]. Ces composés réduits sont le sulfure d'hydrogène (H₂S), le sulfure de diméthyle ou DMS (CH₃SCH₃), le sulfure de carbonyle (COS) et le disulfure de carbone (CS₂). En général, ces composés sont oxydés dans l'atmosphère par le radical OH, menant à la formation de dioxyde de soufre (SO₂).

Le SO₂ dans l'atmosphère peut être oxydé en phase gazeuse ou, étant relativement soluble dans l'eau, en phase liquide. L'oxydation en phase gazeuse mène à la formation de SO₃ qui en présence d'humidité réagira pour former de l'acide sulfurique (H₂SO₄) [138] :



L'acide sulfurique a une faible pression de vapeur et se condense rapidement dans l'atmosphère, formant des particules et favorisant la formation d'aérosols, qui éventuellement se déposeront. Absorbé dans l'eau, le SO₂ forme l'anion SO₃⁻, qui peut être oxydé pour former de l'acide sulfurique ou un sulfate SO₄²⁻. L'absorption du SO₂ dans l'eau est responsable par le phénomène des pluies acides. Le SO₂ peut encore se déposer directement sur des surfaces.

3.2.6 Formation d'aérosols organiques secondaires

L'oxydation des composés organiques volatils peut mener à la formation de sous-produits avec une pression de vapeur saturante plus importante ou plus faible que le composé d'origine. D'un côté, la réduction de la taille des molécules suite à leur dégradation tend à augmenter la pression de vapeur. De l'autre, l'addition de groupes fonctionnels carbonylés polaires tend à diminuer cette pression de vapeur¹¹. L'importance relative de ces deux facteurs lors de la dégradation de composés organiques détermine si la volatilité des sous-produits tend à augmenter ou diminuer [98].

Une moindre volatilité favorise la condensation de composés organiques sur des particules organiques ou inorganiques préalablement en suspension, mais aussi la formation de nouvelles particules. Ainsi, la masse de matière condensée augmente suite à la dégradation des composés organiques volatils. Dans l'atmosphère, ce processus forme ce qui est connu sous l'appellation d'aérosols organiques secondaires¹² [98, 159].

Des réactions en phase condensée jouent aussi un rôle important dans la formation des aérosols organiques secondaires. Des réactions d'accrétion peuvent mener à la formation

11. Si l'addition de groupes cétone ou aldéhydes, peu polaires, peut diminuer la pression de vapeur d'un ordre de grandeur, l'addition d'un groupe acide carboxylique peut la diminuer de trois ordres de grandeur. À titre de comparaison, un carbone supplémentaire diminue la pression de vapeur d'environ 65 % [98].

12. L'appellation « secondaires » fait opposition aux aérosols primaires, émis déjà en phase condensée.

Tableau 3.1 – Réaction de composés organiques volatils avec OH, NO₃ et O₃ (Traduit avec permission de [138]).

Espèces	Constantes de vitesse à 298 K ($\times 10^{15}$ cm ³ /s)		
	Avec OH	Avec NO ₃	Avec O ₃
Alcanes			
Méthane	6,14	< 0,001	< 10 ⁻⁵
Éthane	254	0,0014	< 10 ⁻⁵
Propane	1120	0,017	< 10 ⁻⁵
<i>n</i> -Butane	2190	0,046	< 10 ⁻⁵
<i>n</i> -Pentane	4000	0,04	< 10 ⁻⁵
Alcènes			
Éthylène	8520	0,21	0,0017
Propène	26 300	9,4	0,013
1-Butène	31 400	12	0,011
2-Méthyl-2-Butène	68 900	9300	0,423
2,3-Diméthyl-2-Butène	110 000	57 000	1,16
Alcynes			
Acétylène	5100	0,0082	< 10 ⁻⁵
Aromatiques			
Benzène	1230	< 0,03	< 10 ⁻⁵
Toluène	5960	0,068	< 10 ⁻⁵
Phénol	26 300	3780	
o-Crésol	42 000	13 700	0,000 26
m-Crésol	64 000	9740	0,000 19
p-Crésol	47 000	10 700	0,000 47
Benzaldéhyde	12 900	2,6	pas de données
Isoprène et terpènes			
Isoprène	101 000	278	0,013
α -Pinène	53 700	6160	0,0866
β -Pinène	78 900	2510	0,015
3-Carène	88 000	9100	$\approx$ 0,037
Limonène	171 000	12 200	$\approx$ 0,2
Sabinène	117 000	10 000	$\approx$ 0,086
α -Terpinène	363 000	180 000	8,47
Myrcène	215 000	11 000	0,47
Aldéhydes			
Formaldéhyde	9370	0,6	< 10 ⁻⁵
Acétaldéhyde	15 800	2,7	< 10 ⁻⁵

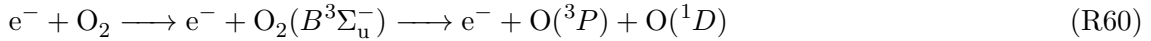
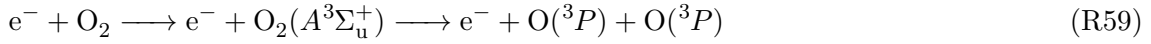
d'oligomères, augmentant la taille des particules et diminuant donc leur pression de vapeur. En parallèle, des réactions d'oxydation pourraient également contribuer au changement de la volatilité des constituants de l'aérosol. Le mécanisme de ces réactions d'oxydation en phase condensée serait similaire à celui en phase gaz, mais les sélectivités pourraient être différentes. Plus de détails sur ces réactions en phase condensée peuvent être trouvés dans [98].

3.3 Traitement de COV par plasma non-thermique

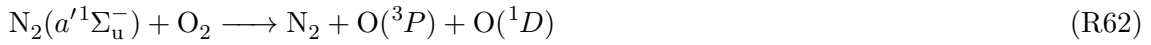
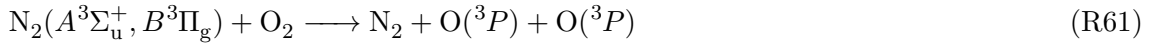
Le traitement de COV par plasma non-thermique est très similaire au traitement naturel des COV qui a lieu dans l'atmosphère, décrit dans la section 3.2. La différence principale consiste dans les moyens de production de radicaux, notamment O et OH, dans le plasma non-thermique. Différemment des processus atmosphériques, dans le plasma non-thermique ces radicaux sont produits principalement par des processus initiés par des collisions entre des espèces lourdes et les électrons très énergétiques produits par les décharges électriques. Ces radicaux formeront des espèces stables comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, mais contribueront aussi à la dégradation des COV.

3.3.1 Formation de radicaux $O(^3P)$ et $O(^1D)$

Dans une décharge électrique, les radicaux $O(^3P)$ et $O(^1D)$ sont produits à partir de la dissociation de l'oxygène moléculaire par différents mécanismes. Les premiers passent par l'excitation électronique des molécules de O_2 aux états $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $O_2(B^3\Sigma_u^-)$ [47, 140] :



Les énergies nécessaires pour passer de l'état fondamental à ces deux états est de 6 eV et 8,4 eV, respectivement [47]. Ces deux radicaux peuvent aussi être produits par le *quenching* de molécules d'azote excitées électroniquement [33, 47, 140] telles que :



Ces molécules d'azote excitées sont produites dans les décharges suite à des collisions inélastiques avec des électrons énergétiques.

3.3.2 Formation de radicaux OH

Les radicaux OH peuvent être produits dans les décharges électriques dans l'air humide par la dissociation des molécules d'eau suite à une collision avec un électron ou à une molécule d'azote excitée $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [104, 204] :



De plus, comme dans l'atmosphère, les radicaux $O(^1D)$ peuvent réagir avec l'eau pour former deux radicaux OH [104] :



En présence de composés organiques, l'abstraction d'atomes d'hydrogène initiée par des radicaux O produit aussi des radicaux OH :



Ainsi, dans le cadre du traitement de COV par plasma non-thermique, les radicaux OH agissent même en absence d'humidité.

3.3.3 Formation d'espèces stables

Les radicaux produits dans les décharges électriques réagissent rapidement, formant des espèces stables dans les quelques dizaines à centaines de microsecondes qui suivent la décharge [43, 131, 137]. Les principales de ces espèces sont :

- l'ozone O_3 ;
- le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ;
- les oxydes d'azote NO, NO_2 , N_2O et N_2O_5 ;
- l'acide nitrique HNO_3 .

L'ozone est formé essentiellement par la réaction R13, comme dans l'atmosphère. Le peroxyde d'hydrogène est formé par la combinaison de radicaux HO_2 ou OH :



Les différents oxydes d'azote sont formés à partir des réactions avec des atomes d'azote (N) provenant de la dissociation de molécules d'azote (N_2) dans les décharges. Les oxydes d'azote observés en plus grande concentration sont le protoxyde d'azote (N_2O) et le pentoxyde d'azote (N_2O_5) [43, 104, 132]. Néanmoins, les concentrations de ceux deux produits restent environ deux ordres de magnitude inférieures à celles de l'ozone [19, 43]. Du dioxyde d'azote peut aussi être observé [59, 132], mais à des faibles concentrations. La production de NO et NO_2 ne gagne en importance qu'à des conditions de haute température ou haute énergie spécifique¹³ des décharges, en même temps que la production d'ozone décroît [26, 43, 102, 205]. L'acide nitrique (HNO_3) est souvent détecté comme produit des décharges, dans des concentrations que peuvent monter à des dizaines de parties par million [23, 26, 104, 155, 156]. En présence d'eau, le pentoxyde d'azote réagit pour former de l'acide nitrique par la réaction R44. Cet acide peut aussi être formé par la réaction entre les oxydes d'azote et les radicaux OH ou HO_2 [104] :



Cependant, lors d'essais dans l'air humide, Lovascio *et al.* [104] ont détecté 2 ppm contre 20 ppm lors d'essais avec l'air sec. Schmidt *et al.* [156] n'ont pas détecté d'acide nitrique du

13. L'énergie spécifique est, comme nous verrons en détail dans le chapitre 4, le ratio entre la puissance dissipée par le plasma et le débit d'air traité.

tout dans l'air humide, alors qu'ils en rapportent la présence lors dans l'air sec. D'après Lovascio *et al.* [104], cet effet inattendu pourrait venir d'une interférence de l'humidité dans l'analyse par FTIR¹⁴.

3.3.4 Mécanismes de destruction des COV

Les principaux mécanismes de destruction des COV dans le plasmas non-thermiques dans l'air sont, comme dans l'atmosphère, initiés par l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une liaison C–H ou par l'addition d'un radical ou d'une molécule d'ozone à une liaison insaturée. Comme décrit dans la section 3.2.5, ces mécanismes vont mener à la formation de produits intermédiaires carbonylés, dont des aldéhydes. Ceux-ci seront oxydés jusqu'à la formation du formaldéhyde.

Le formaldéhyde est donc un produit intermédiaire d'oxydation vers lequel tendent différents mécanismes. Par ailleurs, il s'agit d'un des composés organiques volatils les plus simples. Il est donc intéressant de regarder plus en détail les mécanismes de destruction du formaldéhyde dans un plasma non-thermique dans l'air. Ceux-ci ont été étudiés par Blin-Simiand *et al.* [26]¹⁵. La destruction du formaldéhyde s'initie par les réactions :



Si la réaction R53 est la principale responsable par la destruction du formaldéhyde dans l'atmosphère, des simulations numériques réalisées par Blin-Simiand *et al.* montrent que la quantité de formaldéhyde converti par les réactions R70, R53 et R72 sont du même ordre de grandeur [26]. Les radicaux peroxy HOCH_2O_2 formés par R70 se combineront pour former des radicaux alcoxyle HOCH_2O , ou bien se décomposeront dans la réaction inverse de R70 [26] :



La réaction des radicaux alcoxyle avec l'oxygène moléculaire semble être la principale source d'acide formique HCOOH à 20 °C, alors que cet acide est majoritairement formé par la réaction R71 à 300 °C.

Les radicaux HCO quant à eux, formés par les réactions R53 et R72, sont majoritairement oxydés pour former du monoxyde de carbone, et en moindre quantité du dioxyde de carbone, selon [26] :



Du fait de la production importante des atomes d'oxygène dans les décharges électriques, ceux-ci jouent un rôle important dans l'oxydation des COV dans les plasmas non-thermiques

14. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*).

15. Ces auteurs ont réalisé une étude expérimentale et des simulations numériques sur le traitement de 310 ppm de formaldéhyde dans un mélange 80 % N_2 /20 % O_2 avec une décharge à barrière diélectrique de volume.

dans l'air, différemment de ce qui se passe dans l'atmosphère. Cependant, dans le deux cas, la formation d'ozone est une forte concurrente pour la consommation de ces atomes. En effet, Blin-Simiand *et al.* estime que à 20 °C, 90 % des atomes d'oxygène produits formeront des molécules d'ozone par la réaction R13 [26] :



alors qu'ils ne sont que 15 % à 300 °C. Par ailleurs, comme dans l'atmosphère, même en absence d'humidité dans l'air à traiter, les réactions avec le radical OH ont une grande importance du fait des élevées constantes de vitesse de réactions des composés organiques avec OH.

Un autre type de mécanisme de dégradation des COV dans les plasmas non-thermiques est la dissociation, qui peut avoir lieu par impact électronique ou par collision avec des espèces excitées, notamment $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ce type de mécanisme est mis en évidence par des essais de traitement de composés organiques volatils dilués dans l'azote, donc en absence d'oxygène, comme ceux rapportés dans [4, 33, 45, 89, 134]. S'il n'est pas observé en conditions normales dans la troposphère à cause de l'absence d'électrons énergétiques et de molécules excitées électroniquement, il est vraisemblablement analogue à la photolyse de certains composés organiques qui peut y avoir lieu sous l'action des rayons UV. Pour le formaldéhyde, par exemple, Blin-Simiand *et al.* propose [26] :



Ces réactions sont analogues aux réactions de photolyse R56 et R57 proposées mentionnées par Sawerysyn [152].

3.3.4.1 Dégradation des composés soufrés

La dégradation des composés soufrés par un plasma non-thermique est aussi similaire à la dégradation de ces composés dans l'atmosphère. Plusieurs auteurs ont observé la formation de SO_2 comme principal produit soufré lors du traitement de composés organiques soufrés par plasma non-thermique [69, 102, 162]. Certains auteurs suggèrent que des produits inorganiques tels que le SO_3 ou le H_2SO_4 sont aussi formés [69, 102] et observent des dépôts solides [102].

3.3.5 Sous-produits organiques observés

Une revue des études expérimentales portant sur le traitement des COV par plasma non-thermique nous permet d'identifier les principaux sous-produits organiques observés en sortie du procédé de traitement. Les niveaux de concentration de chaque sous-produit dépend de l'énergie spécifique des décharges électriques, qui est directement liée à la concentration de radicaux produits, et donc à l'avancement de la dégradation des composés organiques par celles-ci. Néanmoins, la présence d'un sous-produit est en soi un bon indicateur des mécanismes de dégradation en cours.

Le tableau 3.2 montre des sous-produits organiques identifiés suite à la dégradation de plusieurs espèces de COV par des plasmas non-thermiques. La liste de sous-produits pour

Tableau 3.2 – Sous-produits organiques identifiés lors du traitement de COV par plasma non-thermique dans l'air.

Substance	Sous-produits organiques identifiés	Réf.
2-Heptanone	2-Hexanone, pentanal, butanal, propanal, acétaldéhyde, formaldéhyde, heptanedione, acétone	[33]
Acétate d'éthyle	Éthanol, méthanol, formaldéhyde, acide formique, méthane	[205]
Acétone	Formaldéhyde, nitrate de peroxyacétyl (PAN)	[112]
Acétylène	Formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal	[55]
Aldéhyde butyrique	Acétate d'éthyle, acides acétique, propanoïque et butyrique	[35]
Benzène	Phénol, 1,4-benzoquinone	[109]
<i>n</i> -Butanol	Formaldéhyde, acides acétique et propanoïque, butanal, propane, butane, méthanol, éthanol, isobutanol	[38]
2-Butanone	nitrate de méthyle, 2,3-butanedione	[144]
Éthanol	Méthanol, formaldéhyde, acide formique, acétaldéhyde, acide acétique, acétone, butanal, pentanal, hexanal, nitrates de méthyle et d'éthyle, nitrométhane, nitrate de peroxyacétyl (PAN)	[104]
Ethylène	Formaldéhyde, acide formique, acétaldéhyde, oxyde d'éthylène	[78]
Formaldéhyde	Acide formique	[26]
Isobutane	Acétaldéhyde	[50]
Isovaléraldéhyde	Acétaldéhyde, acide acétique	[13]
Méthanol	Formaldéhyde, formate de méthyle, méthylal	[127]
Naphtalène	Benzaldéhyde, acide benzoïque, acide salicylique, acétophénone, phényléthine ainsi qu'aromatiques avec des groupes oxygénés ou azotés	[3, 4, 190]
Phénol	Acide acétique, acide formique, toluène, oxalate de diméthyle	[132]
Toluène	Formaldéhyde, acide formique, benzaldéhyde, méthanol, cétène, acétaldéhyde, acétone, acide acétique, benzène, benzaldéhyde, alcool benzylique et acide benzoïque, phénol, crésol, nitrate de méthyle, nitrophénols et furanes	[18, 23, 57, 178]
Sulfure de diméthyle (DMS)	Formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol	[69, 102]

chaque espèce n'est pas exhaustive. Elle est liée notamment aux techniques d'analyse utilisées, ce qui peut permettre d'identifier des traces de certains produits, mais pas d'autres. Nous pouvons remarquer une forte présence de composés carbonylés, et en particulier le formaldéhyde, l'acide formique ou l'acétaldéhyde. Cela est cohérent avec les mécanismes de dégradation mentionnés dans la section 3.3.4.

3.3.6 Formation de particules et dépôts

Dans la section 3.2.6 nous avons vu que les produits de l'oxydation de composés organiques volatils dans l'atmosphère peuvent avoir une volatilité plus faible que les composés originaux, ce qui peut mener à la condensation de ces composés sur des particules existantes ou à la formation de nouvelles particules. Or, nombreux études rapportent également la formation de particules et dépôts de matière solide sur des surfaces du réacteur lors du traitement de composés organiques volatils par plasma non-thermique.

Blin-Simiand *et al.* [23] a observé la formation d'un dépôt lors du traitement du toluène. Ce dépôt était formé de pyridine, méthylpyridine, formylpyridine, nitrotoluène, alcool benzylique, nitrophénol, phénoxybenzène et des longs hydrocarbures linéaires insaturés. D'après ces auteurs, les dépôts pouvaient être enlevés du réacteur par le plasma non-thermique, avec production de CO, CO₂ et des acides formique et nitrique. Lors du traitement du phénol, Pan *et al.* [132] ont observé un dépôt de couleur marron sur l'électrode exposée et la surface du diélectrique. L'analyse avec GC-MS a montré qu'il était composé d'acide acétique, acide oxalique et ester diméthylque. Lors de la décomposition du naphthalène, Wu *et al.* [190] ont détecté des particules dont les diamètres allaient de 0 à 100 nm, avec les plus fortes concentrations entre 20 nm–30 nm. Ces résultats sont corroborés par Mao *et al.* [109], qui ont détecté des particules de 10 à 100 nm de diamètre lors de la dégradation du benzène et par Jin *et al.* [77] qui affirme que les particules formées ont des diamètres de quelques nanomètres à 1 µm et des concentrations de 10³ à 10⁶ cm⁻³.

La formation de dépôts semble particulièrement importante dans la dégradation de composés soufrés. Ruan *et al.* [147] ont observé la formation d'un dépôt de soufre lors de la décomposition de l'éthanol. Aussi lors du traitement d'éthanol, Zhu *et al.* [202] ont trouvé un dépôt jaune sur les électrodes. L'analyse par FTIR a révélé que ce dépôt contenait des groupes alkyle, hydroxyle et carbonyle. De même, Lock *et al.* [102] ont trouvé des dépôts de soufre sur les électrodes lors de la dégradation du sulfure de diméthyle (DMS). Cette formation de dépôts importante par des composés soufrés pourrait être liée à la formation d'acide sulfurique, comme nous avons déjà mentionné.

3.3.7 Temps de vie des COV

Nous pouvons comparer les temps de vie des composés organiques volatils dans l'atmosphère et dans un plasma non-thermique.

Atkinson [15] estime les temps de vie d'un certain nombre de COV à partir de concentrations moyennes estimées pour les radicaux OH et l'ozone dans la troposphère et des respectives constantes de vitesse de réaction à 298 K. Cet auteur utilise une concentration des radicaux OH dans la troposphère égale à 2×10^6 cm⁻³ moyennée sur 12 h par jour¹⁶ et une

16. La concentration de OH rapidement déclinant dans la période nocturne.

Tableau 3.3 – Concentration de radicaux utilisés pour le calcul des temps de vie dans l’atmosphère et dans un plasma non-thermique.

Radical	Concentration (cm ⁻³)	
	Atmosphère	Plasma
O	-	10 ¹⁵
OH	2 × 10 ⁶	10 ¹⁴
O ₃	7 × 10 ¹¹	10 ¹⁵

concentration d’ozone de $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ moyennée sur 24 h. Atkinson considère négligeable l’action de l’oxygène atomique dans la dégradation des COV dans l’atmosphère.

Nous pouvons réaliser le même calcul en estimant les concentrations de O, OH et O₃ lors d’un traitement par plasma non-thermique. Blin-Simiand *et al.* [26], avec une DBD alimentée par des impulsions nanoseconde à température ambiante, estime la concentration d’oxygène atomique produite par chaque impulsion¹⁷ à $7,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Baldus *et al.* [19] ont mesuré par spectroscopie TALIF¹⁸ une concentration d’oxygène atomique de l’ordre de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ lors de l’opération d’une DBD. Enfin, Chiper *et al.* [33] indique que la concentration d’oxygène atomique dans une micro-décharge est de l’ordre de 10^{15} à 10^{16} cm^{-3} . Ainsi, nous retenons une concentration d’oxygène atomique de 10^{15} cm^{-3} pour notre calcul. En ce qui concerne le radical OH, Magne *et al.* [105] ont mesuré des concentrations dans une décharge déclenchée par rayonnement à l’aide d’une méthode spectroscopique par absorption UV. Les concentrations mesurées sont de l’ordre de 10^{14} cm^{-3} . Nous retenons cette valeur d’autant plus que Rosocha et Korzekwa [146] indiquent que le rendement énergétique de production des radicaux OH dans une décharge hors-équilibre à pression atmosphérique est un ordre de magnitude inférieur au rendement de la production de radicaux O. Enfin, nous retenons pour l’ozone la même concentration que pour l’oxygène atomique. Le tableau 3.3 résume les concentrations de radicaux utilisées pour les calculs.

Le temps de vie d’un composé organique volatil dû à un R (O, OH et O₃) est estimé selon :

$$\tau_R \approx \frac{1}{k_R C_R} \quad (3.1)$$

où k_R est la constante de vitesse de la réaction du composé avec R et C_R la concentration de R, données dans le tableau 3.3. Le tableau 3.4 montre les temps de vie calculés dans l’atmosphère et dans le plasma non-thermique. Il est évident que les temps de vie dans le plasma non-thermique sont nettement inférieurs à ceux dans l’atmosphère, grâce aux concentrations de radicaux plus élevées. Nous pouvons voir donc le traitement de COV par plasma comme une intensification des processus atmosphériques, réalisée au moyen de la production d’espèces réactives dans le plasma.

Avec le tableau 3.4, nous pouvons aussi avoir une idée de l’importance relative de chaque espèce dans la dégradation des COV dans le plasma non-thermique. Nous voyons que, pour la plupart des COV listés, le temps de vie plus courts sont dûs à l’action des radicaux OH, malgré une concentration plus faible de cette espèce. D’un autre côté, à l’exception des composés insaturés (propène, limonène), les temps de vie dûs à l’action de l’ozone

17. Valeur calculée à partir de la production d’ozone et en considérant le volume du réacteur où la décharge est active.

18. *Two-photon absorption laser-induced fluorescence.*

Tableau 3.4 – Temps de vie de certains composés organiques volatils dans l’atmosphère et d’un plasma non-thermique.

Espèces	Temps de vie dû à O		Temps de vie dû à OH		Temps de vie dû à O ₃	
	Atmosphère	Plasma	Atmosphère	Plasma	Atmosphère	Plasma
Propane	-	71 ms	10 j	9 ms	> 1000 ans	5 ans
Propène	-	0,3 ms	4,6 h	0,3 ms	1,7 j	100 s
Toluène	-	13 ms	1,9 j	2 ms	116 ans	30 j
Benzène	-	50 ms	9,0 j	8 ms	263 ans	67 j
Formaldéhyde	-	6 ms	49 j	42 ms	> 1000 ans	15 ans
Acétaldéhyde	-	2 ms	8,5 h	0,6 ms	1 an	8,2 h
Éthanol	-	20 ms	3,4 j	3 ms	-	-
n-Butanol	-	8 ms	1,4 j	1 ms	-	-
Acétone	-	1,4 s	50 j	43 ms	-	-
Limonène	-	0,01 ms	50 min	0,06 ms	2,0 h	5 s
DMS	-	2 ms	1,5 j	1 ms	20 ans	5,2 j
DMSO	-	0,1 ms	1,5 h	0,1 ms	-	-

sont extrêmement lents, indiquant que, comme dans l'atmosphère, les réactions directes des COV avec l'ozone ne jouent pas un rôle majeur dans le traitement de COV saturés par plasma non-thermique.

3.4 Conclusion

Nous avons vu que dans la troposphère, en présence de rayons UV et de l'eau, l'ozone est un précurseur de radicaux OH. Or, ce radical est le principal agent de nettoyage de l'atmosphère. L'ozone ne réagit efficacement qu'avec des composés comprenant des liaisons insaturées. Dans la troposphère, la source d'oxygène atomique qui permettra la formation d'ozone est la photolyse du dioxyde d'azote (NO_2). Dans un plasma non-thermique, de l'oxygène atomique est produit par des décharges électriques hors-équilibre, à des taux bien plus importants que ceux liés aux processus atmosphériques, ce qui engendre une forte concentration d'ozone.

Dans l'atmosphère comme dans les plasmas non-thermiques, les voies de dégradation des COV tendent à former des aldéhydes et à ajouter des groupes carbonyles. Cela tend à diminuer la pression de vapeur saturante des composés, ce qui favorise la formation d'aérosols secondaires. De plus, les aldéhydes peuvent se dégrader en cascade jusqu'au formaldéhyde, qui est enfin converti en CO_2 , aboutissant à une oxydation complète. Il est possible de dire que le traitement de COV par plasma non-thermique consiste donc dans une reproduction intensifiée de la dégradation naturelle des COV dans l'atmosphère. Les produits d'oxydation intermédiaires obtenus avec les plasmas non-thermiques ne sont pas fondamentalement différents de ceux créés par une dégradation naturelle.

Chapitre 4

Traitement de COV par plasma non-thermique : état de l'art

4.1 Introduction

De très nombreuses études ont évalué la performance du traitement de composés organiques volatiles par plasma non-thermique, couplés à la catalyse ou pas. Une révision exhaustive de ces études serait fastidieuse, car très souvent d'une étude à l'autre ce n'est que quelques paramètres de l'opération ou du réacteur qui changent. Pire, dans la plus part des cas, plus d'un paramètre est changé d'une étude à l'autre, ce qui rend impossible toute conclusion. Néanmoins, quelques tendances générales en ressortent et c'est sur celles-ci que nous nous concentrerons dans ce chapitre, où nous cherchons à établir un état de l'art du traitement de COV par plasma non-thermique.

Tout d'abord, nous passons en revue les principaux paramètres utilisés pour évaluer la performance d'un traitement de COV par plasma non-thermique et les rapports entre eux. Pour illustrer ces rapports, nous exposons plus en détail un exemple tiré de la littérature. Les paramètres décrits seront utilisés dans les discussions qui s'en suivront, sur l'influence de paramètres opérationnels sur le traitement, l'effet de la dissipation d'énergie dans les décharges, les résultats obtenus avec des essais à plus grande échelle ou encore sur le couplage des plasmas non-thermiques avec un catalyseur ou d'autres procédés de traitement.

Dans un deuxième temps, nous présentons une révision statistique qui vise à tirer des informations quantitatives du grand nombre de travaux expérimentaux concernant le traitement de COV par plasma non-thermique.

4.2 Principaux paramètres du traitement

Les principaux paramètres utilisés pour évaluer le traitement de COV par plasma non-thermique sont :

- Énergie spécifique ;
- Conversion et fraction résiduelle ;
- Sélectivité en CO_2 et taux de minéralisation ;

- Bilan carbone ;
- Rendement énergétique ;
- Énergie caractéristique ;

4.2.1 Énergie spécifique

L'énergie spécifique correspond au ratio entre la quantité d'énergie dissipée par le plasma et le volume de gaz traité. L'unité la plus utilisée est le joule par litre (J/L), mais le kilojoule par mètre cube (kJ/m³), le kilowatt-heure par mètre cube (kWh/m³) ou l'électron-volt par molécule (eV/molec) ont aussi été utilisés dans certains travaux. Dans la littérature anglophone, les termes *specific energy input* (SEI) ou *specific input energy* (SIE) sont utilisés. Nous utiliserons l'acronyme SEI par la suite. Le calcul de l'énergie spécifique se fait à partir de la connaissance de la puissance dissipée dans le plasma P et du débit de gaz traité Q , par la formule :

$$\text{SEI} = \frac{P}{Q} \quad (4.1)$$

L'énergie spécifique est le principal paramètre qui gouverne la conversion des COV par les plasmas non-thermiques. L'énergie dissipée dans le plasma est directement liée à la production d'espèces actives qui vont justement contribuer à cette conversion, typiquement les radicaux O et OH comme nous avons vu dans le chapitre 3. D'un autre côté, plus le volume de gaz est important, moindre sera la concentration de ces mêmes espèces, et donc elles réagiront moins vite avec les composés à traiter. Ainsi, plus l'énergie spécifique est importante, plus la conversion et la sélectivité en CO₂ seront importantes.

4.2.2 Fraction résiduelle et taux d'abattement

La fraction résiduelle correspond au ratio entre les concentrations du COV à traiter, noté A, en entrée et en sortie du traitement :

$$\text{Fraction résiduelle de A} = \xi_A = \frac{C_{A,s}}{C_{A,e}} \quad (4.2)$$

La conversion ou taux d'abattement de ce même COV est le ratio entre la concentration détruite par le traitement et la concentration initiale en entrée :

$$\text{Taux d'abattement de A} = 1 - \xi_A = \frac{(C_{A,e} - C_{A,s})}{C_{A,e}} \quad (4.3)$$

Par définition, la somme de la fraction résiduelle et du taux d'abattement est égale à l'unité, et donc ces deux quantités sont équivalentes. Le taux d'abattement et la fraction résiduelle sont souvent données en pourcentages. Elles sont une mesure de l'efficacité du traitement dans la destruction d'un COV indésirable.

4.2.3 Sélectivité en CO₂ et taux de minéralisation

La sélectivité en CO₂ est égale au ratio entre la concentration de CO₂ produite par le traitement et celle qui aurait été produite si tout le COV détruit dans le plasma était converti en CO₂ :

$$\text{Sélectivité en CO}_2 = \frac{C_{\text{CO}_2,s} - C_{\text{CO}_2,e}}{n_{\text{C,A}}(C_{A,e} - C_{A,s})} \quad (4.4)$$

Dans l'équation 4.4, $n_{C,A}$ est le nombre d'atomes de carbone que contient A. Analogue à la sélectivité en CO_2 , le taux de minéralisation considère le CO_2 et le CO , au lieu du seul CO_2 , et est parfois utilisée également. La sélectivité en CO_2 ou le taux de minéralisation sont nettement moins utilisés que le taux d'abattement ou la fraction résiduelle. Or, face à la formation de produits intermédiaires indésirables, la sélectivité en CO_2 est un indicateur beaucoup plus représentatif que ces derniers. Car, en effet, le vrai objectif du traitement de COV par plasma non-thermique est l'oxydation totale des composés organiques et de tout produit intermédiaire, avec la seule formation de CO_2 et H_2O en sortie. Ainsi, la sélectivité en CO_2 devrait être préférée comme indicateur de l'efficacité du traitement dès que les moyens expérimentaux disponibles le permettent.

4.2.4 Bilan de carbone

Le bilan de carbone est un indicateur dont l'usage se répand, notamment pour mettre en évidence la formation de produits non identifiés par les méthodes analytiques disponibles, en particulier les dépôts solides. Il correspond au ratio entre la somme du nombre d'atomes de carbone dans les substances en sortie et le nombre d'atomes de carbone en entrée et peut être calculé par la formule :

$$\text{Bilan de carbone} = \frac{\sum_i n_{C,i} C_{i,s}}{n_{C,A} C_{A,e}} \quad (4.5)$$

où i correspond à toutes les substances détectées en sortie, y compris le composé d'origine A. La difficulté avec le bilan carbone est que la quantification de toutes les substances détectées en sortie n'est pas toujours possible avec les méthodes d'analyse disponibles.

4.2.5 Énergie caractéristique et rendement énergétique

L'efficacité énergétique est un critère fondamental dans le choix d'un procédé de traitement, car directement liée au coût d'opération. Deux paramètres permettent de l'évaluer. L'énergie caractéristique correspond à la l'énergie nécessaire pour convertir 63,2 % de la concentration initiale d'un COV. Une valeur d'énergie caractéristique plus faible indique ainsi qu'une énergie spécifique plus faible est nécessaire pour arriver à un même niveau d'abattement. Le rendement énergétique représente combien de COV peut être traité avec une certaine quantité d'énergie.

L'utilisation de l'énergie caractéristique, notée β , est assez répandue car, lorsque la conversion est faible, on observe expérimentalement que la fraction résiduelle suit une décroissance exponentielle avec l'énergie spécifique :

$$\xi_A = \exp\left(-\frac{\text{SEI}}{\beta}\right) \quad \text{ou} \quad \ln \xi_A = -\frac{\text{SEI}}{\beta} \quad (4.6)$$

Il est alors possible d'obtenir la valeur de β à partir d'une régression linéaire [59, 79, 104, 146, 155, 194]. Cependant, la sensibilité relative de β par rapport à des variations de ξ_A est égale à :

$$\frac{\xi_A}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial \xi_A} = -\frac{1}{\ln \xi_A} \quad (4.7)$$

Elle est donc d'autant plus grande que ξ_A est proche de l'unité. Des erreurs de mesure sur les concentrations de COV peuvent ainsi mener à des grandes incertitudes sur la valeur estimée pour β .

Le rendement énergétique, noté EY à partir du terme anglais *energy yield*, peut être calculé sur une base molaire ou sur une base massique :

$$\text{EY} = \frac{C_{A,e} - C_{A,s}}{\text{SEI}} \quad (4.8)$$

Il est en général donné en g/kWh ou mol/kWh. Parfois, le coût énergétique, le réciproque du rendement énergétique, est utilisé. Le rendement énergétique est un paramètre important car il permet de rapidement définir la puissance nécessaire pour traiter un certain débit de gaz contenant une certaine concentration de COV.

4.2.6 Un exemple : le traitement du formaldéhyde

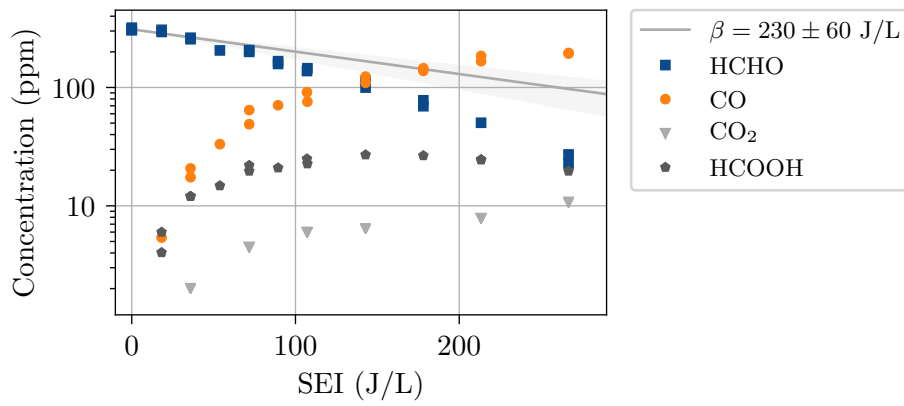


FIGURE 4.1 – Concentrations de différentes substances en sortie d’une décharge à barrière diélectrique en fonction de l’énergie spécifique lors du traitement de 310 ppm de formaldéhyde (HCHO) dans l’air sec à 20 °C. Les données sont extraites de Blin-Simiand *et al.* [26]. La ligne droite correspond à une énergie caractéristique de 230 J/L et la zone grise à une intervalle de confiance à 95 % de ± 60 J/L.

À titre d’exemple, dans la figure 4.1 sont montrées les concentrations en sortie d’une décharge à barrière diélectrique en fonction de l’énergie spécifique lors du traitement de 310 ppm de formaldéhyde (HCHO) dans l’air sec à 20 °C. Les données sont extraites de Blin-Simiand *et al.* [26]. En plus du formaldéhyde résiduel, sont montrées les concentrations de CO₂, CO et acide formique (HCOOH). Nous pouvons voir que la concentration résiduelle de formaldéhyde décroît avec l’énergie spécifique, suite à la dégradation de ce COV par les décharges électriques. En parallèle, les concentrations de CO et CO₂ augmentent progressivement. L’acide formique, produit intermédiaire de la dégradation du formaldéhyde, est aussi détecté, mais à partir d’environ 150 J/L sa concentration atteint une valeur maximale. Au-delà, la dégradation de l’acide formique devient plus importante que sa production et la concentration en sortie diminue. Si l’énergie spécifique avait été augmentée au-delà de 300 J/L, nous aurions vu la concentration de CO₂ augmenter progressivement en détriment des concentrations de CO et HCOOH, produits d’oxydation intermédiaires.

Dans la figure 4.1 nous montrons aussi la droite correspondant à une énergie caractéristique de 230 J/L, estimée par régression linéaire¹. L’intervalle de confiance à 95 % correspondant

1. En prenant en compte seulement les points pour lesquels les conversions sont inférieures à 20 %.

est de ± 60 J/L. Il est notable que la concentration de formaldéhyde décroît plus rapidement que l'exponentielle $\exp(-SEI/\beta)$. Cet effet déjà observé par d'autres auteurs pourrait être lié à une augmentation de la température au sein du réacteur due à l'énergie dissipée dans la décharge [24]. Comme nous verrons par la suite, l'élévation de la température augmente l'efficacité du traitement.

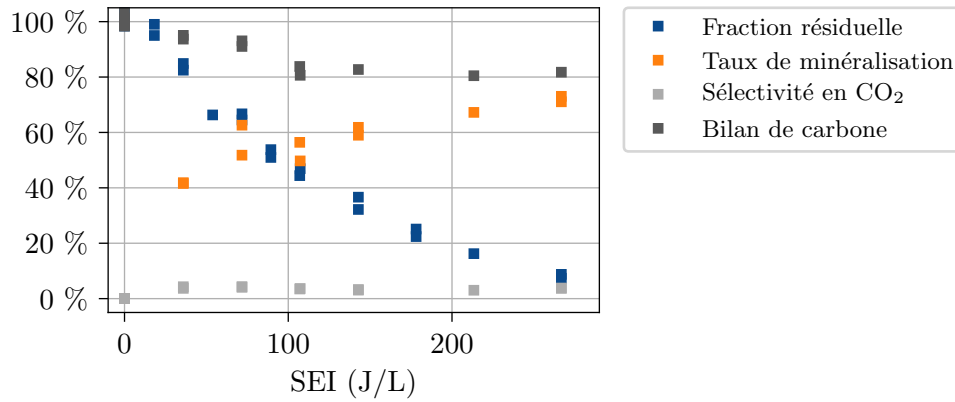


FIGURE 4.2 – Fraction résiduelle, sélectivité en CO₂, taux de minéralisation et bilan de carbone en fonction de l'énergie spécifique calculés à partir des données de Blin-Simiand *et al.* [26] pour le traitement de 310 ppm de formaldéhyde (HCHO) dans l'air sec à 20 °C par une décharge à barrière diélectrique.

Dans la figure 4.2 nous montrons les valeurs de fractions résiduelles, sélectivités en CO₂, taux de minéralisation et bilans de carbone calculées pour les données de Blin-Simiand *et al.* [26] montrées dans la figure 4.1. Nous voyons que le taux de minéralisation augmente progressivement avec l'énergie spécifique et la diminution de la fraction résiduelle. La sélectivité en CO₂ augmente également, mais reste très faible dans cet exemple particulier, de l'ordre de 3 %. Enfin, le bilan de carbone diminue avant de se stabiliser aux alentours de 80 %, indiquant la formation d'autres produits que le CO, le CO₂ et le HCOOH.

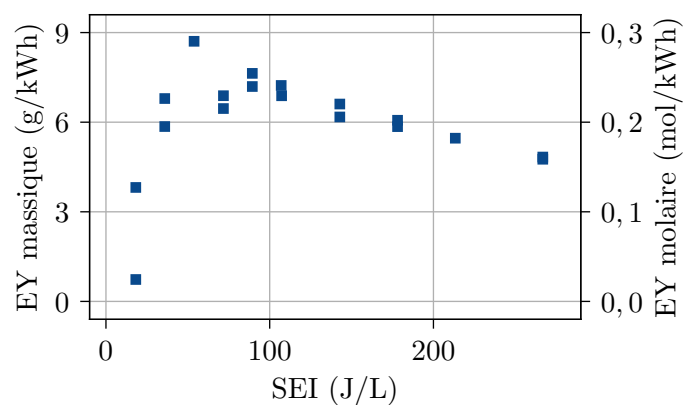


FIGURE 4.3 – Rendements énergétiques massiques et molaires pour le traitement de 310 ppm de formaldéhyde (HCHO) dans l'air sec à 20 °C calculés à partir des données de Blin-Simiand *et al.* [26].

La figure 4.3 montre les rendements énergétiques massiques et molaires en fonction de l'énergie spécifique pour l'exemple analysé. En général, le rendement énergétique décroît

avec l'augmentation de l'énergie spécifique et donc de la conversion. En effet, avec l'avancement de la conversion, le composé organique à traiter devient moins concentré, et donc il réagira moins vite avec les espèces réactives produites par les décharges. En revanche, dans la figure 4.3 nous pouvons voir un maximum aux alentours de 60 J/L. Ce comportement est cohérent avec l'hypothèse d'un gain en efficacité dû à une augmentation de température induite par la décharge.

Il est remarquable que seulement une très petite partie de la puissance du plasma non-thermique est effectivement utilisée pour le traitement du formaldéhyde. La figure 4.4 montre les fractions de l'énergie spécifique consommées pour la décomposition du formaldéhyde et la formation subséquente d'eau, de monoxyde et dioxyde de carbone et d'acide formique, ainsi que pour la production d'ozone. Ces valeurs ont été calculées pour chaque composé i par l'équation 4.9, où $\Delta H_{i,293\text{ K}}^f$ est l'enthalpie de formation de i à 20 °C². Nous avons fait l'hypothèse que la concentration de molécules d'eau en sortie était égale à la somme de celles de CO et CO₂. Parmi les processus de conversion chimique, la formation d'ozone est celui qui consomme le plus d'énergie, avec jusqu'à presque 4 % de l'énergie spécifique. La dégradation du formaldéhyde étant exothermique, l'énergie totale consommée par les processus de conversion chimique reste autour de 2 %. Même si d'autres composés non-détectés sont formés, typiquement N₂O, HNO₃ ou d'autres composés carbonés correspondant aux 20 % manquants au bilan de carbone, étant donnée leur faible concentration certainement inférieure à des dizaines de ppm, il est peu probable que la fraction d'énergie spécifique consommée dépasse 5 %. Ainsi, au moins 95 % de l'énergie spécifique doit être convertie en énergie thermique, ou éventuellement en énergie acoustique³. Dans la section 4.4, nous verrons comment l'augmentation de la température peut impacter la performance du traitement.

$$\text{Fraction de la SEI consommée par le composé } i = \left(\frac{C_{i,s} - C_{i,e}}{\text{SEI}} \right) \Delta H_{i,293\text{ K}}^f \quad (4.9)$$

4.3 Influence des paramètres opérationnels

L'efficacité d'un procédé de traitement de COV par plasma non-thermique est directement liée au coût énergétique nécessaire pour obtenir l'abattement souhaité tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables. Théoriquement, il est possible d'obtenir une conversion totale du composé organique original en CO₂ et H₂O pourvu que l'énergie spécifique soit suffisamment importante. Mais pour limiter le coût du traitement, il faut que ce niveau d'énergie spécifique soit le plus faible possible. Ainsi, plusieurs études se sont intéressées à l'influence de différents paramètres opérationnels sur l'efficacité du traitement.

4.3.1 Température

L'influence de la température a été étudiée par plusieurs auteurs [24–26, 89, 102, 129]. Ils ont montré que l'augmentation de la température tend à améliorer considérablement

2. Nous avons supposé que l'enthalpie de formation ne change pas significativement avec une éventuelle variation de température au sein du réacteur.

3. Le bruit produit par les décharges peut être significatif, comme nous avons pu constater au cours de certains essais.

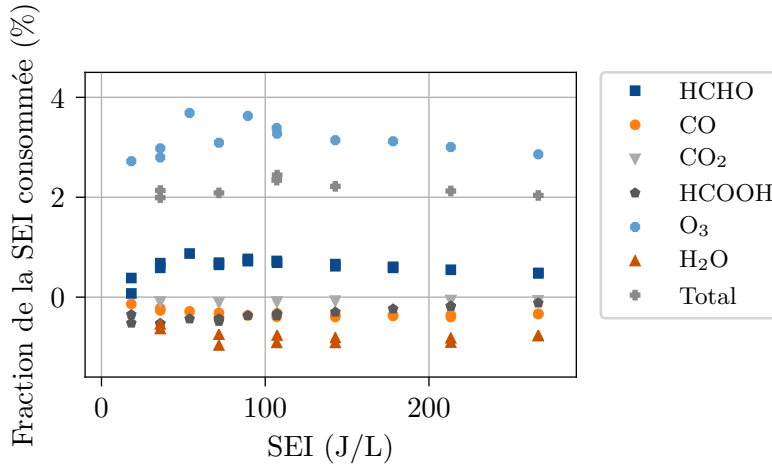


FIGURE 4.4 – Fractions de l'énergie spécifique (SEI) consommées par des processus de conversion chimique lors du traitement de 310 ppm de formaldéhyde (HCHO) dans l'air sec à 20 °C. Valeurs calculées à partir des données de Blin-Simiand *et al.* [26].

l'efficacité du traitement, indépendamment de la nature du COV.

L'étude de Blin-Simiand *et al.* [25] est particulièrement intéressante, car elle compare l'effet de la température lors du traitement de 150 ppm de formaldéhyde dans l'azote et dans l'air sec synthétique (80 % N₂/20 % O₂). Les auteurs montrent qu'à 20 °C, la conversion est plus efficace dans l'azote que dans l'air. À 300 °C, l'énergie caractéristique baisse à la fois dans l'azote et dans l'air, mais beaucoup plus dans l'air. À cette température, la conversion est plus efficace dans l'air que dans l'azote. Les auteurs indiquent qu'une augmentation de la concentration d'oxygène atomique ne pourrait pas expliquer le gain d'efficacité entre 20 °C et 300 °C, car dans [23] ils ont obtenu des indices de que la quantité d'espèces excitées et atomes produites par les décharges ne changerait pas significativement entre 20 °C et 250 °C. Ils suggèrent que le gain d'efficacité dans l'air serait associé à l'augmentation des constantes de vitesse de réaction du formaldéhyde avec les radicaux O et OH, qui passeraient de respectivement $1,52 \times 10^{-13}$ cm³/s et $8,75 \times 10^{-12}$ cm³/s à 20 °C à $2,26 \times 10^{-12}$ cm³/s et $1,2 \times 10^{-11}$ cm³/s à 300 °C. Il s'agit d'une augmentation de 37 % pour la réaction avec OH et d'une augmentation de presque 1400 % pour celle avec l'oxygène atomique !

Il faut ajouter à l'explication de Blin-Simiand *et al.* le ralentissement significatif de la production d'ozone avec l'augmentation de la température. En effet, Blin-Simiand *et al.* [26] montrent que la concentration d'ozone en sortie d'une DBD dans l'air pur chute drastiquement à partir de 225 °C. Or la formation d'ozone est le principal mécanisme de perte d'oxygène atomique dans un plasma non-thermique atmosphérique. Dans la même étude, utilisant des modèles cinétiques, les auteurs montrent que la formation d'ozone consomme 95 % de l'oxygène atomique à 20 °C lors de l'abattement de 310 ppm de formaldéhyde dans l'air, contre seulement 15 % à 300 °C. À cette température, 48 % de l'oxygène atomique réagirait directement avec le formaldéhyde.

Par ailleurs, Aubry et Cormier [17] montrent lors de la destruction de 1100 ppm de propane dans l'air dans une DBD que la température de 300 K à 800 K a pour effets :

- une augmentation significative de la conversion pour une même énergie spécifique du plasma ;

- une augmentation de la sélectivité en CO_2 pour une même énergie spécifique du plasma ;
- la réduction de l'énergie spécifique du plasma pour laquelle la sélectivité en CO est maximale.

La puissance totale (électrique et thermique) nécessaire à la conversion totale du propane passe d'environ 12 W à 300 K à environ 8 W à 450 K et environ 5,5 W à 600 K. Cela montre que la dépense énergétique nécessaire au chauffage du gaz est compensée par le gain en efficacité du traitement par plasma non-thermique. Il faut remarquer que les auteurs n'observent aucune dégradation du propane à 600 K en absence du plasma.

La température a aussi des effets sur la physique des décharges qui peuvent impacter la mise en oeuvre du traitement par plasma non-thermique. Koeta *et al.* [89] ont observé une augmentation de l'énergie par impulsion de 60 mJ à 90 mJ pour une DBD-ns lorsque la température était augmenté de 20 °C à 300 °C. La tension de claquage, elle, descend de 24 kV à 16 kV. Ces résultats avaient déjà été décrits par par Blin-Simiand *et al.* [25]. Par ailleurs, à une énergie spécifique donnée, le gaz plus chaud étant moins dense, une puissance plus grande est nécessaire.

4.3.2 Humidité

La présence d'eau dans l'air a deux effets opposés sur le traitement de COV par plasma non-thermique. D'un côté, l'eau favorise la formation de radicaux OH, un oxydant plus puissant que les atomes d'oxygène, ce qui tend à favoriser l'oxydation des composés organiques et du monoxyde de carbone. D'un autre côté, par son caractère électronégatif, les molécules d'eau favorisent l'attachement électronique et donc l'affaiblissement de la décharge électrique. Nombreuses études indiquent l'existence d'un taux d'humidité optimal pour lequel la conversion de COV est maximale. Assadi *et al.* [13] ont obtenu avec un taux d'humidité de 1,4 % (60 % d'humidité relative) la conversion maximale de 28 ppm (100 mg/m³) d'isovaléraldéhyde dans l'air. Lock *et al.* [102] ont obtenu des coûts énergétiques minimaux pour le traitement de 1000 ppm de méthanol ou de DMS avec des taux d'humidité autour de 0,5–1 % à différentes températures allant de 50 à 130 °C. Costa *et al.* [35] observent aussi un léger maximum pour la décomposition du butyraldéhyde à 0,6 % (25 % d'humidité relative). Même observation pour le benzène de la part de Xu *et al.* [192], mais pour un taux d'humidité de 1,9 % (60 % d'humidité relative).

Si des augmentations de l'efficacité du traitement en présence d'humidité sont reportées aussi pour l'éthanol (1 % d'humidité, [104]) ou le H_2S (2,3 % d'humidité, [69]), certains auteurs reportent une diminution de l'efficacité. C'est le cas pour le toluène (à environ 0,5 % d'humidité, [156]) ou le benzène (0,84 % d'humidité, [109]). Malheureusement, ces études n'utilisent qu'une seule valeur de taux d'humidité pour comparaison avec la performance dans l'air sec. Il n'est pas possible d'en tirer des conclusions plus générales sur l'effet de l'eau sur le traitement.

Cependant, tous les études s'accordent sur deux points : la présence d'humidité diminue sensiblement la concentration d'ozone en sortie et améliore la sélectivité en CO_2 [13, 17, 35, 104, 109]. En effet, comme nous avons vu dans le chapitre 3, le radical OH, favorisé par la présence d'humidité, agit comme un catalyseur de la destruction d'ozone selon :



De plus, le radical OH favorise l'oxydation des produits organiques intermédiaires et du monoxyde de carbone, contribuant à l'augmentation de la sélectivité en CO₂.

4.3.3 Concentration initiale de COV

Le traitement de COV par plasma non-thermique est d'autant plus efficace que leur concentration est élevée. En effet, plus la concentration d'une substance est élevée, plus il est probable qu'elle réagisse avec un radical produit par la décharge. Ainsi, le rendement énergétique (g/kWh) du traitement tend à augmenter avec la concentration initiale. C'est ce qui s'observe expérimentalement [69,112,113,169,192]. En outre, le taux d'abattement de COV pour une SEI fixe décroît avec l'augmentation de la concentration [13,35,50,113,184].

Dans certains travaux, une augmentation linéaire de l'énergie caractéristique avec la concentration est reportée [26, 33, 45, 127]. Cet effet est expliqué par le modèle de Rosocha et Korzekwa [146], selon lequel l'énergie caractéristique serait donnée par :

$$\beta = \frac{1}{G} (C_0 + m) \quad (4.10)$$

où G est l'efficacité de la production de radicaux dans la décharge⁴, C_0 la concentration initiale de COV et m un paramètre avec unités de concentration qui prend en compte le ratio entre la consommation de radicaux par des réactions de terminaison linéaire et par des réactions menant à la destruction du COV à traiter. Plus m est grand, plus de radicaux sont perdus par terminaison linéaire plutôt qu'utilisés pour effectivement traiter le COV. Si $m \gg C_0$, alors la valeur de β est essentiellement constante. Autrement, β varie linéairement avec C_0 . Le modèle de Rosocha et Korzekwa est décrit plus en détail dans l'annexe B.

4.3.4 Paramètres électriques

La façon dont une différence de tension est appliquée aux électrodes d'une DBD ou d'une décharge couronne peut éventuellement impacter la performance du traitement. Les deux choix principaux qui se posent sont :

- dans le cas d'une DBD, quel type de signal de tension appliquer : un signal AC ou un signal pulsé ?
- pour obtenir une puissance donnée, quel couple amplitude de tension-fréquence⁵ choisir ?

Certains travaux ont évalué l'impact de ces choix sur la performance du traitement de COV par plasma non-thermique, mais les résultats divergent.

En ce qui concerne le type de signal utilisé, certains auteurs reportent une plus grande efficacité avec un signal pulsé. C'est le cas de Chiper *et al.* [33], qui montrent qu'une DBD de volume alimentée par des impulsions de tension nanoseconde est nettement plus efficace dans la destruction de 160 ppm de 2-heptanone, avec une énergie caractéristique

4. D'après Rosocha et Korzekwa [146], la valeur de G est de l'ordre de 10, 1 et 1 par 100 eV pour les radicaux O, OH et N, respectivement, dans une décharge dans l'air humide à pression atmosphérique. La valeur de G dépend cependant du champ électrique réduit E/N , en plus des mécanismes chimiques menant à la formation de ces radicaux.

5. Fréquence de répétition des impulsions dans le cas d'un signal pulsé, fréquence des cycles dans le cas d'un signal AC.

de 170 J/L contre 500 J/L lorsque dans les mêmes conditions une alimentation AC est utilisée. La production d'ozone dans l'air en absence de COV est aussi nettement plus élevée avec les impulsions nanoseconde, indiquant une plus grande formation de radicaux O. Cette formation plus importante d'ozone avec des impulsions nanoseconde est d'ailleurs corroborée par d'autres études sur la production d'ozone avec des DBD en configuration de volume [100, 130] ou de surface [188]. Jiang *et al.* [75] obtiennent également dans un réacteur hybride DBDS/lit fixe une meilleure dégradation du benzène avec des impulsions nanoseconde bipolaires qu'avec une alimentation AC, notamment pour des énergies spécifiques supérieures à 200 J/L. Okazaki et Nozaki [130] suggèrent que l'avantage de l'utilisation des DBD alimentées par des impulsions nanoseconde serait une augmentation de l'énergie cinétique des électrons dans la décharge et, en conséquence, une production plus efficace d'espèces réactives. D'un autre côté, Méricam-Bourdet [112] n'a pas observé de différence dans la production d'ozone dans une DBD en utilisant une alimentation pulsée ou une alimentation AC. Il faut remarquer toutefois que cet auteur utilise une configuration de particulière pointe-plan, qui par sa géométrie favorise la concentration du champ électrique.

En ce qui concerne le choix du couple amplitude de tension-fréquence, les résultats sont divergents. Certains auteurs indiquent que, à SEI fixe, des fréquences plus faibles favoriseraient la décomposition des COV par les décharges [3, 156, 167]. D'autres indiquent que, au contraire, des fréquences plus élevées seraient plus intéressantes [65] ou encore que la décomposition ne dépendrait pas de la fréquence ou de l'amplitude de tension, mais seulement de la SEI [68, 112, 156]. Schmidt *et al.* [156] trouvent même que lorsque le toluène est traité dans l'air sec des énergies caractéristiques similaires sont obtenues à 400 Hz et 1 kHz, alors que dans l'air humide l'énergie caractéristique augmente significativement avec l'augmentation de la fréquence. Nous supposons que ces différences sont dues aux conditions d'opération et caractéristiques des réacteurs utilisées dans chaque cas.

4.3.5 Débit

Le débit d'air traité n'influe pas sur les caractéristiques de la décharge [3, 33]. Cependant, le temps de séjour de l'air dans le réacteur où a lieu le traitement change avec le débit et cela pourrait impacter le traitement. En plus du temps de séjour, une variation du débit pourrait impacter les pertes thermiques vers l'extérieur, par la variation des coefficients de transfert par convection, ou encore modifier l'écoulement dans le réacteur, le rendant plus turbulent ou engendrant la formation de vortex, par exemple. L'importance de ces effets dépend des conditions d'opération et de la géométrie du réacteur utilisé. Ainsi, des auteurs reportent des observations différentes. Ruan *et al.* [147] reportent qu'une augmentation du débit entre 4 et 16 m³/h améliore la décomposition de 32 mg/m³ d'ammoniac. D'un autre côté, Magureanu *et al.* [106] montrent que la conversion de 750 ppm de trichloroéthylène est peu impactée par le débit choisi, 0,2 ou 0,51 L/min, mais que celui-ci impacte considérablement la sélectivité en CO₂, qui augmente avec la réduction du débit. Méricam-Bourdet [112], quant à lui, obtient un abattement de toluène identique avec des débits de 75 m³/h ou 103 m³/h, mais légèrement inférieur avec 166 m³/h lorsque l'énergie spécifique est supérieure à 50 J/L. Assadi *et al.* [14] montrent aussi que le coût énergétique pour la conversion de 6 mg/m³ d'isovaléraldéhyde est indépendant du débit, mais que la formation d'ozone augmente avec le débit, l'énergie spécifique étant fixe. Abdelaziz *et al.* [3] montrent encore qu'à énergie spécifique fixe, à 2 L/min la conversion de 20 ppm de naphthalène est améliorée avec par rapport à 0,5 L/min, mais décroît pour un débit de

4 L/min.

4.4 Effets thermiques

Dans la section 4.3.1, nous avons exposé les impacts de la température du gaz dans la performance du traitement de COV par plasma non-thermique. Cependant, une augmentation de la température causée par les décharges peut aussi impacter la performance du traitement.

Comme nous avons vu dans l'exemple de la section 4.2.6, les processus de conversion chimique dans le traitement de COV par plasma non-thermique ne consomment qu'une petite fraction de l'énergie dissipée dans la décharge. Ainsi, l'énergie dissipée dans la décharge peut mener à des augmentations significatives de la température du gaz, de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius, voire plus. En effet, dans l'air sec à 20 °C, la dissipation thermique d'une énergie spécifique de 1 J/L correspond à une augmentation de 0,8 °C de la température du gaz. Si cet effet est pris en compte dès les travaux d'Eliasson [41] pour la modélisation de la production d'ozone dans une DBD, les seules études poussées sur le comportement thermique des décharges à barrière diélectrique dans des configurations utilisées pour le traitement de COV se trouvent dans les travaux de Sadat *et al.* [148–150] ou dans celui de Jidenko *et al.* [76].

Sadat *et al.* [148–150] étudient le comportement thermique de DBD dans une configuration de volume cylindrique, avec des dimensions similaires à celles fréquemment rencontrées dans les études de traitement de COV en laboratoire. Sadat *et al.* [149] utilisent des mesures de la température des électrodes interne et externe couplées à des modèles de transferts thermiques pour étudier la distribution radiale de température du gaz dans la DBD et les pertes thermiques vers l'environnement. Ils estiment ces pertes de l'ordre de 40–50 % lorsque l'air est utilisé comme gaz dans la DBD. Sadat *et al.* [148] étudient le régime transitoire de la température lorsque hélium est utilisé comme gaz et montrent que celui-ci suit un comportement du premier ordre. Enfin, Sadat *et al.* [150] étudient le régime transitoire de la température lorsque l'air est utilisé comme gaz. Ils montrent que lorsque la température de l'électrode externe atteint environ 65 °C, elle subit une brusque augmentation pour se stabiliser autour de 175 °C. Lorsque le réacteur est isolé thermiquement, l'augmentation brusque de la température intervient dès 53 °C et se stabilise autour de 180 °C. Les auteurs suggèrent que ce déplacement de la température d'équilibre pourrait être lié à un changement d'impédance du plasma avec la température, menant à une condition de résonance. Un phénomène similaire est observé par Nguyen et Lee [125], qui reportent une augmentation significative de la puissance dissipée dans le plasma lorsque la température dépasse 40 °C. Ces auteurs suggèrent également qu'une modification de l'impédance du plasma, causée par la réduction de la densité du gaz et/ou l'augmentation de la constante diélectrique du matériau diélectrique, serait associée à ce comportement. L'augmentation de l'énergie dissipée dans le plasma avec la température est en effet observée par plusieurs auteurs [26, 89].

Les travaux de Jidenko *et al.* [76] montrent pour une DBD en configuration de volume plane que la température moyenne du diélectrique augmente linéairement avec la puissance dissipée par le plasma, tout autre paramètre étant fixe. Cette température est indépendante de la quantité d'énergie dissipée par filament ou la distribution des filaments dans le temps ou dans l'espace. Par ailleurs, elle peut être baissée par une augmentation du débit

de gaz ou par l'augmentation des échanges thermiques avec l'extérieur, par exemple avec de la convection forcée. De plus, ces auteurs indiquent que la surface du diélectrique est chauffée par :

- échanges radiatifs, convectifs ou conductifs avec le plasma ;
- neutralisation d'ions, relaxation d'espèces excitées ou réactions exothermiques sur la surface ;
- des pertes diélectriques⁶.

D'un autre côté, cette surface serait refroidie par :

- des échanges thermiques avec le gaz ;
- des échanges thermiques avec l'extérieur et d'autres composantes du réacteur, comme les électrodes externes ou les supports.

Les auteurs indiquent en outre que le principal mécanisme de chauffage du gaz est l'échange convectif avec la surface plus chaude du diélectrique. Le chauffage par des réactions exothermiques, par la relaxation d'espèces excitées ou des collisions élastiques entre électrons et molécules ne contribuerait que dans une moindre mesure.

Une évidence importante du chauffage du gaz par l'énergie dissipée dans le plasma est donnée par Méricam-Bourdet [112]. Cet auteur mesure la température en sortie d'une DBD en configuration de volume pour différents débits (75, 103 et 166 m³/h) et différentes puissances de la décharge allant de 1 à 3 kW. La température est mesurée par un thermocouple 40 cm en aval de la décharge. L'air en entrée étant à température ambiante, des températures supérieures à 100 °C sont atteintes⁷. La figure 4.5 montre des données extraites du travail de Méricam-Bourdet [112]. Nous avons calculé l'énergie spécifique à partir des puissances et des débits donnés. Par ailleurs, nous calculons la température théorique qui serait obtenue en sortie en absence de toute perte thermique, donnée par $T_0 + SEI/\rho c_p$, où T_0 est la température initiale du gaz, ρ sa densité et c_p sa chaleur spécifique à pression constante⁸. Nous pouvons remarquer dans la figure 4.5 que les températures mesurées correspondent bien à la température théorique calculée pour les valeurs d'énergie spécifique inférieures à 60 J/L et les débits plus importants (103 m³/h et 166 m³/h). À l'inverse, pour le débit plus faible (75 m³/h) et les valeurs plus importantes d'énergie spécifique, les pertes thermiques semblent provoquer un écart entre la température théorique et les mesures, intervenant vraisemblablement entre la sortie de la décharge et la position du thermocouple.

Une autre évidence importante est donnée par Blin-Simiand *et al.* [23], qui montrent que la formation d'ozone dans une DBD de volume se comporte différemment selon l'énergie spécifique appliquée. Pour des valeurs en dessous de 85 J/L, la concentration d'ozone en sortie est constante dans le temps et augmente linéairement avec l'énergie spécifique. Au-delà, la concentration d'ozone en sortie décroît progressivement dans le temps avant de se

6. Les pertes diélectriques sont proportionnelles à la fréquence et au carré du champ électrique

7. Il est intéressant de remarquer que des augmentations de température aussi importantes que celles observées par Méricam-Bourdet sont rarement reportées dans la littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique. En effet, Méricam-Bourdet utilise un réacteur à échelle pilote, de taille plus grande que les réacteurs typiquement utilisés pour les essais à petite échelle (débits de l'ordre de 1 L/min). Or, plus un réacteur est petit, plus les pertes thermiques tendent à être relativement importantes et donc la température du gaz tend à rester proche de la température ambiante. Cela est peut-être derrière l'idée reçue de que les plasmas non-thermiques ne provoquent pas un échauffement du gaz. En vérité, comme a déjà été montré précédemment, presque toute l'énergie dissipée dans un plasma non-thermique finit sous forme d'énergie thermique.

8. Pour les calculs, nous avons considéré $T_0 = 22$ °C, $\rho = 1,2$ kg/m³ et $c_p = 1006$ kJ/kgK.

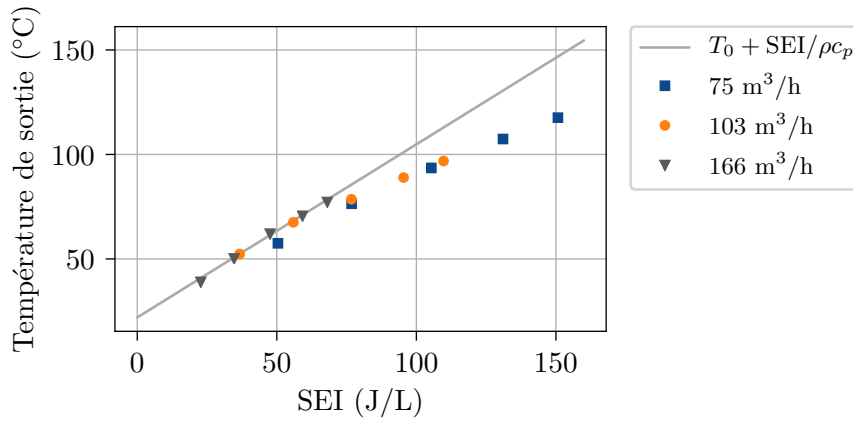


FIGURE 4.5 – Températures mesurées par un thermocouple 40 cm en aval d’une DBD en configuration de volume pour différents débits (75, 103 et 166 m³/h) en fonction de l’énergie spécifique, ainsi que la température théorique qui serait obtenue en sortie en absence de toute perte thermique, donnée par $T_0 + \text{SEI}/\rho c_p$. Valeurs calculées à partir de données de Méricam-Bourdet [112].

stabiliser. Si la valeur maximale atteinte par la concentration d’ozone continue d’augmenter avec l’énergie spécifique, quoique moins vite que pour $\text{SEI} < 85 \text{ J/L}$, la valeur minimale atteint un maximum et chute fortement avec l’augmentation de l’énergie spécifique. Ce comportement est cohérent avec un chauffage progressif du réacteur, la formation d’ozone étant défavorisée par les températures élevées. Les temps caractéristiques pour la stabilisation de la concentration d’ozone sont d’ailleurs du même ordre que ceux observés pour l’augmentation de la température par Sadat *et al.* [150], de l’ordre de 10 min. Ainsi, une étude plus approfondie de la dynamique de la formation d’ozone pourrait donner beaucoup d’informations sur le comportement thermique du réacteur. À ce jour, une telle étude n’a pas encore été réalisée.

4.5 Résultats à plus grande échelle

Quelques efforts ont déjà été réalisés pour aller de l’échelle du laboratoire à des échelles plus importantes. Pour donner une idée de ce qui représente l’augmentation d’échelle à réaliser, un débit de 10 m³/h est 167 fois supérieur à un débit de 1 L/min, typiquement utilisé dans les essais en laboratoire. Or, un débit d’effluent à traiter dans un contexte industriel peut facilement atteindre 10 000 m³/h. Dans cette section, nous nous intéressons aux études réalisés avec des débits de plus de 10 m³/h.

Andersen *et al.* [10,11] ont utilisé une décharge couronne pour traiter un débit de 135 m³/h contenant des COV. L’effluent, issu d’un abattoir, contenait des concentrations de COV de l’ordre de la partie par milliard, allant de 0,39 ppb (3-méthylindole) à 563 ppb (acide acétique). La concentration d’ammoniac dans l’effluent était cependant plus élevée, de l’ordre de 15 ppm. Le 3-méthylindole a eu la meilleure conversion, supérieure à 90 %, alors que les autres composées ont eu des conversions entre −10 % et 60 %⁹. En particulier, de l’étha-

9. Il faut remarquer que les écart-types indiqués pour les mesures de concentration varient de 10 à 50 % de la valeur mesurée. De même, certainement en conséquence, les écart-types pour les taux d’abattement obtenus peuvent aller jusqu’à 100 % de la valeur mesurée, rendant difficile l’interprétation des résultats.

nol, de la 2,3-butanedione et du trisulphure de diméthyle ont été formés dans le réacteur dans certaines conditions. L'énergie spécifique utilisée était relativement faible, allant de 0 à 7,2 J/L. Un essai avec un débit d'air de 45 m³/h contenant alternativement 130 ppb de DMS, méthanthiol ou H₂S a permis d'obtenir de taux d'abattements supérieurs à 50 % avec 10 J/L. Les auteurs ont aussi remarqué qu'une polarité négative donnait des meilleurs résultats qu'une polarité positive, tout en produisant cinq fois plus d'ozone.

D'après Mizuno [116] une décharge couronne a été utilisée pour le traitement d'odeurs d'une usine dédiée à la production de caoutchouc à partir de 2002. La source électrique utilisée produit des impulsions de tension de jusqu'à 50 kV d'amplitude, avec des temps de montée de 50 ns, largeur de 500 ns et délivrant une énergie de 0,6 J par impulsion sous une fréquence de répétition qui peut aller jusqu'à 1000 Hz. Cela correspond à une puissance de 600 W. Le réacteur, constitué de 3 tubes de 8,5 cm de diamètre interne et 1 m de longueur en parallèle, était capable de traiter 42 000 m³/h. L'auteur ne donne pas d'information sur l'efficacité du traitement ou le type de COV traité.

Almarcha *et al.* [9] utilisent un réacteur plasma non-thermique pour le traitement de 100 m³/h d'air issu d'un procédé d'atomisation de lixiviat sur un site de stockage de déchets. Malheureusement, les auteurs ne donnent pas de détails quant aux caractéristiques du réacteur utilisé. Ils indiquent néanmoins que, suite à la condensation sur les électrodes, des arcs électriques se produisaient, endommageant les électrodes. Suite à cela, les auteurs utilisent une méthode indirecte de traitement, comme celle montrée dans la figure 1.1b. Un catalyseur à base de MnO₂ est placé en aval du réacteur plasma. Les auteurs suggèrent que l'efficacité du traitement est plus grande lorsque celui-ci est maintenu à 150 °C au lieu de 50 °C. Les composés soufrés auraient les taux d'abattement plus élevés (> 95 %). Les auteurs concluent enfin que la technique utilisée, dans les conditions appliquées, n'est pas capable de traiter efficacement (> 95 % d'abattement) des effluents très chargés (> 20 000 uo_E/m³). Hélas, comme les conditions appliquées ne sont pas décrites en détail, nous ne pouvons pas en tirer beaucoup de renseignements.

Assadi *et al.* [14] ont utilisé un réacteur à échelle pilote basé sur des DBD en configuration de surface pour traiter des débits de 250 Nm³/h et 500 Nm³/h (temps de séjour correspondants de 0,6 et 0,3 s respectivement) contenant des traces d'isovaléraldéhyde. L'énergie spécifique maximale atteinte avec le pilote était égale à 6 J/L à 250 Nm³/h, ce qui correspond à une puissance de 420 W. Ils ont montré que la capacité de destruction d'isovaléraldéhyde, c'est-à-dire la masse d'isovaléraldéhyde détruite par unité de temps, divisée par la surface du réacteur¹⁰ suit la même loi en fonction de l'énergie spécifique à échelle pilote et à échelle laboratoire, le débit massique de polluant et le temps de séjour étant les mêmes à chaque fois. Méricam-Bourdet [112] a aussi comparé les performances d'un réacteur pilote (73 Nm³/h à 166 Nm³/h) à celles d'un réacteur de laboratoire (2 L/min). La puissance du réacteur pilote pouvait monter jusqu'à 3,5 kW. Cet auteur indique suite aux résultats obtenus que l'énergie spécifique est le principal paramètre du traitement, indépendamment de l'échelle. Des taux de conversion de 17 % et 23 % sont obtenus pour l'acétone à 100 J/L avec le pilote et le réacteur de laboratoire, respectivement. Méricam-Bourdet remarque cependant que, avec le pilote, le plasma non-thermique a un important effet de chauffage du gaz (jusqu'à 100 °C)¹¹.

Dans [10], Andersen analyse par ailleurs les difficultés associées à la quantification des COV dans un effluent contenant de l'humidité et de l'ozone, et en particulier le rôle de ce dernier dans la dégradation de supports adsorbants et des COV qui y sont adsorbés.

10. La surface du réacteur est directement liée à l'extension du plasma dans ce cas.

11. Cela se doit sans doute aux plus faibles échanges thermiques associées à un réacteur à plus grande

Holub *et al.* [64] utilisent un catalyseur à base d'un mélange d'oxydes de cuivre et manganèse pour améliorer le traitement par plasma non-thermique d'odeurs issus d'une station de traitement d'eau, avec le catalyseur maintenu à 107 °C. Le traitement par le couplage plasma-catalyseur résulte dans une réduction de l'odeur de 72 % (de 82 000 uo_E/m³ à 24 800 uo_E/m³, pour une puissance du plasma d'environ 500 W. Le plasma est utilisé en injection indirecte, avec environ 15 Nm³/h d'air propre passant par le plasma et étant injecté dans 145 Nm³/h d'air à traiter et passant ensuite par le catalyseur. Les auteurs reportent que le traitement par le couplage plasma-catalyse est particulièrement efficace pour dégrader les composés soufrés (DMS, COS, DMDS) à fort impact odorant.

L'utilisation de plasma non-thermique à échelle industrielle est aujourd'hui commercialisée essentiellement sur la méthode indirecte, par exemple par les sociétés Aerox [1] ou Uniqair [176]. Aerox propose un module d'injection qui permet de traiter jusqu'à 80 000 m³/h d'effluent, avec la possibilité d'utilisation de plusieurs modules en parallèle. Le changement des modules plasma après 8000 heures d'utilisation est proposé par l'entreprise. Uniqair commercialise un produit similaire. D'après des informations de l'entreprise, le procédé pourrait traiter un débit de 17 000 m³/h issu de la fabrication de nourriture pour animaux [177]. Avec une puissance de 6 à 9 kW, le procédé réduirait l'odeur de 20 000 uo_E/m³¹² à 2000 uo_E/m³. Ce niveau de puissance représente une énergie spécifique de 1,3–1,9 J/L. Cependant, cette méthode indirecte n'est adaptée que pour le traitement de faibles concentrations de COV, inférieures à 5 ppm, avec des énergies spécifiques de l'ordre de quelques J/L [2]. L'entreprise Airphaser [2] commercialise des modules basés sur des décharges à barrière diélectrique AC qui peuvent être utilisés non seulement selon la méthode indirecte, mais aussi selon la méthode directe, où l'air est traité dans le réacteur plasma. Dans ce cas, les modules proposés par Airphaser permettent d'appliquer d'énergies spécifiques de 2 à 50 J/L.

4.6 Couplage plasma-catalyse

De nombreuses études ont constaté que l'utilisation d'un catalyseur lors du traitement de COV par plasma non-thermique apporte un gain en efficacité significatif, améliorant les taux de conversion, les sélectivités en CO₂ et les bilans de carbone. Les performances obtenues avec le couplage plasma-catalyse sont généralement supérieures à celles obtenues avec chacune des techniques séparément (traitement par plasma non-thermique ou oxydation catalytique), indiquant un effet de synergie. En plus de ça, l'utilisation d'un catalyseur permet d'éliminer l'ozone résiduel produit par les décharges et d'oxyder le CO, limitant l'émission de ces gaz toxiques. Ainsi, aujourd'hui, le couplage entre plasma et catalyse s'avère l'alternative la plus prometteuse pour le développement du traitement de COV par plasma non-thermique.

Deux configurations sont utilisées lors du couplage plasma-catalyse : avec le catalyseur placé dans la zone de la décharge (IPC, *In-situ plasma catalysis*.) ou en post-décharge (PPC, *Post-plasma catalysis*.). Dans la configurations IPC, électrons, ions, radicaux, photons ou espèces stables produits dans la décharge peuvent participer aux réactions ayant lieu sur la surface du catalyseur. Au contraire, dans la configuration PPC, seulement les espèces à plus longue durée de vie atteignent le catalyseur et participent aux réactions sur

échelle.

12. Les concentrations de COV dans l'effluent à traiter sont de l'ordre de la partie par million à la partie par milliard.

sa surface. C'est le cas par exemple de l'ozone. En revanche, des radicaux produits par la décharge tels que le O et OH, intervenant dans l'oxydation des COV en phase gazeuse et dont la durée de vie est inférieure à 100 μ s [87], n'agissent pas directement dans les mécanismes chimiques de surface. Il s'agit là d'un avantage de la configuration IPC, car plus d'espèces peuvent participer aux réactions de surface. Cependant, dans la configuration IPC, la présence du catalyseur peut modifier le comportement de la décharge. Dans l'autre sens, le plasma peut aussi modifier des caractéristiques de la surface du catalyseur [171]. Des revues de la littérature indiquent que la meilleure configuration, IPC ou PPC, dépend des conditions particulières de chaque étude expérimentale réalisée [87, 187].

En général, les catalyseurs utilisés dans le couplage plasma-catalyse sont les mêmes que ceux utilisés pour l'oxydation catalytique. Les catégories de catalyseur les plus utilisées sont les métaux nobles et les oxydes métalliques. Les métaux nobles, notamment le platine, sont des catalyseurs plus actifs que les oxydes métalliques pour l'oxydation de COV, mais leur coût excessif et la désactivation par la vapeur d'eau, le chlore ou le soufre constituent des inconvénients majeurs. Dans l'oxydation catalytique, trois catégories de mécanismes d'oxydation des COV sur la surface du catalyseur sont en général proposés [82] :

- Mécanismes de Mars-van Krevelen (MVK) : ce mécanisme s'applique surtout aux oxydes métalliques. Le COV est oxydé par un atome d'oxygène de la structure cristalline du catalyseur, l'atome métallique étant réduit. L'oxygène moléculaire de l'air ré-oxyde alors l'atome métallique, le ramenant à l'état initial.
- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (LH) : la réaction d'oxydation a lieu entre une molécule d'oxygène et une molécule de COV, les deux étant adsorbées sur la surface du catalyseur.
- Mécanisme de Eley-Rideal (ER) : la réaction d'oxydation a lieu entre une molécule d'oxygène adsorbée et une molécule de COV en phase gazeuse.

Dans le couplage plasma-catalyse, ces trois mécanismes peuvent exister, mais les hypothèses d'équilibre thermodynamique qui sont généralement adoptées pour l'obtention d'expressions de vitesses de réaction ne sont pas forcément valables [124]. De plus, des espèces autres que l'oxygène moléculaire peuvent participer aux réactions. Ainsi, le couplage plasma-catalyse permet une activité catalytique à des températures bien inférieures à celles typiquement nécessaires dans le cadre de l'oxydation catalytique classique ($> 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [187].

En particulier, l'ozone joue un rôle fondamental dans le couplage plasma-catalyse. La formation de l'ozone dans les décharges consomme de l'oxygène atomique qui aurait pu être utilisé pour l'oxydation de composés organiques volatils. L'ozone est une espèce relativement stable et ne réagit significativement qu'avec les composés organiques contenant des liaisons insaturées, comme nous avons vu dans le chapitre 3. Ainsi, la formation d'ozone représente souvent une perte d'efficacité pour le traitement. De plus l'ozone est un gaz toxique dont les émissions doivent être limitées. Or, l'ozone se décompose sur la surface des catalyseurs avec pour produits un atome d'oxygène lié à la surface et une molécule d'O₂. Cet atome d'oxygène peut participer à la décomposition d'une molécule supplémentaire d'ozone, ou initier l'oxydation d'un COV par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [187]. Le catalyseur a donc un double rôle : détruire l'ozone résiduel et augmenter l'efficacité du traitement.

L'utilisation d'un catalyseur apporte quelques inconvénients. Premièrement, le catalyseur est souvent utilisé sous forme de poudre ou granulats dans le but de maximiser sa surface spécifique. Cela apporte une perte de charge significative, notamment lorsque des

débites importants sont traités, ce qui peut rendre difficile la montée en échelle du procédé. Deuxièmement, une bonne partie des produits d'oxydation (tels que acides formique et acétique, phénols, formates) peut rester sur la surface du catalyseur, contribuant à une désactivation progressive de celui-ci, notamment lorsque les températures sont relativement faibles [187,196]. Cet inconvénient peut être contourné par une régénération du catalyseur, soit par voie thermique, soit par l'utilisation du plasma non-thermique lui-même. En effet, lorsque celui-ci est généré dans l'air non pollué ou dans l'oxygène, il permettra d'achever l'oxydation des espèces adsorbées sur le catalyseur. Cette possibilité de régénération par plasma non-thermique a déjà été montré par nombreuses études [20,89,109,151,168].

4.7 Couplage avec d'autres procédés

Comme mentionné dans le chapitre 1, une des pistes étudiées pour améliorer l'efficacité de procédés de traitement de COV existants est le couplage entre différents procédés. Certains auteurs investiguent aussi le couplage des plasmas non-thermiques avec d'autres procédés, parmi lesquels l'adsorption, la photocatalyse et l'oxydation thermique ou biologique.

4.7.1 Plasma non-thermique et adsorption

L'utilisation d'un matériau adsorbant partiellement régénéré périodiquement permet d'augmenter la concentration des polluants à traiter (jusqu'à 10–30 fois la concentration d'entrée) [199]. La concentration plus élevée augmente l'efficacité énergétique du traitement, comme nous l'avons vu dans la section 4.3.3, et la régénération périodique évite le besoin d'échanger l'adsorbant. Ce couplage peut être réalisé non seulement lors du traitement par plasma, mais avec toute technique dont l'efficacité énergétique augmente avec la concentration de polluant à traiter (oxydation thermique, oxydation biologique, condensation, oxydation photo-catalytique). Dans le cadre du traitement de COV par plasma non-thermique, une opération cyclique adsorption-régénération par plasma a été proposée par plusieurs auteurs [87,168]. L'adsorbant utilisé est souvent un catalyseur tel que décrit dans la section 4.6, mais peut être aussi un matériau adsorbant sans propriétés catalytiques particulières, tel que les zéolites ou les charbons actifs. Cependant, le traitement de fortes concentrations de COV implique l'utilisation d'énergies spécifiques élevées, ce qui peut entraîner la formation de NO_x dans les décharges. L'utilisation de cycles adsorption-régénération semble néanmoins adaptée au traitement de faibles concentrations de COV.

4.7.2 Plasma non-thermique et photocatalyse

Le couplage entre plasma et photocatalyse est un cas particulier du couplage entre plasma et catalyse où le catalyseur est un semi-conducteur activé par des rayons UV. La plupart de ces photocatalyseurs sont des oxydes ou sulfures métalliques, tels que le TiO_2 , le WO_3 , le ZnO ou le CdS [199]. Le TiO_2 reste néanmoins le catalyseur le plus utilisé dans les travaux sur le couplage plasma-photocatalyse [13, 20, 51, 55, 65, 191]. Lorsque le TiO_2 est excité par un photon d'énergie supérieure à 3,2 eV, un pair électron-trou est créé, avec un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Cela permettra la formation d'espèces actives O_2^- et OH à partir de molécules d'eau et oxygènes adsorbées sur la surface. Ce sont ces espèces qui participeront à la dégradation des COV [28]. De plus, l'ozone peut aussi être décomposé par le TiO_2 activé [171]. Il faut remarquer, cependant,

que si le plasma non-thermique produit par une DBD émet des rayons UV, le flux n'est que de l'ordre de quelques $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, étant ainsi insuffisant pour une activation efficace du photocatalyseur à lui seul. À titre de comparaison, le flux émis par une lampe UV est de l'ordre de quelques mW/cm^2 [87, 171].

4.7.3 Plasma non-thermique et oxydation thermique

Comme nous avons vu dans la section 4.3.1, plusieurs études ont montré que l'augmentation de la température de l'air à traiter améliore l'efficacité du traitement de COV par plasma non-thermique, augmentant les taux de conversion et la sélectivité en CO_2 . Ainsi, nous pouvons envisager cet effet comme un couplage entre le traitement par plasma non-thermique et l'oxydation thermique. Le plasma non-thermique permettrait, tel le catalyseur dans l'oxydation catalytique, un abaissement de la température nécessaire à l'oxydation thermique des COV. L'étude d'Aubry et Cormier [17], déjà mentionné dans la section 4.3.1, montre qu'à 800 K, sans utilisation du plasma non-thermique, aucune décomposition des 1100 ppm de propane présents en entrée n'a lieu. Avec 90 J/L de densité d'énergie du plasma, une conversion de plus de 95 % est obtenue à 800 K. La puissance totale (thermique + électrique) nécessaire à un taux d'abattement de 100 % passe de 12,6 W à 300 K à 5,5 W à 600 K et 5,2 W à 800 K. Si les études concernant l'effet de la température ont surtout été réalisés à l'échelle du laboratoire, ce couplage a un grand potentiel d'utilisation à échelle industrielle car il pourrait profiter de sources de chaleur fatale disponibles. En revanche, il faut remarquer que les températures plus élevées imposent des contraintes supplémentaires au design du procédé, notamment en termes de choix de matériaux.

4.7.4 Plasma non-thermique et biofiltre

Schiavon *et al.* [153] remarquent que des sous-produits formés dans la dégradation des COV par plasma non-thermique ont des polarités plus importantes que les composés d'origine, suite à l'addition de groupes fonctionnels carbonilés, comme nous avons vu dans le chapitre 3. Ces sous-produits ont donc une solubilité plus élevée que les composés d'origine. Cet effet favoriserait un traitement des sous-produits par un biofiltre placé en aval du traitement par plasma. Peu d'études ont cependant analysé des possibles synergies entre traitement par plasma non-thermique et biofiltre. Wei *et al.* [185] ont montré que, lors du traitement du DMS, le traitement par plasma non-thermique en amont du biofiltre a légèrement amélioré la performance de ce dernier. Schiavon *et al.* [154] ont quant à eux traité un mélange d'aromatiques par un biofiltre, en amont duquel un réacteur plasma a été activé pour contrôler la concentration de polluants en entrée du biofiltre, la maintenant le plus constante possible. Ils indiquent que le réacteur plasma est efficace dans cette tâche, donnant de la flexibilité au procédé, mais que le monoxyde de carbone produit par le plasma serait nocif aux cultures bactériennes.

4.8 Révision statistique

Un grand nombre d'études a évalué la performance du traitement de COV par plasma non-thermique. En général, ces études consistent à faire varier quelques paramètres opératoires avec un réacteur particulier. Néanmoins, la comparaison des résultats obtenus par plusieurs études se heurte à une difficulté majeure : plus d'un paramètre variant entre une

étude et l'autre, nous ne pouvons pas être certains de l'influence de chacun de ces paramètres. Quelques aspects qualitatifs ont émergé des nombreuses études réalisées, comme par exemple que l'efficacité énergétique augmente avec la concentration initiale ou que l'utilisation d'un catalyseur améliore les performances du traitement. Certains auteurs ont essayé de compiler et comparer des données expérimentales issues de différents travaux, comme Petitpas *et al.* [136] (sur le reformage assisté par plasma), Ye *et al.* [196] (sur le traitement du toluène par PPC avec des catalyseurs à base de MnO_x) et Snoeckx et Bogaerts [161] (sur la conversion du CO_2). Mais, à notre connaissance, aucune étude n'a cherché à exploiter systématiquement la richesse de données expérimentales produites afin d'établir des modèles prédictifs. C'est ce que nous essayons de faire ici.

Pour cela, nous avons analysé 61 travaux s'étalant de 2002 à 2018 et listés dans le tableau 4.1. Nous en avons extrait des séries de mesures expérimentales de la concentration de COV en sortie en fonction de l'énergie spécifique. Pour chaque série, nous avons enregistré les paramètres du réacteur, les conditions en entrée et le COV traité. Il faut remarquer cependant que les données obtenus pour ce recueil ne couvrent pas exhaustivement toute la littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique. Cela aurait été impossible dans la limite du temps disponible, face à l'extension de la littérature plasma¹³. Ainsi, les statistiques présentées ici sont éventuellement biaisées par les objectifs de la révision bibliographique présentée dans ce chapitre, d'où sont issues une bonne partie des études analysées dans ce recueil¹⁴.

4.8.1 Réacteurs et paramètres utilisés

La figure 4.6 montre la distribution des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) retenus par ce recueil. Nous pouvons voir que les COV les plus représentés sont les aromatiques. La figure 4.7 montre le détail de la distribution des points de mesure par composé organique volatil. Nous pouvons voir que le toluène est largement le composé le plus représenté, suivi par le benzène et le formaldéhyde. Nous pouvons encore voir dans la figure 4.6 que la plupart des points de mesure concernent un traitement par plasma non-thermique seul, sans catalyseur, mais un bon nombre de points avec couplage plasma-catalyse est aussi retenu. Enfin, la grande majorité des points concerne des réacteurs DBD en configuration de volume, avec certains points pour des DBD en configuration de surface et des réacteurs basés sur décharges couronne¹⁵.

La figure 4.8 montre la distribution des points de mesure en fonction de paramètres opérationnels du traitement et du réacteur utilisé : volume du réacteur, débit d'entrée, temps de passage et puissance maximale du réacteur¹⁶. Nous pouvons voir que la plupart des réacteurs sont de petite échelle, de volume inférieur à 1 L et avec des débits inférieurs à $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Les réacteurs couronne et DBDS semblent permettre l'utilisation de volumes

13. Ce travail de recueil a été long et fastidieux. La récupération des données a été faite manuellement à l'aide du logiciel WebAppDigitizer [145]. Souvent, beaucoup de temps a été perdu dans des conversions d'unités utilisées par différentes auteurs, ou dans la recherche d'informations, parfois inexistantes, sur les paramètres utilisés par chaque étude.

14. Cela pourrait expliquer, par exemple, une probable sous-représentation des études basées sur des décharges couronne.

15. Un petit nombre de réacteurs dans la catégorie « Autres » concernent un réacteur hybride DBD de volume/DBD de surface utilisés par le groupe de l'Université de Dalian [65, 74] et un réacteur à décharge déclenchée par rayonnement UV utilisé par Faider *et al.* [45].

16. Cette puissance est obtenue à partir de la plus grande SEI mesurée et du débit d'entrée.

Tableau 4.1 – Références utilisées lors de la révision statistique.

Auteurs	Année	Réf.	Auteurs	Année	Réf.
Abdelaziz <i>et al.</i>	2012	[3]	Lock <i>et al.</i>	2006	[102]
Assadi <i>et al.</i>	2014	[13]	Lovascio <i>et al.</i>	2015	[104]
Assadi <i>et al.</i>	2016	[14]	Magureanu <i>et al.</i>	2007	[106]
Aubry et Cormier	2009	[17]	Merica-Bourdet	2012	[112]
Blin-Simiand <i>et al.</i>	2007	[24]	Mok et Nam	2002	[117]
Blin-Simiand <i>et al.</i>	2009	[25]	Norsic <i>et al.</i>	2016	[127]
Blin-Simiand <i>et al.</i>	2016	[26]	Ogasawara <i>et al.</i>	2015	[128]
Chang et Lin	2005	[31]	Ogata <i>et al.</i>	2010	[129]
Chiper <i>et al.</i>	2010	[33]	Prantsidou et Whitehead	2015	[141]
Costa <i>et al.</i>	2017	[35]	Ragazzi <i>et al.</i>	2014	[144]
Dou <i>et al.</i>	2008	[39]	Saoud <i>et al.</i>	2017	[151]
Faider <i>et al.</i>	2013	[45]	Schiorlin <i>et al.</i>	2009	[155]
Gandhi <i>et al.</i>	2013	[50]	Schmidt <i>et al.</i>	2015	[156]
Gandhi <i>et al.</i>	2013	[49]	Sivachandiran <i>et al.</i>	2012	[160]
Guaitella	2010	[55]	Subrahmanyam <i>et al.</i>	2006	[166]
Guo <i>et al.</i>	2018	[57]	Subrahmanyam et Renken	2006	[167]
Harling <i>et al.</i>	2008	[59]	Takaki <i>et al.</i>	2015	[169]
Hu <i>et al.</i>	2016	[65]	Vandenbroucke <i>et al.</i>	2014	[179]
Jarrige et Vervisch	2007	[69]	Wang <i>et al.</i>	2017	[184]
Jarrige	2008	[68]	Wu <i>et al.</i>	2013	[189]
Jiang <i>et al.</i>	2013	[72]	Wu <i>et al.</i>	2017	[190]
Jiang <i>et al.</i>	2016	[75]	Wu <i>et al.</i>	2018	[191]
Jiang <i>et al.</i>	2016	[74]	Xu <i>et al.</i>	2014	[192]
Jin <i>et al.</i>	2016	[77]	Xu <i>et al.</i>	2017	[193]
Jo <i>et al.</i>	2013	[78]	Yao <i>et al.</i>	2016	[195]
Karatum et Deshusses	2016	[83]	Zadeh	2012	[197]
Karuppiah <i>et al.</i>	2010	[84]	Zheng <i>et al.</i>	2014	[201]
Kim <i>et al.</i>	2003	[85]	Zhu <i>et al.</i>	2015	[202]
Kim <i>et al.</i>	2006	[86]	Zhu <i>et al.</i>	2015	[203]
Koeta	2015	[88]	Zhu <i>et al.</i>	2017	[205]
Liu <i>et al.</i>	2011	[101]			

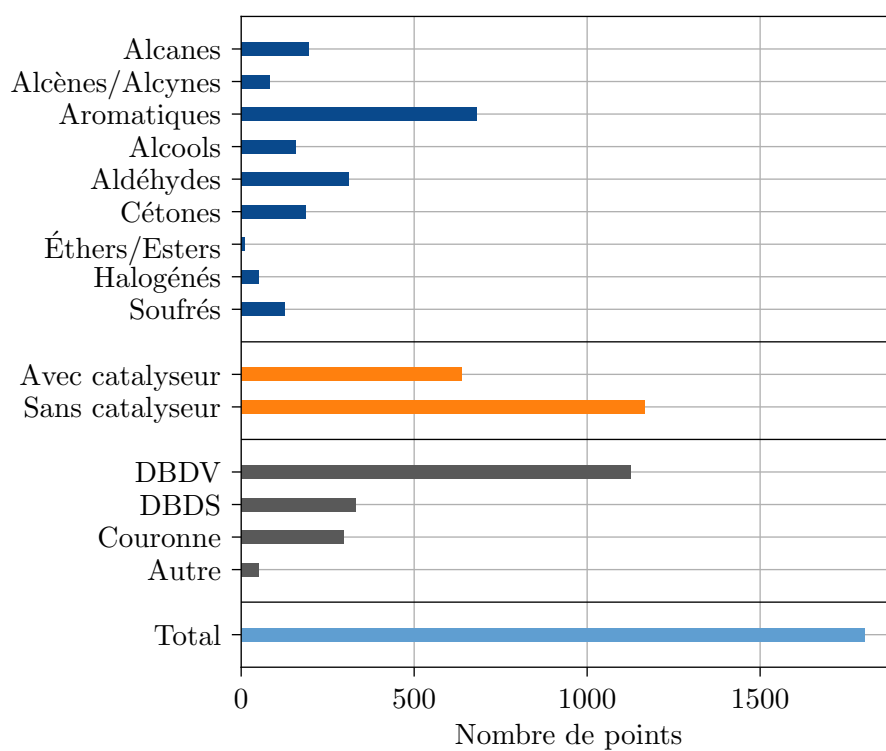


FIGURE 4.6 – Distribution des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte dans ce recueil par type de polluant, présence de catalyseur et type de réacteur.

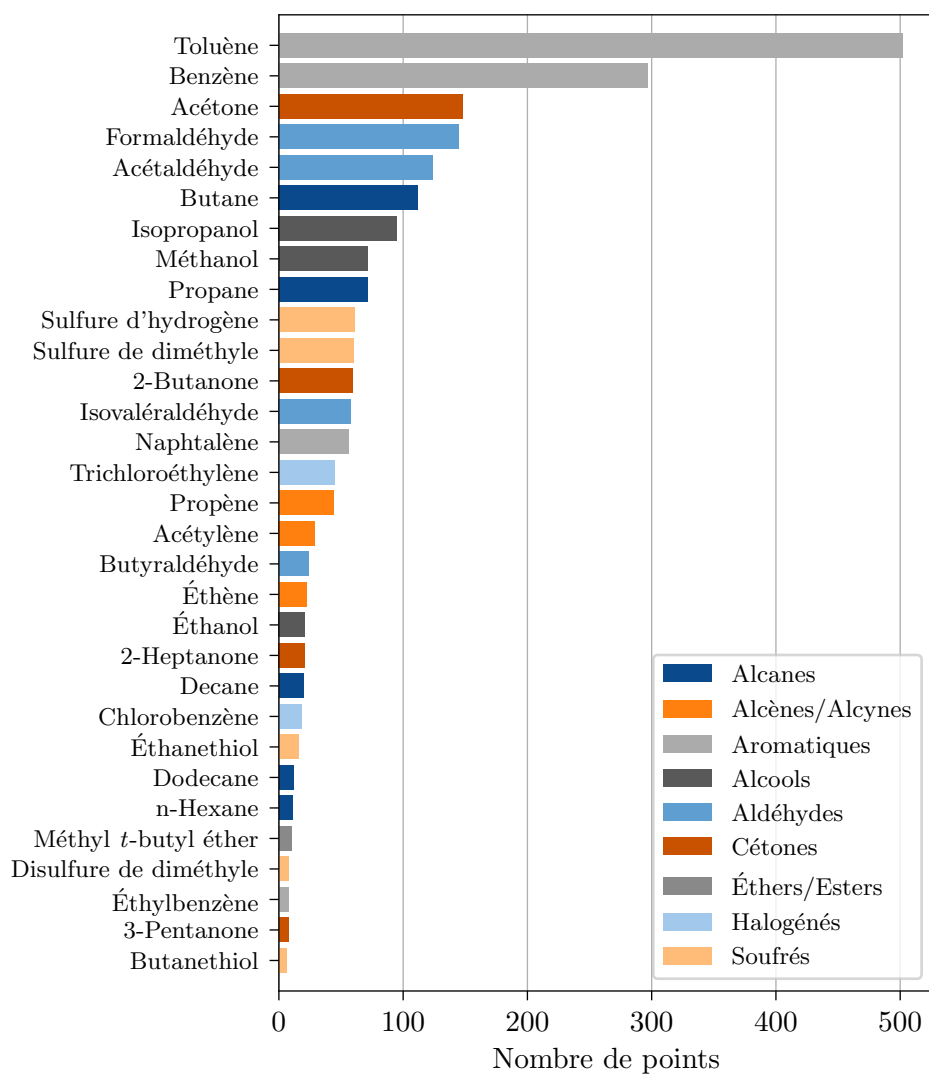


FIGURE 4.7 – Distribution des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte dans ce recueil par composé organique volatil.

plus élevés, avec des temps de passage plus élevés, en conséquence. Enfin, la plupart des réacteurs ont des puissances entre 1 et 100 W.

4.8.2 Rendement énergétique

Le principal paramètre permettant le dimensionnement d'un traitement par plasma non-thermique est son rendement énergétique. À partir du débit d'air à traiter, de la concentration de COV en entrée et de la concentration de COV souhaitée en sortie, le concepteur est capable de déterminer la puissance électrique nécessaire à l'opération. De plus, le rendement énergétique peut servir comme un critère de comparaison de l'impact de différents paramètres du traitement. La figure 4.9 montre le rendement énergétique des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte en fonction de paramètres opérationnels du traitement, ainsi que de propriétés du composé traité, à savoir :

- Débit ;
- Volume du réacteur ;
- Temps de passage dans le réacteur ;
- Énergie spécifique (SEI) ;
- Température de l'air en entrée ;
- Humidité de l'air en entrée ;
- Concentration initiale du composé traité ;
- Masse molaire du composé traité ;
- Constante de vitesse de réaction k_{OH} ¹⁷ ;
- Point d'ébullition du composé traité.

Nous utilisons une opacité de 10 % sur les points de la figure, ce qui permet de mettre en évidence la superposition de jusqu'à 10 points. Nous pouvons constater dans la figure 4.9 que le rendement énergétique se trouve généralement entre 1 et 100 g/kWh. En revanche, nous ne pouvons en déduire visuellement que quelques tendances :

- une légère augmentation du rendement avec le temps de passage ;
- une réduction du rendement avec l'augmentation de l'énergie spécifique ;

Les valeurs dans la figure 4.9 ne tiennent pas compte de l'énergie thermique dépensée pour le chauffage du gaz lorsque celui-ci est introduit dans le réacteur à des températures supérieures à la température ambiante. La figure 4.10 montre les rendements énergétiques en prenant en compte l'énergie spécifique totale, calculée selon :

$$SEI_{totale} = SEI_{plasma} + \rho c_p \Delta T \quad (4.11)$$

où ΔT est la variation de température appliquée à partir d'une température initiale supposée égale à 298 K. Nous voyons que le rendement énergétique tend à diminuer lorsque la température est augmentée.

En effet, il est difficile d'observer des tendances particulières dans les figures 4.9 et 4.10 car les rendements énergétiques correspondent à des mesures réalisées avec différents types de polluants et de réacteurs, sous différentes conditions. Nous pouvons voir dans la figure 4.11 les boîtes à moustache correspondant aux efficacités énergétiques des points de mesure séparées par différentes catégories : type de polluant, présence de catalyseur, type de

17. Pour la réaction $COV + OH \longrightarrow$ Produits.

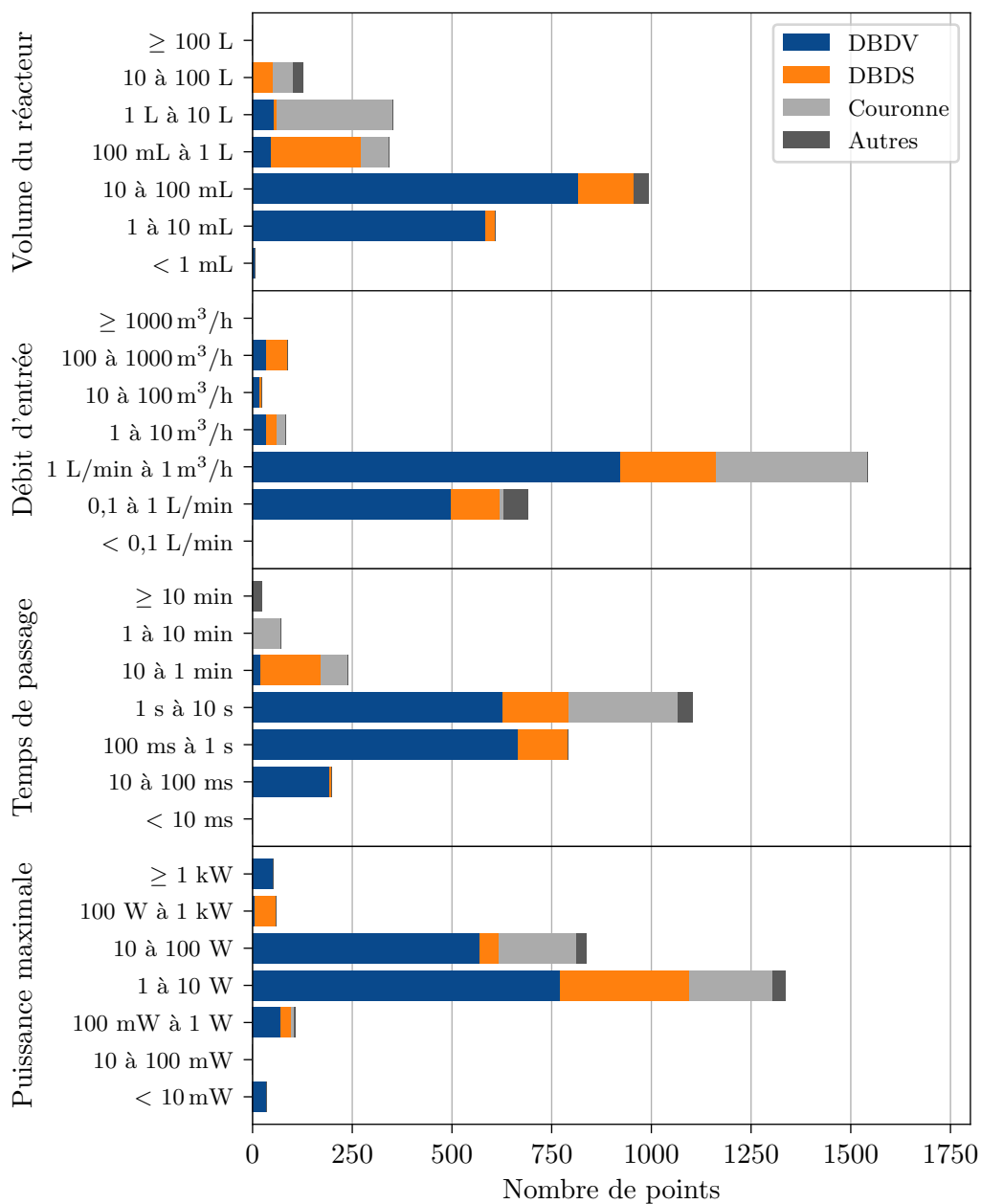


FIGURE 4.8 – Distribution des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte en fonction de paramètres opérationnels du traitement et du réacteur utilisé.

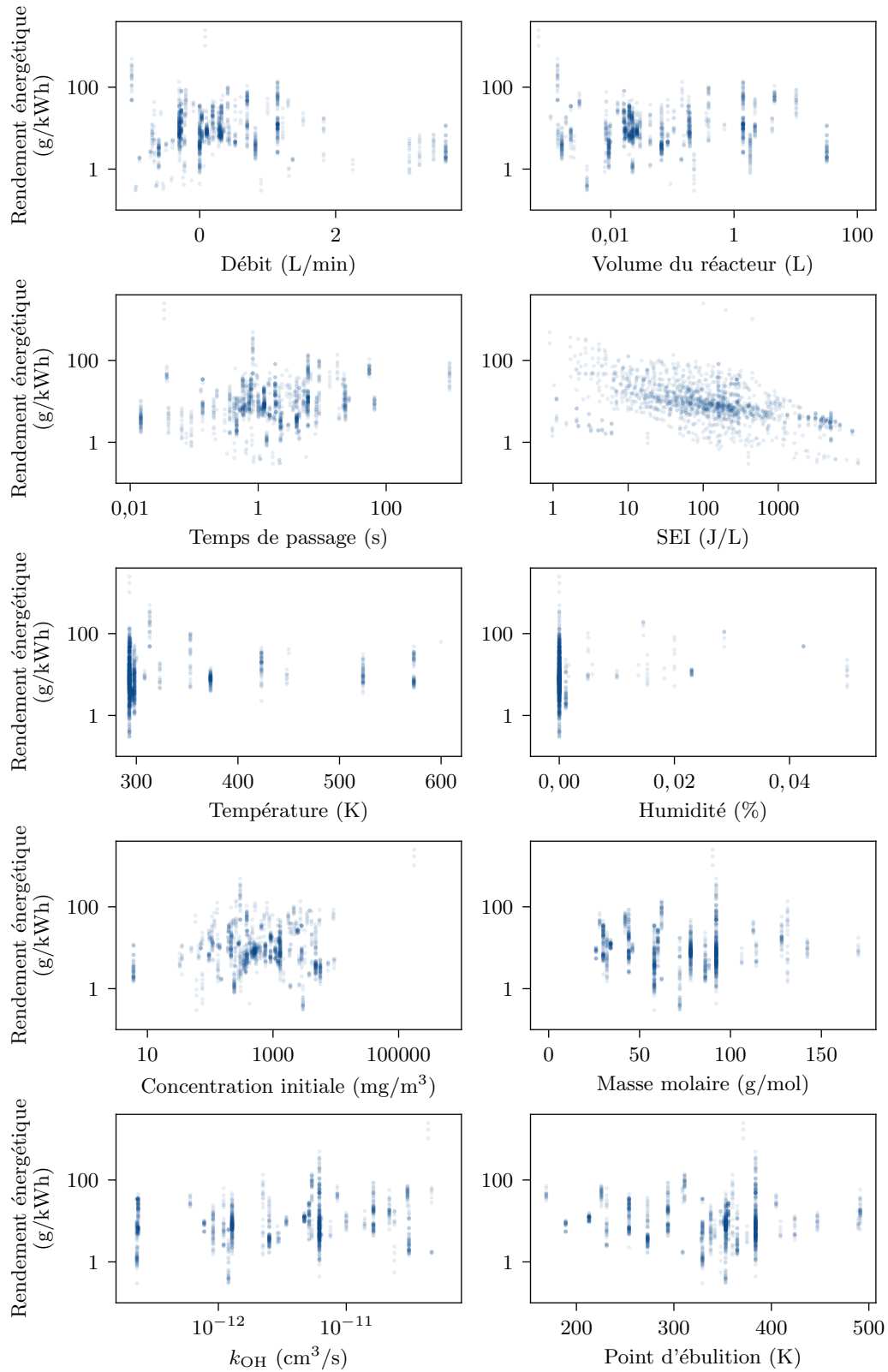


FIGURE 4.9 – Rendement énergétique des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte en fonction de différents paramètres opérationnels du traitement et du réacteur utilisé et de propriétés du composé traité. Nous utilisons une opacité de 10 % pour mettre en évidence la superposition de plusieurs (jusqu'à 10) points. Autrement dit, les zones les plus foncées correspondent à une superposition de plusieurs points de mesure.

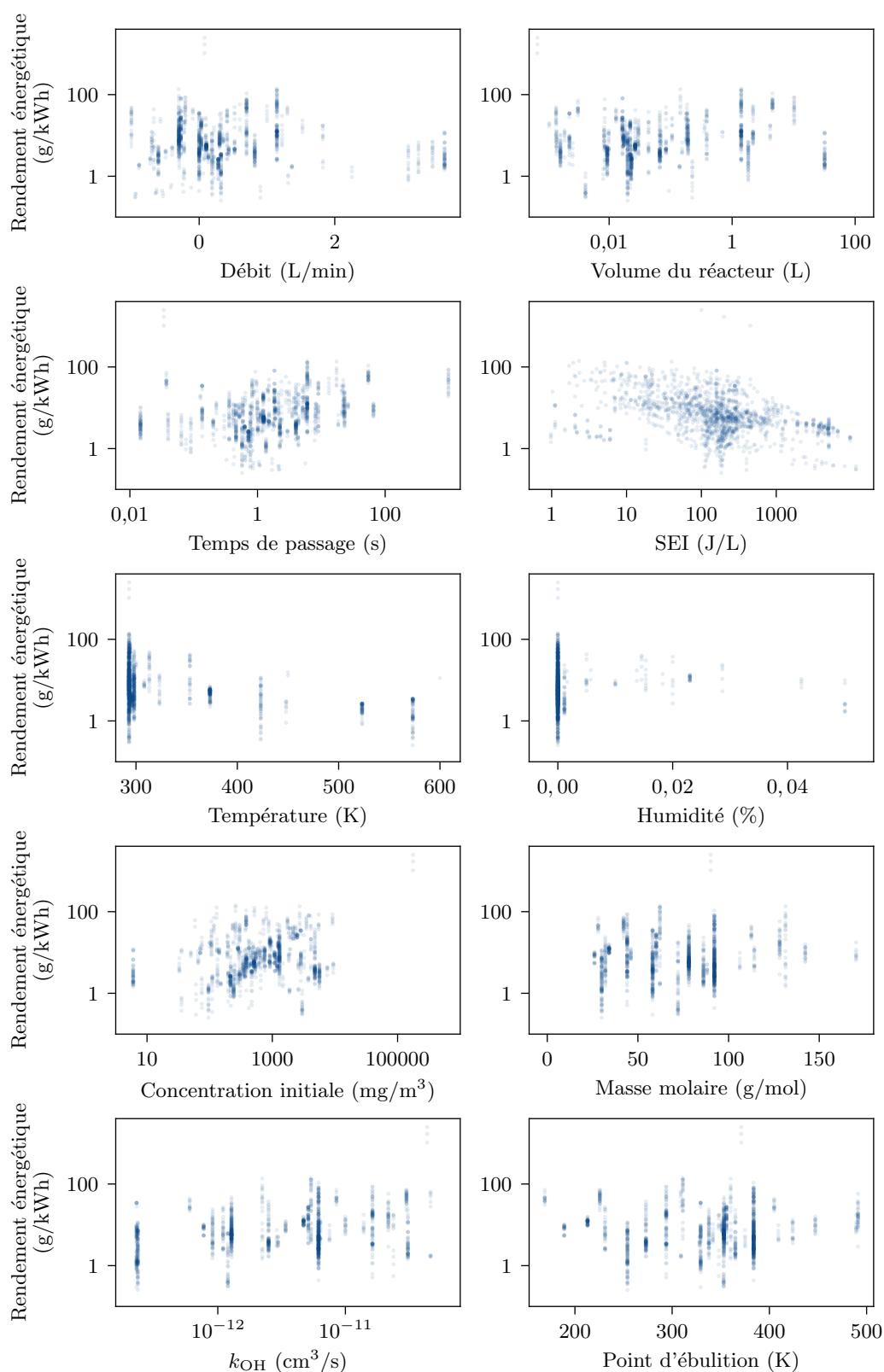


FIGURE 4.10 – Rendement énergétique des points de mesure (énergie spécifique, concentration en sortie) pris en compte en fonction de différents paramètres opérationnels du traitement et du réacteur utilisé et de propriétés du composé traité, avec prise en compte de l'énergie thermique nécessaire au chauffage du gaz au-delà de 298 K. Nous utilisons une opacité de 10 % pour mettre en évidence la superposition de plusieurs (jusqu'à 10) points. Autrement dit, les zones les plus foncées correspondent à une superposition de plusieurs points de mesure.

plasma non-thermique utilisé. La boîte à moustache pour le total des points de mesure est aussi représentée. Les extrémités des moustaches correspondent à $Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)$ et $Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)$, où $Q1$ et $Q3$ notent les premier et troisième quartiles (25 % et 75 %). Ici encore, nous avons quelques difficultés à interpréter les résultats. Les essais avec cétones semblent obtenir des efficacités énergétiques sensiblement moins élevées que pour les autres catégories de COV, tandis que les alcènes/alcyne, les halogénés et les soufrés semblent donner des efficacités énergétiques un peu plus élevées. Les cétones sont effectivement réputées de traitement difficile [112], alors que les alcènes/alcyne ont une importante réactivité avec l’ozone, comme vu dans le chapitre 3. Cela pourrait expliquer des telles variations. Bizarrement, la médiane des efficacités énergétiques pour les traitements sans catalyseur est légèrement supérieure à celle pour les traitements avec catalyseur, ce qui contredit les évidences expérimentales déjà décrites dans la section 4.6. De plus, les réacteurs basés sur des décharge couronnes semblent légèrement plus efficaces que les DBD de surface ou volume. Enfin, nous voyons encore une fois que les rendements énergétiques se trouvent, à l’exception de quelques *outliers*¹⁸, entre 1 et 100 g/kWh, mais que le nombre d’*outliers* est tout de même significatif.

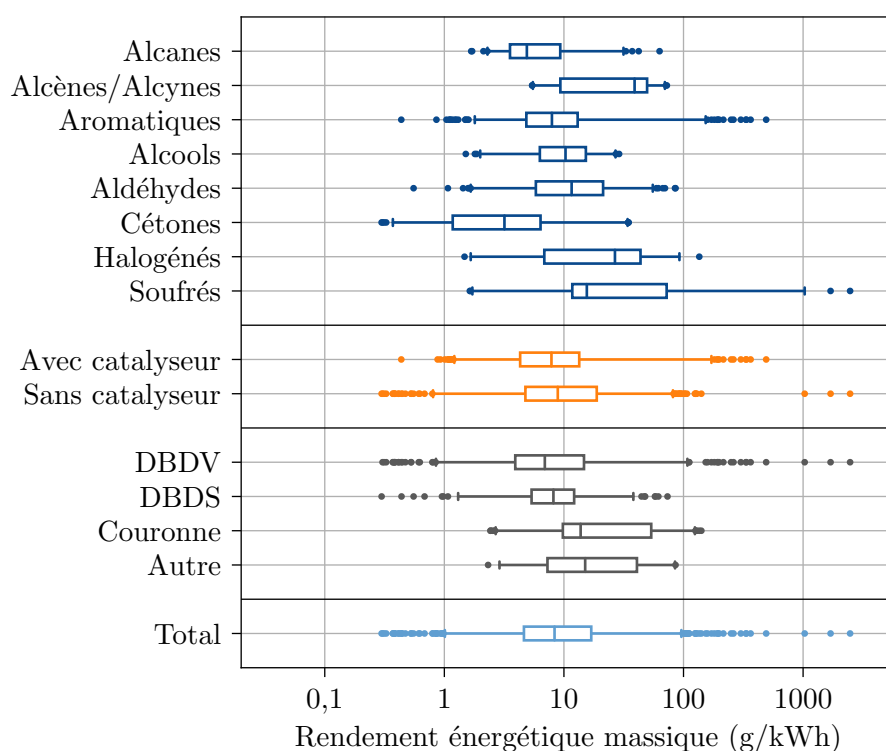


FIGURE 4.11 – Boîtes à moustache correspondant aux efficacités énergétiques des points de mesure séparées par différentes catégories : type de polluant, présence de catalyseur, type de plasma non-thermique utilisé, ainsi qu’au total des points de mesure. Les extrémités des moustaches correspondent à $Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1)$ et $Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)$, où $Q1$ et $Q3$ notent les premier et troisième quartiles.

18. Définis comme des points en dehors de l’intervalle $[Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1), Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$.

4.8.3 Modèle de régression linéaire

Dans le but de distinguer l'effet des différents paramètres sur le rendement énergétique, nous avons conduit une régression linéaire. Les variables ont été analysées en tant que candidates au modèle linéaire. Ces variables sont décrites dans le tableau 4.2. Nous avons éliminé progressivement des variables non-significatives, pour lesquelles la valeur p était supérieure à 0,05. De cette façon, nous avons retenu 14 variables indépendantes, dont 5 quantitatives et 9 qualitatives, et la variable dépendante. Les variables retenues sont indiquées sur la dernière colonne du tableau 4.2.

Nous avons appliqué une transformation logarithmique (en base 2) aux variables quantitatives¹⁹ pour tenir compte de la grande variation d'échelle. Ainsi, par exemple, les variable x_1 et y sont définies comme :

$$x_1 = \log_2 C_0 \quad (4.12)$$

$$y = \log_2 EY \quad (4.13)$$

Nous supposons que la variable y s'écrit comme une combinaison linéaire des variables dépendantes x_i plus un terme résiduel ϵ :

$$y = \sum_i \beta_i x_i + \epsilon \quad (4.14)$$

Nous utilisons la méthode des moindres carrés [62] pour obtenir les coefficients β_i ²⁰.

Pour évaluer la performance du modèle, nous avons réalisé une validation croisée, divisant les séries de données en 4 échantillons. À chaque fois, un des échantillons était utilisé en tant qu'échantillon de test et les trois échantillons restants pour l'apprentissage du modèle, c'est-à-dire pour l'obtention des coefficients β_i . Les métriques suivantes sont alors calculées pour chaque échantillon test contenant m points de mesure :

$$\text{MSE} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (y_k - \hat{y}_k)^2, \quad \hat{y}_k = \sum_i \beta_i x_{ik} \quad (4.15)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\text{MSE}}{\text{Var}(y)}, \quad E(y) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m y_k, \quad \text{Var}(y) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (y_k - E(y)) \quad (4.16)$$

Les mêmes métriques ont été obtenues pour un apprentissage sur l'ensemble des points. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 4.3. L'erreur quadratique moyenne, MSE, est liée à la précision du modèle. Le coefficient de détermination R^2 , représente la fraction de la variance $\text{Var}(y)$ qui est expliquée par le modèle. Nous pouvons voir dans le tableau 4.3 que les valeurs de MSE et R^2 ne changent pas significativement entre les tests avec les 4 échantillons et celui avec l'ensemble des points de mesure. Le contraire aurait indiqué un surajustement du modèle. Nous retenons donc les coefficients β_i obtenus dans le cas de l'apprentissage avec tous les points de mesure disponibles. Ils sont donnés dans le tableau 4.4.

L'interprétation des coefficients β_i est aisée, mais dépend du type de variable. Dans le cas des variables quantitatives, si x_i est augmenté de une unité, ce qui correspond à

19. La base 2 rend un peu plus facile l'interprétation des résultats obtenus.

20. Pour cela, nous utilisons la classe `statsmodels.regression.linear_model.OLS` de la bibliothèque `statsmodels` pour Python [135].

Tableau 4.2 – Variables dépendantes et variable indépendante analysés pour la formulation d'un modèle linéaire pour le rendement énergétique.

Variables indépendantes quantitatives				
Variable	Description	Valeur	Unité*	Retenue ?
x_1	Concentration initiale	$\log_2 C_0$	g/m ³	Oui
x_2	Énergie spécifique	$\log_2 SEI$	J/L	Oui
x_3	Masse molaire	$\log_2 W$	g/mol	Oui
x_4	Const. de réaction avec OH	$\log_2 k_{OH}$	cm ³ /s	Non
x_5	Const. de réaction avec O ₃	$\log_2 k_{O_3}$	cm ³ /s	Non
x_6	Température en entrée	$\log_2 T$	K	Oui
x_7	Temps de passage	$\log_2 \tau$	s	Non
x_8	Volume du réacteur	$\log_2 V_R$	m ³	Non
x_9	Point d'ébullition	$\log_2 T_{eb}$	K	Non
Variables indépendantes qualitatives				
Variable	Description	Catégories		Retenue ?
x_{10}	Humidité	Air sec		Non
x_{11}		Air humide		Non
x_{12}	Type de polluant	Alcane		Oui
x_{13}		Alcène/Alcyne		Oui
x_{14}		Aromatique		Oui
x_{15}		Alcool		Oui
x_{16}		Aldéhyde		Non
x_{17}		Cétone		Oui
x_{18}		Halogène		Non
x_{19}		Composé soufré		Oui
x_{20}	Type de réacteur	DBDV		Non
x_{21}		DBDS		Non
x_{22}		Couronne		Oui
x_{23}		Autre		Non
x_{24}	Type de décharge	AC		Non
x_{25}		Nanoseconde		Non
x_{26}	Catalyse	Sans catalyseur		Non
x_{27}		IPC		Oui
x_{28}		PPC		Oui
Variable dépendante				
Variable	Description	Valeur	Unité*	Retenue ?
y	Rendement énergétique	$\log_2 EY$	g/kWh	Oui

* Avant transformation logarithmique.

Tableau 4.3 – Caractéristiques des échantillons et métriques obtenues.

		Échantillon				Ensemble
		1	2	3	4	
Nombre de points	m	387	410	382	390	1574
Valeur moyenne	$E(y)$	3,6	3,0	3,0	3,1	3,2
Variance	$Var(y)$	2,8	1,9	2,9	2,4	2,6
Erreur quadratique moyenne	MSE	0,51	0,51	0,50	0,45	0,44
Coefficient de détermination	R^2	0,82	0,73	0,83	0,81	0,83

Tableau 4.4 – Coefficients du modèle linéaire pour les variables retenues.

Variable	Description	β_i	2^{β_i}
x_1	Concentration initiale	0,75	1,68
x_2	Énergie spécifique	−0,68	0,63
x_3	Masse molaire	0,34	1,27
x_6	Température	0,77	1,71
x_{12}	Alcane	−0,44	0,74
x_{13}	Alcène/Alcyne	0,55	1,46
x_{14}	Aromatique	−0,38	0,77
x_{15}	Alcool	0,23	1,17
x_{17}	Cétone	−1,20	0,44
x_{19}	Composé soufré	0,55	1,46
x_{22}	Couronne	0,25	1,19
x_{27}	IPC	0,24	1,18
x_{28}	PPC	1,09	2,13

une multiplication par 2 de 2^{x_i} , la valeur du rendement énergétique (donnée par 2^y) est multipliée par 2^{β_i} , dont la valeur est aussi donnée dans le tableau 4.4. Par exemple, si la concentration initiale $C_0 = 2^{x_1}$ est multipliée par 2, le rendement énergétique est multiplié par 1,68. Les valeurs de 2^{β_i} supérieures à 1 indiquent que le rendement énergétique croît avec la variable 2^{x_i} , et inversement. Dans le cas des variables qualitatives, la valeur du rendement énergétique est multipliée par 2^{β_i} si la catégorie s'applique. Ainsi, par exemple, si le COV est un alcène, le rendement énergétique estimé par le modèle est multiplié par 1,46.

À partir des coefficients β_i , nous pouvons écrire une formule pour l'estimation du rendement énergétique²¹ :

$$EY = C_0^{0,75} SEI^{-0,68} W^{0,34} T^{0,77} \quad (4.17)$$

Ce résultat doit être multiplié par :

- 0,74 si le COV est un alcane ;
- 1,46 si le COV est un alcène ou un alcyne ;
- 0,77 si le COV est un aromatique ;
- 1,17 si le COV est un alcool ;
- 0,44 si le COV est une cétone ;
- 1,46 si le COV est un composé soufré ;
- 1,19 si une décharge couronne est utilisée ;
- 1,18 si de la catalyse en configuration IPC est utilisée ;
- 2,13 si de la catalyse en configuration PPC est utilisée.

Les coefficients obtenus confirment, comme nous avons déjà remarqué, que le traitement des cétones est particulièrement difficile, alors que celui des composés soufrés ou des alcènes est plus facile. De plus, le coefficient de 1,19 obtenu pour les décharges couronne indiquent une efficacité plus élevée de ce type de réacteur. Enfin, les coefficients indiquent une plus grande efficacité du couplage plasma-catalyse par rapport au plasma seul, avec un avantage pour la configuration PPC (coefficient de 2,13 contre 1,18 pour la configuration IPC). Néanmoins, nous devons garder à l'esprit qu'il ne s'agit là qu'un estimateur de l'espérance conditionnelle du rendement énergétique sachant les paramètres x_i , et que les valeurs des mesures y_k peuvent s'écarter des valeurs estimées $\hat{y}_k$.

La figure 4.12 montre comment se répartissent lors des tests avec les 4 échantillons, chacun étant représenté par une couleur différente. Nous pouvons voir notamment que les percentiles 10 % et 90 % pour $2^{(y_k - \hat{y}_k)}$ se situent autour de 0,5 et 2. Cela veut dire que pour 20 % des points de mesure, la valeur estimée est supérieure à 2 fois ou inférieure à 0,5 fois la valeur mesurée du rendement énergétique. L'intervalle de confiance estimée par le modèle est donc assez grande, couvrant 4 fois la valeur estimée. Cependant, le modèle linéaire donné par l'équation 4.17 permet d'obtenir une estimation de l'ordre de grandeur du rendement énergétique et peut trouver son utilité dans le pré-dimensionnement d'un procédé de traitement.

21. Plus rigoureusement, pour l'estimation de l'espérance conditionnelle du rendement énergétique sachant les paramètres définis dans le tableau 4.2.

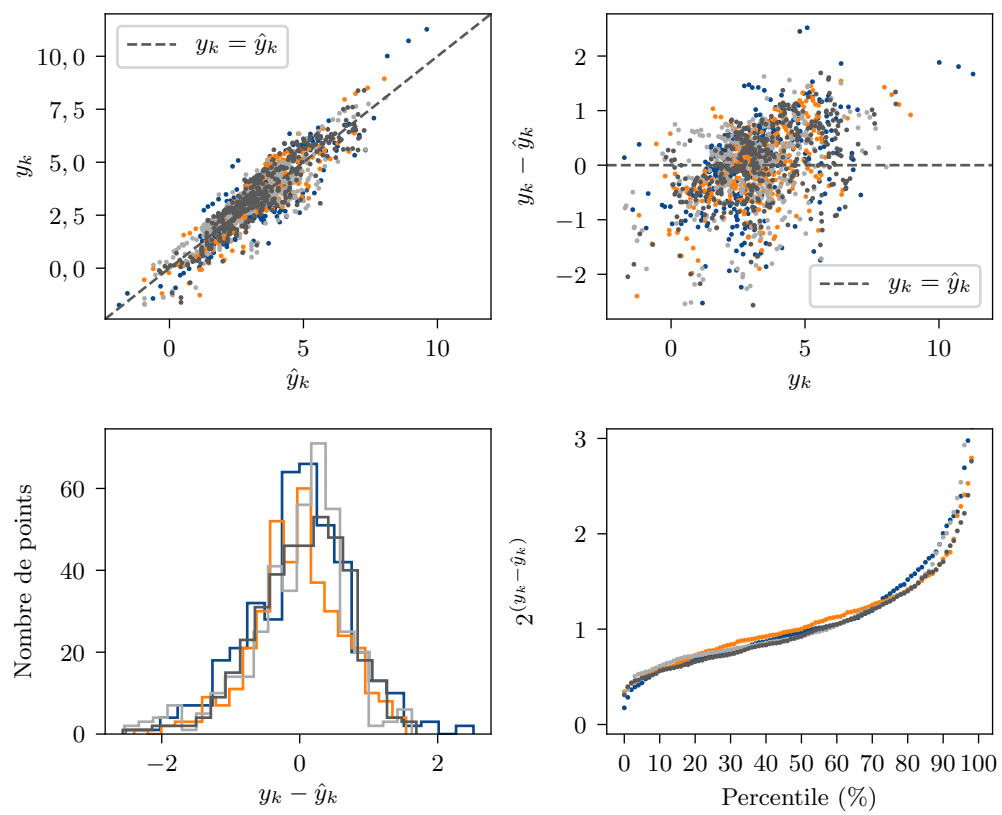


FIGURE 4.12 – Estimation avec modèle linéaire.

4.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'énergie spécifique est le principal paramètre du traitement de COV par plasma non-thermique. En augmentant l'énergie spécifique, la fraction résiduelle de COV en sortie diminue. Mais plus important encore, en augmentant l'énergie spécifique, la sélectivité en CO_2 augmente et la présence de produits d'oxydation intermédiaires, souvent indésirables, diminue. D'un autre côté, l'énergie spécifique est directement liée au coût opérationnel du traitement et ne peut pas être augmentée indéfiniment. Ainsi, le concepteur d'un procédé de traitement par plasma non-thermique doit chercher à minimiser l'énergie spécifique nécessaire pour atteindre un certain niveau de traitement, exprimé en termes de fraction résiduelle ou sélectivité en CO_2 .

Nous avons vu aussi que certains paramètres opérationnels impactent le résultat du traitement. L'augmentation de la température du gaz en entrée tend à améliorer l'efficacité du traitement, même en tenant compte de l'énergie nécessaire au chauffage du gaz. La présence d'humidité diminue la concentration résiduelle d'ozone et améliore la sélectivité en CO_2 . Le rendement énergétique du traitement augmente avec la concentration initiale de COV, mais l'énergie spécifique nécessaire pour obtenir un certain taux d'abattement augmente aussi. Certains auteurs rapportent qu'une DBD alimentée par des impulsions de tension nanoseconde est plus efficace que lorsqu'une alimentation AC est utilisée. Mais en ce qui concerne l'influence de la fréquence du signal, à énergie spécifique fixe, les résultats sont contradictoires et semblent dépendre du réacteur utilisé. L'influence du débit d'air à traiter semble dépendre aussi du réacteur utilisé.

Au-delà des études en laboratoire, certaines publications décrivent des essais à échelle pilote, avec des débits supérieurs à $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Certaines sociétés proposent aussi des solutions pour le traitement de COV par plasma non-thermique, mais le plus souvent il s'agit de la méthode de traitement indirecte, où un certain débit d'air exposé au plasma est injecté dans l'effluent à traiter. Dans tous les cas, à plus grande échelle, les énergies spécifiques appliquées dépassent rarement 50 J/L parmi les exemples rencontrés. Les faibles énergies spécifiques semblent limiter l'efficacité du traitement aux faibles concentrations, de quelques parties par million, tout au plus.

Une des façons d'augmenter l'efficacité du traitement par plasma non-thermique est d'utiliser un catalyseur. Ce catalyseur, placé en aval de la décharge ou en contact avec elle, permet d'améliorer le taux d'abattement, la sélectivité en CO_2 et le bilan carbone, tout en réduisant les concentrations résiduelles de CO et d'ozone. Ce dernier gaz joue d'ailleurs un rôle fondamental dans le couplage plasma-catalyse, notamment lorsque le catalyseur est placé en aval de la décharge. Un gros effort est aujourd'hui consacré à la recherche de nouveaux catalyseurs optimisés pour le couplage avec les plasmas non-thermiques. En plus du couplage plasma-catalyse, certains auteurs proposent également un couplage des plasmas non-thermiques avec d'autres procédés, comme l'adsorption, la photocatalyse ou l'oxydation biologique.

En analysant la littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique, nous avons constaté que celle-ci se repose presque entièrement sur des études expérimentales. Ces études visent à, dans des conditions données, déterminer l'efficacité du traitement. Typiquement, lors d'une étude, les auteurs varient un paramètre quelconque et évaluent son impact sur cette efficacité. Hélas, lorsque nous cherchons à comparer deux études différentes, la plupart du temps plus d'un paramètre varie en même temps, ce qui rend très difficile toute interprétation. Ainsi, malgré l'abondance d'études expérimentales sur le su-

jet, nous ne pouvons toujours pas dire quelle configuration de réacteur ou quels paramètres opérationnels seront les plus efficaces pour un traitement. La conception et l'optimisation d'un procédé de traitement de COV par plasma non-thermique demeurent essentiellement empiriques.

Un autre constat issu de l'analyse de la littérature, c'est que peu d'efforts ont été faits pour tirer des renseignements quantitatifs de la masse de résultats expérimentaux obtenus. C'est ce que nous avons essayé de faire avec une révision statistique de 61 travaux rapportant des résultats expérimentaux sur le traitement de COV par plasma non-thermique. Nous avons pu ainsi décrire quantitativement ces travaux en termes de COV traité, caractéristiques du réacteur et paramètres opérationnels. En outre, nous avons abouti à un modèle de régression linéaire capable d'estimer l'ordre de grandeur du rendement énergétique à partir de la concentration initiale, l'énergie spécifique, le COV traité, la température du gaz en entrée et du type de réacteur utilisé. Ce modèle représente une première tentative de profiter de l'ensemble des résultats expérimentaux produits au long des dernières années pour aider à la conception d'un procédé de traitement par plasma non-thermique.

Enfin, cet état de l'art nous a permis de mieux comprendre certains aspects importants pour le traitement de COV. Néanmoins, quelques questions persistent. Tout d'abord, à notre connaissance, aucune étude n'a utilisé de décharges à barrière diélectrique de surface alimentées par des impulsions nanoseconde pour le traitement de COV. De plus, nous ne savons pas à quel point le fait que les décharges de surface se concentrent sur une mince couche près de la paroi du diélectrique peut impacter le traitement. Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé des essais en laboratoire qui seront l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 5

Essais préliminaires en laboratoire

5.1 Introduction

Le développement d'un prototype de réacteur à plasma non-thermique pour le traitement de composés organiques volatils soulève nombreuses questions, parmi lesquelles :

- Quelle configuration de décharge adopter : volume ou surface ?
- Quelle puissance dissipée dans le plasma est nécessaire pour traiter un certain débit d'air ?
- Pour une énergie spécifique constante, la performance du traitement change-t-elle avec la longueur des électrodes ?
- Quel est l'impact de l'hétérogénéité spatiale des décharges de surface sur la performance du traitement ?

Si l'état de l'art exposé dans le chapitre 4 nous apporte des éléments de réponse, des données expérimentales obtenues dans des configurations les plus proches possibles de celles envisagées pour le design du réacteur RECOVER restent nécessaires.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé des essais préliminaires à petite échelle en partenariat avec l'équipe DIREBIO du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université Paris-Sud. Lors de ces essais, nous avons utilisé des réacteurs à plasma non-thermique avec différentes configurations d'électrodes pour évaluer les performances de destruction de faibles concentrations d'éthanol dans l'air. L'éthanol a été retenu comme composé organique volatil type pour les essais en laboratoire pour plusieurs raisons :

- La manipulation en laboratoire ne présente pas de risque chimique ni de nuisances olfactives comme c'est le cas pour d'autres composés organiques volatils ;
- Des méthodes analytiques étaient déjà mises en place par l'équipe DIREBIO pour la quantification de l'éthanol ;
- Des résultats expérimentaux étaient disponibles dans la littérature [104, 112] ;
- L'éthanol est un des principaux COV émis par le procédé d'atomisation de MANE, sur lequel sera installé le réacteur RECOVER.

Dans ce chapitre nous décrivons les expériences réalisées et les résultats obtenus lors de ces essais. Nous décrivons également un modèle analytique simple que nous avons développé en vue de l'interprétation des résultats obtenus.

5.2 Dispositif expérimental

La figure 5.1 montre une partie du banc d'essais utilisé pour l'étude de la destruction de l'éthanol par plasma non-thermique, avec le détail du réacteur à plasma non-thermique dans la figure 5.2. Ce banc d'essais comprend cinq parties :

1. Le réacteur à plasma non-thermique ;
2. La chaîne d'alimentation électrique ;
3. Le circuit de gaz ;
4. La chaîne d'analyse électrique ;
5. La chaîne d'analyse de gaz.

Chacune de ces parties, ainsi que le protocole expérimental suivi et les méthodes de traitement de données utilisées seront décrites par la suite.

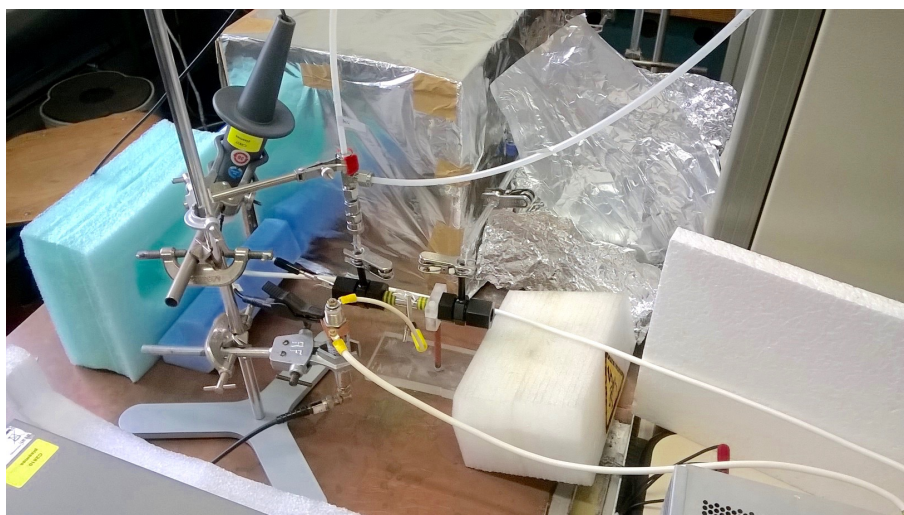


FIGURE 5.1 – Banc d'essais utilisé pour l'étude de la destruction de faibles concentrations d'éthanol par plasma non-thermique.

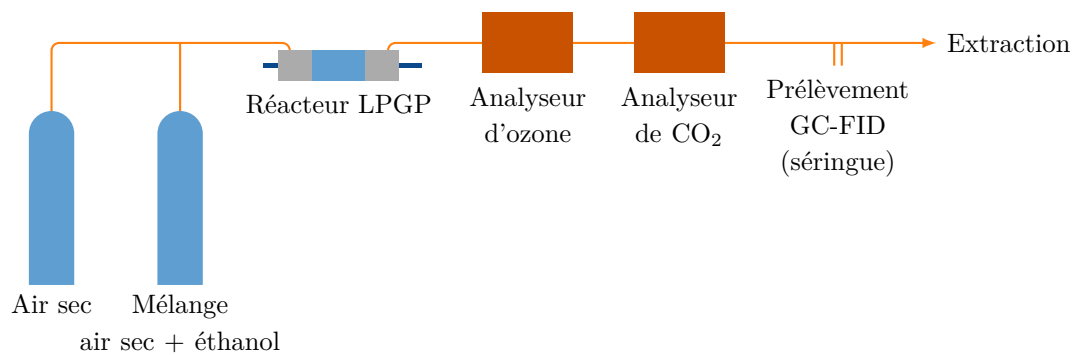
5.2.1 Réacteur à plasma non-thermique

Le réacteur à plasma non-thermique est basé sur des décharges à barrière diélectrique cylindriques. Nous avons utilisé des configurations de volume et surface. La barrière diélectrique est un tube en verre borosilicate de 10,4 mm de diamètre interne, 14 mm de diamètre externe et 110 mm de longueur, au sein duquel le gaz à traiter passe et les décharges électriques sont produites. L'électrode externe est fabriquée avec un ruban d'aluminium adhésif d'épaisseur 25 μm et de largeur 50 mm collé à l'extérieur du tube de borosilicate. Les électrodes internes sont fabriquées avec des tiges de tungstène pur¹ de 1 mm de diamètre et 150 mm de longueur ou avec un ruban d'aluminium de 2 mm de largeur et épaisseur 25 μm . Dans le cas des configurations de surface, les électrodes internes, tige ou ruban, sont posées sur la paroi interne du tube. Dans le cas de la configuration de volume, une seule tige de tungstène est placée dans l'axe du tube. La figure 5.4 montre les différentes configurations de décharge testées. La configuration V1 est une configuration de décharge

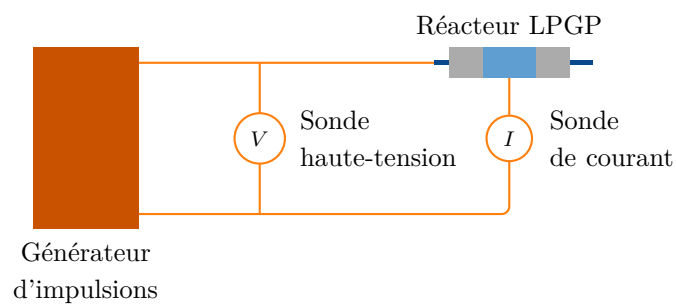
1. Disponibles commercialement pour le soudage TIG.



FIGURE 5.2 – Détail du réacteur utilisé pour l'étude de la destruction de faibles concentrations d'éthanol par plasma non-thermique.



(a) Circuit et chaîne d'analyse de gaz



(b) Chaîne d'analyse électrique

FIGURE 5.3 – Schéma du banc d'essais utilisé.

à barrière diélectrique de volume (DBDV). Les configurations S1a, S1b, S1c, S2 et S4 sont des configurations de décharge à barrière diélectrique de surface (DBDS). La figure 5.5 montre le schéma des configurations V1 et S2 avec leurs principales dimensions. Le volume actif, couvert par l'électrode externe, varie de 4,1 à 4,2 cm³ en fonction du volume occupé par les électrodes.

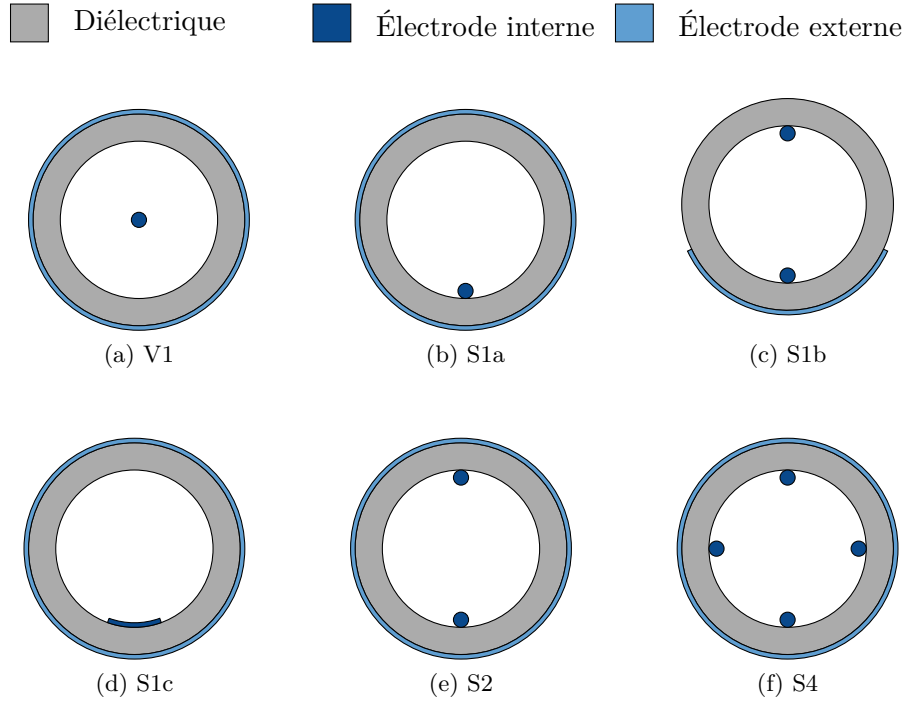


FIGURE 5.4 – Schémas de quelques configurations utilisées.

5.2.2 Alimentation électrique

La chaîne d'alimentation électrique était formée par un générateur d'impulsions haute-tension à transformateur fourni par Excitronic, alimenté par une source de tension continue (DC) modèle Delta Elektronika SM-400-Ar-4 (800 W, 0–400 V, 0–2 A), et dont les impulsions étaient déclenchées par un générateur d'impulsions Stanford Research Systems DG535. La source de tension continue permettait de régler l'amplitude des impulsions haute-tension, le rapport de transformation étant de l'ordre de 50, alors que le générateur d'impulsions DG535 permettait de régler la fréquence de répétition des impulsions. Les impulsions générées par le générateur Excitronic ont un temps de montée de l'ordre de 200 ns. Des amplitudes d'environ 10 kV pour les configurations de surface et d'environ 20 kV pour la configuration de volume ont été utilisées. Nous avons fait varier les fréquences de répétition des impulsions de 0 à 20 kHz.

5.2.3 Circuit de gaz

Le gaz traité était fourni par deux bouteilles étalonnées. La première contenait de l'air synthétique sec (80 % N₂/20 % O₂) et la deuxième un mélange d'air synthétique sec et 100 ppm d'éthanol. Le débit de gaz dans le circuit était contrôlé par deux débitmètres, un

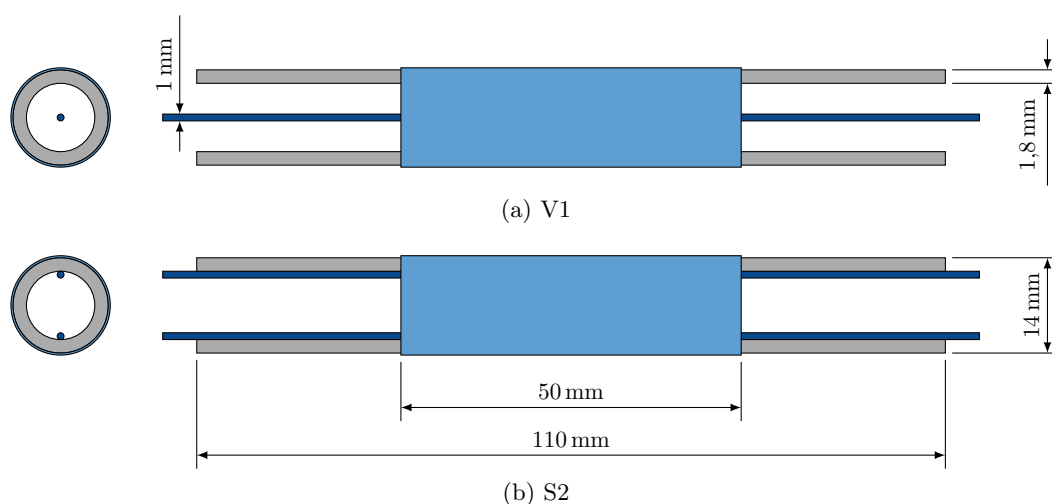


FIGURE 5.5 – Schéma des configurations V1 et S2 des réacteurs à plasma non-thermique avec leurs principales dimensions.

pour chaque bouteille, et maintenu à un total de 1 L/min NTP². Ce débit correspond à un temps de passage dans le volume actif du réacteur de l'ordre de 214 ms et à un nombre de Reynolds dans le tube de 130, indiquant un régime laminaire. Les débits de chaque bouteille ont été réglés de façon à obtenir la concentration souhaitée (pouvant varier entre 0 et 100 ppm) au débit total de 1 L/min NTP. Le gaz était conduit en amont du réacteur par un tube de polyamide de diamètres interne et externe 4 mm et 6 mm, respectivement. En aval du réacteur, le gaz était conduit par des tubes en verre borosilicate de mêmes dimensions. La sortie du circuit était connectée à une aspiration. Le gaz en entrée du réacteur était à température ambiante, qui a varié entre 20 et 25 °C lors des essais. De même, la pression ambiante a varié entre 748 et 766 mmHg. Le circuit de gaz est schématisé dans la figure 5.3a.

5.2.4 Analyse électrique

La chaîne de mesure électrique incluait une sonde haute-tension X1000 LeCroy PMK 14 kV AC PVH4-2590 et une sonde de courant résistive T&M Research Products BNC-5-5 0,5162 Ω. Les signaux de tension et courant générés par ces deux sondes ont été enregistrés avec un oscilloscope LeCroy Waverunner 625Zi 2,5 GHz 40 Gs/s. Des câbles similaires ont été utilisés pour relier sondes de courant et tension à l'oscilloscope, de façon à minimiser le délai entre les deux signaux. La sonde de courant a été placée en série avec le réacteur. La mesure de tension a été faite entre l'amont du réacteur et l'aval de la sonde de courant. Ceci est très important car, comme le réacteur possède une grande impédance, un courant passant par la sonde de tension serait aussi mesuré par la sonde de courant si la mesure de tension se faisait entre l'amont du réacteur et l'amont de la sonde de courant. Comme la résistance de la sonde de courant est assez faible, égale à 0,5162 Ω, la chute de tension causée par celle-ci est négligeable. La figure 5.3b schématise la disposition des sondes de mesure de courant et tension.

2. Aux conditions normales de température et pression : 293,15 K et 760 mmHg.

5.2.5 Analyse chimique

La chaîne de mesure chimique inclut :

- un chromatographe en phase gazeuse (GC³) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID⁴) utilisé pour la quantification des concentrations d'éthanol et d'acétaldéhyde ;
- un analyseur d'ozone par absorption de rayons ultraviolet (UV), modèle BMT 964 ;
- un analyseur de gaz à infra-rouge modèle LI-840 pour la mesure de la concentration de dioxyde de carbone CO₂.

Les mesures d'ozone et CO₂ sont réalisées en ligne et les concentrations peuvent être suivies dans le temps. Pour ces deux mesures, deux méthodes ont été utilisées : une lecture ponctuelle de la concentration et l'enregistrement d'une série temporelle. Ces deux méthodes seront détaillées dans la section A.3. Les mesures avec le GC-FID ont été réalisées par prélèvement d'un échantillon avec une seringue de précision. La méthode utilisée pour quantifier les concentrations d'éthanol et acétaldéhyde a été mise en place par l'équipe DIREBIO. L'étalonnage réalisé sera décrit dans la section A.2.

La disposition des éléments de la chaîne d'analyse chimique est schématisée dans la figure 5.3a.

5.2.6 Protocole expérimental

Lors des essais, pour chaque configuration de réacteur montrée dans la figure 5.4, nous avons fait varier la fréquence de répétition des impulsions pour une même amplitude de tension. Des mesures ont été réalisées pour chaque valeur de fréquence. La procédure utilisée pour effectuer une mesure est la suivante :

1. Démarrer le flux d'air en entrée avec la concentration souhaitée.
2. Définir la tension fournie par la source de tension continue et la fréquence de répétition des impulsions.
3. Démarrer la décharge et attendre la stabilisation de l'énergie dissipée, suivie par les signaux sur l'oscilloscope.
4. Effectuer un prélèvement d'air en sortie et arrêter l'acquisition de l'oscilloscope (bouton « STOP »).
5. Injecter l'échantillon dans le chromatographe et démarrer l'analyse.
6. Enregistrer les signaux de courant et tension affichés sur l'oscilloscope pour le calcul de l'énergie déposée par impulsion.

Les méthodes de traitement des données obtenues lors des essais sont décrits dans l'annexe A.

5.3 Résultats obtenus

Sauf mention contraire, les résultats qui suivent ont été obtenus avec une concentration initiale de 100 ppm, où seule la bouteille avec le mélange air + éthanol est utilisé.

3. *Gas chromatograph.*

4. *Flame ionization detector.*

5.3.1 Énergie spécifique et fréquence de répétition

La relation entre énergie spécifique et fréquence de répétition des impulsions est donnée dans la figure 5.6. Les lignes pleines correspondent à des énergies moyenne par impulsion données dans le tableau 5.1. Ce tableau donne aussi les énergies moyennes par impulsion par longueur d'électrodes. Si cette énergie par longueur est la même pour S2 et S4, elle est nettement supérieure pour S1a. Soit il y a une dépendance de l'énergie par impulsion en relation au nombre d'électrodes, soit la méthode utilisé pour le calcul de l'énergie n'est pas valable pour la configuration S1a. Cette deuxième hypothèse pourrait s'expliquer par le fait que dans cette configuration le courant mesuré est plus faible et la mesure serait donc plus sensible à des perturbations. Il est important de remarquer aussi que l'énergie par impulsion est bien supérieure pour la configuration V1 que pour les configurations de surface.

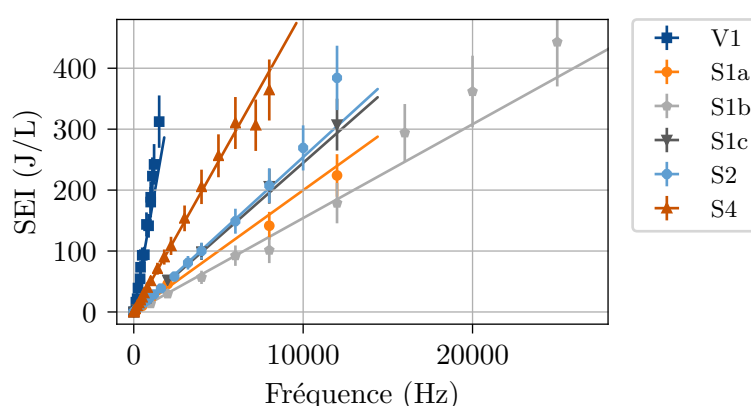


FIGURE 5.6 – Énergies spécifiques obtenues en fonction de la fréquence pour les différentes configurations testées. Les lignes pleines correspondent à des énergies moyenne par impulsion données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Énergies moyennes par impulsion pour chaque configuration.

Configuration	Énergie moyenne par impulsion (μJ)	Énergie moyenne par impulsion par longueur d'électrode ($\mu\text{J}/\text{cm}$)
V1	2500 ± 250	490 ± 50
S1a	310 ± 30	62 ± 5
S1b	240 ± 20	48 ± 4
S1c	380 ± 20	76 ± 3
S2	390 ± 10	39 ± 1
S4	770 ± 20	38 ± 1

5.3.2 Concentrations en sortie

La figure 5.7 résume les mesures des concentrations d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acétaldéhyde (CH_3CHO), ozone (O_3) et dioxyde de carbone (CO_2) réalisées en sortie de la décharge en

fonction de la fréquence de répétition des impulsions et de l'énergie spécifique pour chaque configuration de décharge testée.

Dans toutes les configurations, la concentration d'éthanol décroît avec l'augmentation de la fréquence et de l'énergie spécifique, mais cette décroissance se ralentit progressivement. Ce comportement ressemble à une cinétique du premier ordre, où le taux de destruction d'un composé est proportionnel à sa concentration. Cependant, nous pouvons voir que la concentration d'éthanol, même aux énergies spécifiques plus élevées, peine à atteindre zéro. Un tel comportement serait nuisible à l'efficacité du procédé de traitement. Dans le but de mieux le comprendre, nous proposons un modèle qui sera décrit dans la section 5.4.

La concentration d'acétaldéhyde, quant à elle, augmente rapidement d'abord pour atteindre un pic à environ 15 ppm, avant de décroître elle aussi. L'augmentation initiale correspond à la production d'acétaldéhyde suite à l'oxydation incomplète de l'éthanol. Ensuite, cette production ne suffit pas à compenser l'oxydation de l'acétaldéhyde dans la décharge, ce qui fait diminuer la concentration de ce composé.

Avec l'augmentation de la fréquence et de l'énergie spécifique, les concentrations d'ozone et de dioxyde de carbone augmentent. Cette augmentation est linéaire pour les faibles valeurs de fréquence et énergie spécifique. Notamment pour l'ozone, l'augmentation se ralentit progressivement. Un maximum est même observé pour la concentration d'ozone avec les configurations S1a et S1b. La figure 5.8 montre le détail de la croissance linéaire des concentrations d'ozone et dioxyde de carbone. Les lignes pleines correspondent à des droites dont les coefficients angulaires sont donnés dans le tableau 5.2.

Nous remarquons aussi que les concentrations d'éthanol et acétaldéhyde pour différentes configurations se superposent lorsqu'elles sont présentées en fonction de l'énergie spécifique, montrant que celle-ci doit être un paramètre fondamental pour l'oxydation des composés organiques volatils dans la décharge. D'un autre côté, les concentrations d'ozone et dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique diffèrent, notamment entre les configurations de surface (S1a, S1b, S1c, S2 et S4) et de volume (V1), indiquant que la configuration des électrodes joue un rôle important.

Tableau 5.2 – Coefficients angulaires des concentrations d'ozone et dioxyde de carbone en fonction de la fréquence ou de l'énergie spécifique (SEI).

Configuration	O ₃		CO ₂	
	Fréquence (ppm/kHz)	SEI (ppm.L/kJ)	Fréquence (ppm/kHz)	SEI (ppm.L/kJ)
V1	720 ± 40	4500 ± 100	8,6 ± 0,8	52 ± 4
S1a	105 ± 3	4600 ± 200	1,5	69
S1b	110 ± 2	7500 ± 300	1,8	126
S1c	100,3 ± 0,4	4010 ± 60	1,53 ± 0,02	61 ± 2
S2	186 ± 1	7560 ± 40	5,7 ± 0,2	230 ± 10
S4	340 ± 2	6740 ± 80	5,97 ± 0,04	118,0 ± 0,9

Les figures 5.9 et 5.10 montrent l'évolution temporelle des signaux de concentration d'ozone (O₃) et dioxyde de carbone (CO₂) pour différentes fréquences pour chaque configuration de décharge testée. Certains tronçons des courbes sont manquants, comme par exemple pour

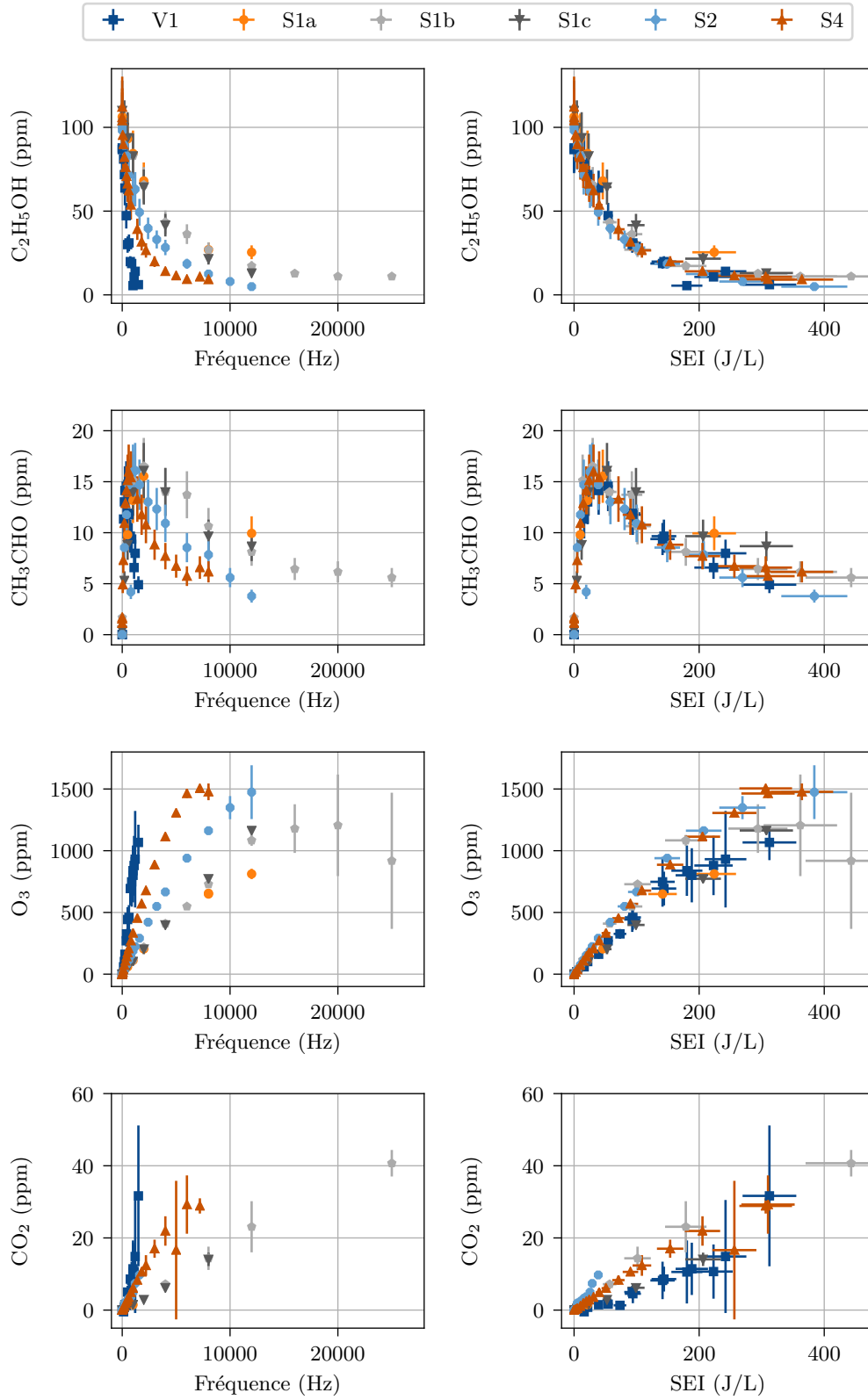


FIGURE 5.7 – Mesures des concentrations d'éthanol (C_2H_5OH), acétaldéhyde (CH_3CHO), ozone (O_3) et dioxyde de carbone (CO_2) en sortie en fonction de la fréquence (gauche) et de l'énergie spécifique (droite) pour différentes configurations.

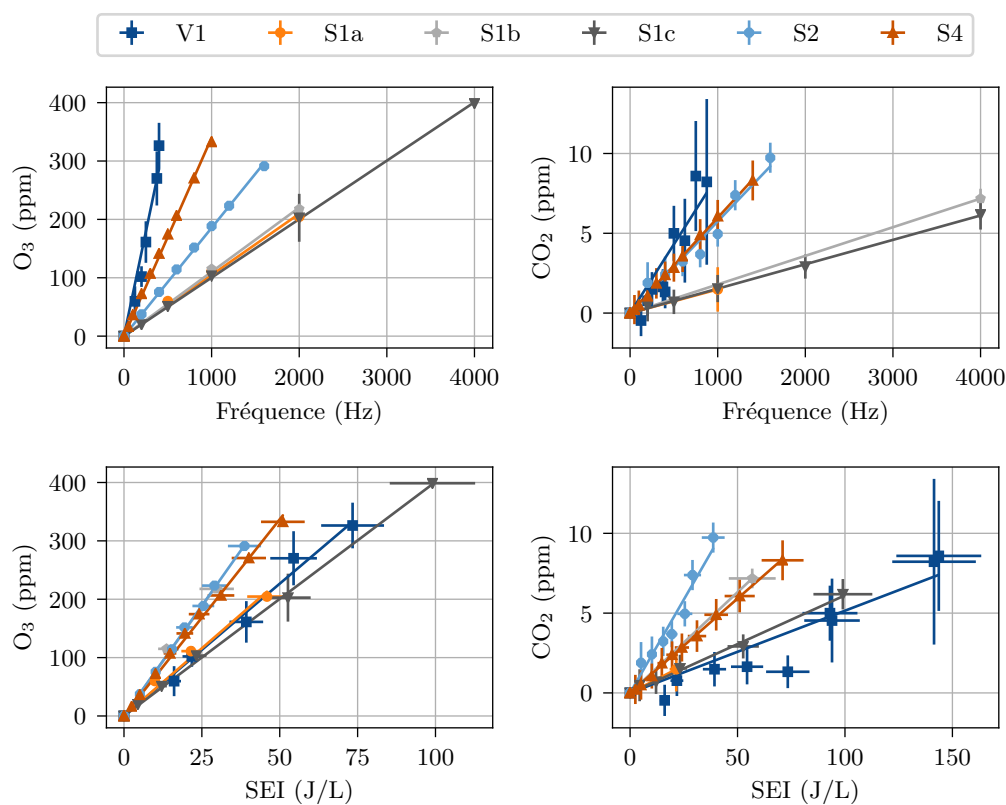


FIGURE 5.8 – Détail de l'évolution linéaire des concentrations d'ozone (O_3) et dioxyde de carbone (CO_2) pour des faibles valeurs de fréquence et énergie spécifique. Les lignes pleines correspondent à des droites dont les coefficients angulaires sont donnés dans le tableau 5.2.

la concentration d’ozone entre 100 s et 190 s pour la fréquence de 1200 Hz avec la configuration V1 (figure 5.9a), ou pour la concentration de CO_2 à partir de 200 s à 20 kHz pour la configuration S1b (figure 5.9c). Cela est dû à l’arrêt de l’enregistrement automatique à cause d’interférences électromagnétiques de la décharge sur les systèmes de détection, notamment les câbles de communication. Ce problème était plus récurrent pour certaines configurations, comme la S1a et la S1b, et la mesure de concentration de CO_2 y était plus sensible que celle de O_3 .

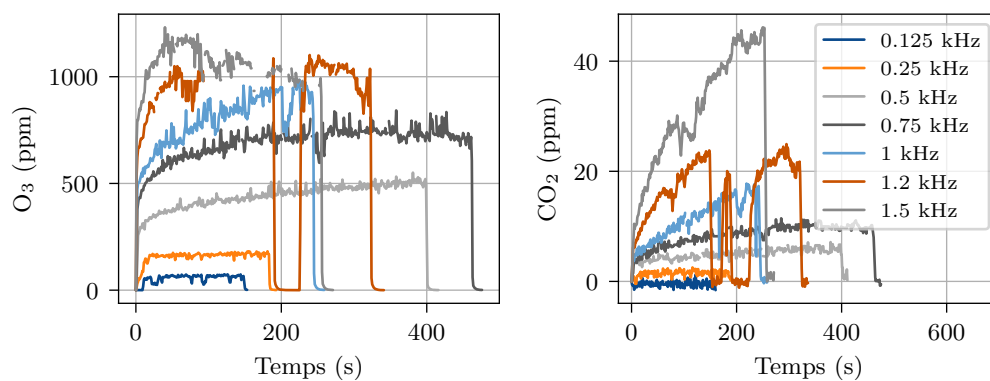
Les signaux enregistrés, notamment ceux correspondant à la concentration d’ozone, montrent deux choses : les décharges de surface semblent nettement plus stables et un effet de la température semble jouer sur la concentration d’ozone.

Les décharges de surface semblent nettement plus stables que les décharges de volume, à juger par la variation à haute fréquence des signaux de concentration d’ozone. Cette variation est bien plus faible pour les configurations de surface. Par ailleurs, pour la configuration V1, ces variations correspondent à une certaine instabilité du signal de courant observée avec l’oscilloscope. De plus, il est possible que les chutes de la concentration de CO_2 et O_3 observées dans les figures 5.9a pour une fréquence de 1200 Hz et autour de 200 s soient dues à une extinction de la décharge.

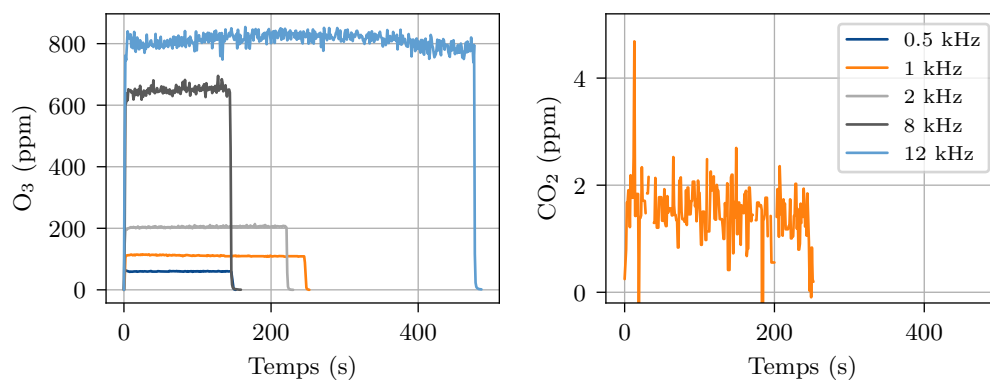
Un probable effet de la température sur la concentration d’ozone est aussi visible sur les signaux enregistrés. Si pour les fréquences plus basses la concentration d’ozone est assez stable dans le temps, pour les fréquences plus hautes nous pouvons observer une décroissance de celle-ci avec des temps caractéristiques de l’ordre de quelques minutes. Ce phénomène est bien visible sur les figures 5.9 et 5.10 pour les configurations S4 (à partir de 6 kHz), S2 (à partir de 10 kHz) et S1b (à partir de 6 kHz) et semble s’intensifier avec la réduction du nombre d’électrodes. Ceci peut être liée à une concentration de la puissance de la surface sur une zone plus réduite, ce qui mènerait à un chauffage local significatif. La chute de concentration est plus prononcée pour une fréquence de 25 kHz avec la configuration S1b. Dans ce cas, la concentration d’ozone passe de 1900 ppm à moins de 700 ppm en moins de cinq minutes (figure 5.9c). Par ailleurs, une fois la décharge éteinte, l’électrode externe était brûlante au toucher, ce qui indique une température d’au moins 50 °C à l’extérieur du diélectrique.

Un autre aspect intéressant est les relations entre les différentes concentrations mesurées. La figure 5.11 montre la concentration d’ozone (O_3) en fonction de la concentration de dioxyde de carbone (CO_2) pour les différentes configurations, toutes fréquences confondues. Il y a une nette différence entre les comportements de la configuration V1 et ceux des configurations de surface. Au départ, la concentration d’ozone augmente plus vite avec la concentration de dioxyde de carbone pour la configuration V1 que pour les configurations de surface. Cependant, la concentration d’ozone se stabilise et peine à dépasser les 1200 ppm pour la configuration V1, alors que pour les configurations de surface la relation entre ozone et dioxyde de carbone reste clairement linéaire. La seule exception est la configuration S1b, pour laquelle à la fréquence de 25 kHz la concentration d’ozone décroît sensiblement, alors que celle de dioxyde de carbone augmente légèrement jusqu’à dépasser 40 ppm. L’amas de points résultant décrit une droite bien visible sur la figure 5.11. Ce comportement renforce l’hypothèse d’un effet thermique, qui modifierait des vitesses de réaction dans la décharge et déplacerait le rapport entre les concentrations de O_3 et CO_2 en sortie. Enfin, la figure 5.12 montre les relations entre concentrations de O_3 et CO_2 fréquence par fréquence pour les configurations V1 (5.12a) et S4 (5.12b).

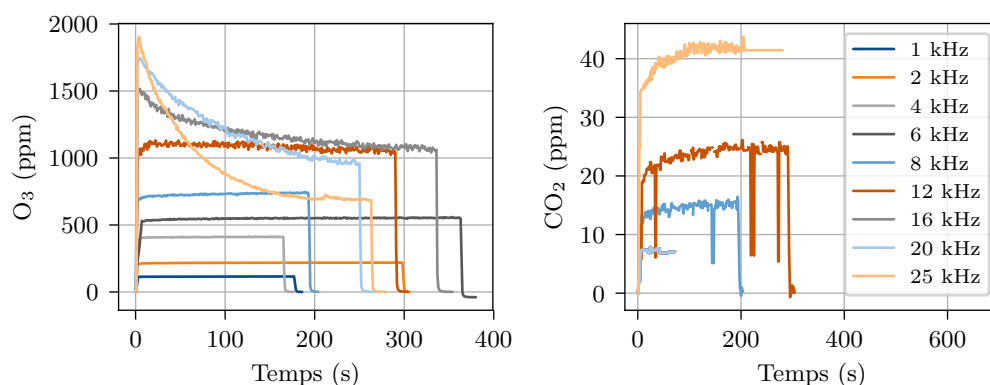
La figure 5.13 montre la relation entre les concentrations d’acétaldéhyde (CH_3CHO) et



(a) V1

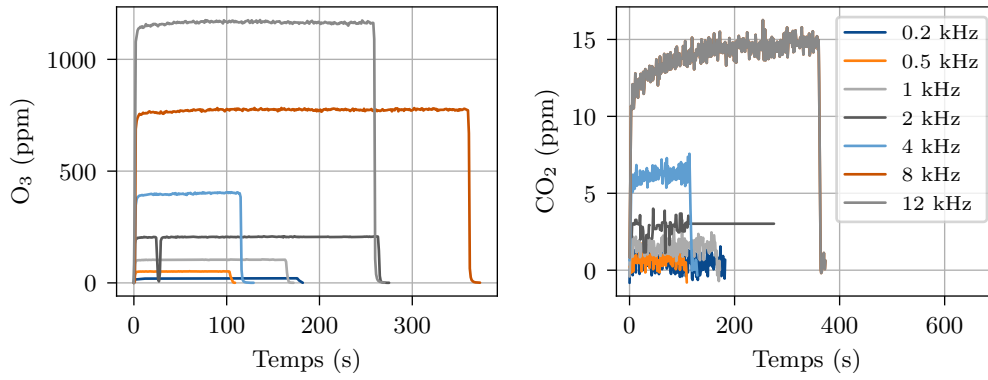


(b) S1a

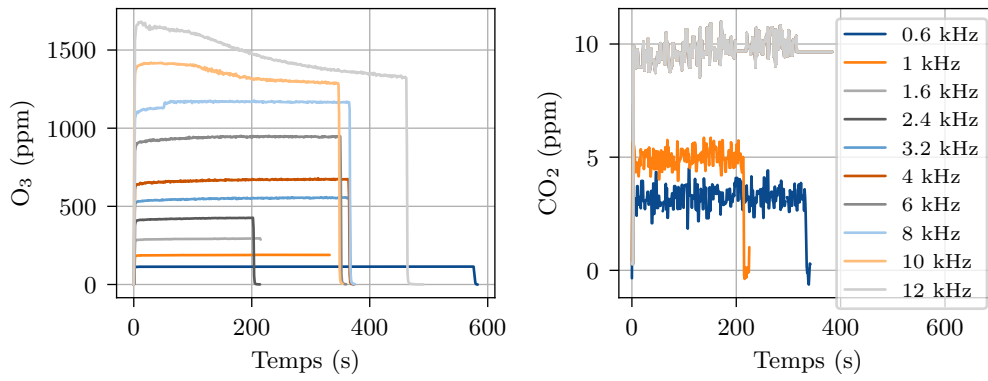


(c) S1b

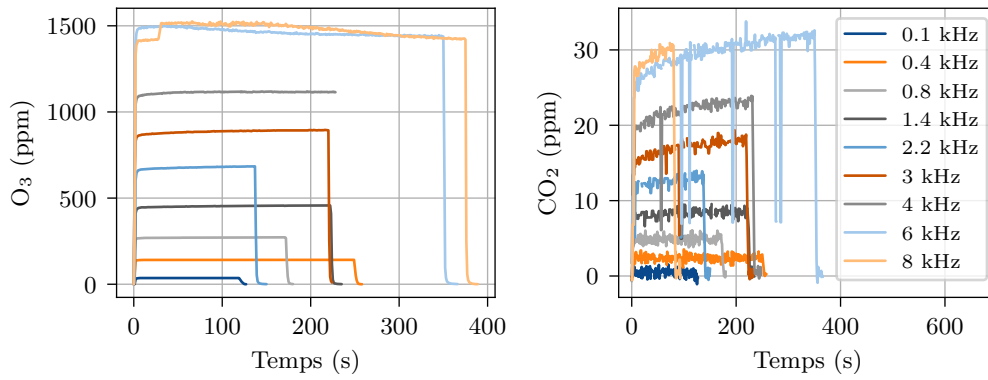
FIGURE 5.9 – Évolution temporelle des signaux de concentration d’ozone (O_3) et dioxyde de carbone (CO_2) pour différentes fréquences pour chaque configuration de décharge testée.



(a) S1c



(b) S2



(c) S4

FIGURE 5.10 – Évolution temporelle des signaux de concentration d’ozone (O_3) et dioxyde de carbone (CO_2) pour différentes fréquences pour chaque configuration de décharge testée (cont.).

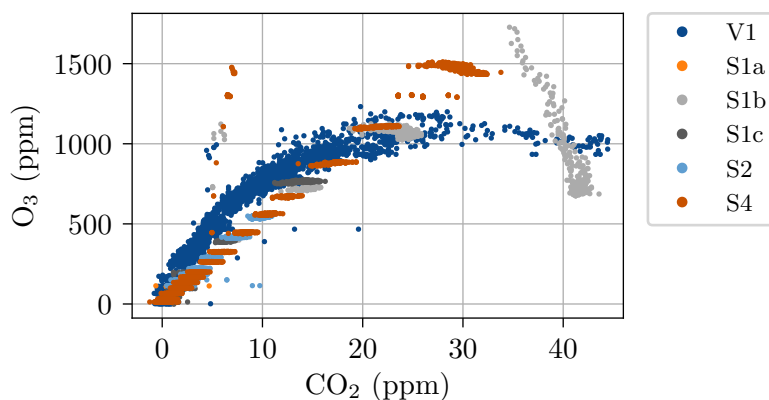
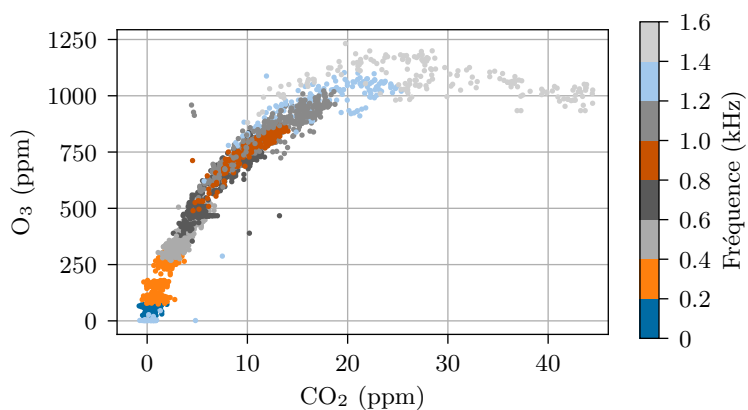
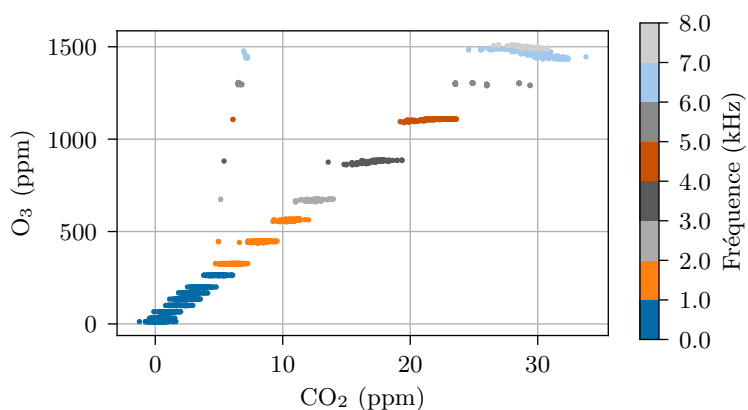


FIGURE 5.11 – Concentration d’ozone (O_3) en fonction de la concentration de dioxyde de carbone (CO_2) pour les différentes configurations, toutes fréquences confondues.



(a) V1



(b) S4

FIGURE 5.12 – Concentration d’ozone (O_3) en fonction de la concentration de dioxyde de carbone (CO_2) pour différentes fréquences avec les configurations V1 et S4.

éthanol (C_2H_5OH). Il est remarquable que la relation est la même pour toutes les configurations de volume ou surface. Une concentration maximale d'acétaldéhyde de 15 ppm est obtenue pour une concentration d'éthanol autour de 60 ppm, soit un taux d'abattement de 40 %.

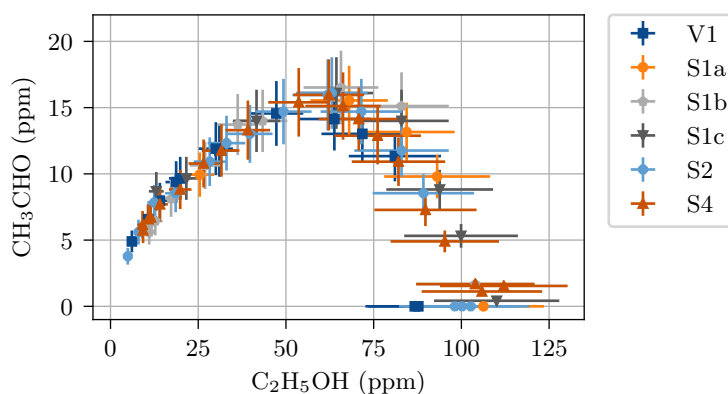


FIGURE 5.13 – Concentration d'acétaldéhyde (CH_3CHO) en fonction de la concentration d'éthanol (C_2H_5OH) pour les différentes configurations.

La figure 5.14 montre la relation entre les concentrations d'ozone et d'éthanol. Pour une concentration d'éthanol entre 50 ppm et 100 ppm, la relation est encore une fois la même pour toutes les configurations, qu'elles soient de volume ou de surface. Cela indique que le même processus responsable pour la formation de l'ozone est le responsable pour la destruction des molécules d'éthanol. D'un autre côté, pour des concentrations d'éthanol inférieures à 50 ppm, les configurations divergent. Ceci pourrait s'expliquer par un changement du rapport entre formation d'ozone et destruction d'éthanol change, sans doute traduisant un changement de vitesses de réaction. Un tel changement peut être dû à un chauffage du gaz par la décharge, par exemple. En effet, des faibles concentrations d'éthanol correspondent à des décharges plus puissantes, et donc une dissipation de chaleur plus importante. Le même raisonnement s'applique à la relation entre les concentrations d'éthanol et dioxyde de carbone, montrée dans la figure 5.15, mais dans ce cas la configuration V1 semble se comporter différemment des décharges de surface même pour des concentrations d'éthanol supérieures à 50 ppm.

5.3.3 Concentration d'ozone dans l'air pur

Nous avons aussi réalisé des mesures de la concentration d'ozone généré par des décharges dans l'air pur, sans la présence de l'éthanol. La comparaison entre les deux cas, avec et sans éthanol, est montrée dans la figure 5.16 pour les configurations V1, S1a et S2. Pour les configurations de surface, S1a et S2, la concentration d'ozone la même. Pour la configuration V1, la concentration d'ozone est plus faible dans l'air pur à une fréquence donnée. En revanche, c'est le contraire à une même énergie spécifique. Cela est dû à une différence des énergies spécifiques mesurées entre les deux cas, avec et sans éthanol, comme montré dans la figure 5.17. Nous ne savons pas expliquer les raisons d'une telle différence.

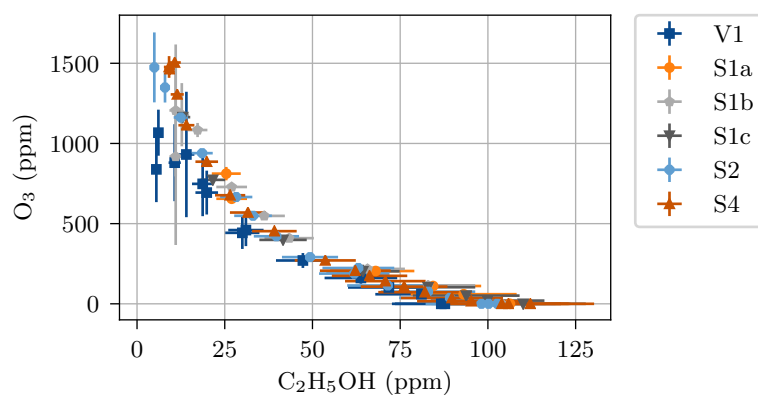


FIGURE 5.14 – Concentration d’ozone (O_3) en fonction de la concentration d’éthanol (C_2H_5OH) pour les différentes configurations.

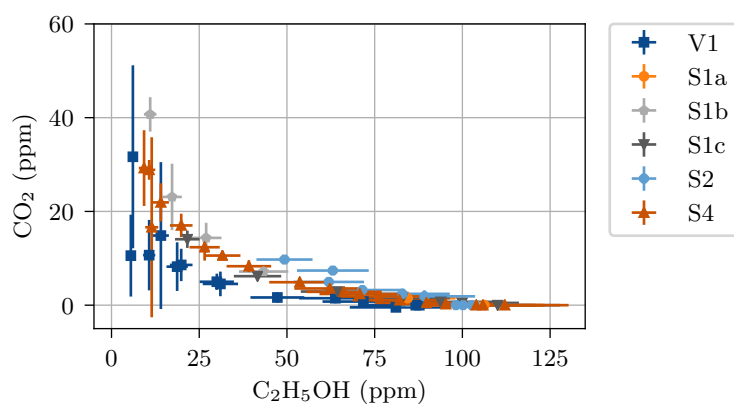


FIGURE 5.15 – Concentration d’dioxyde de carbone (CO_2) en fonction de la concentration d’éthanol (C_2H_5OH) pour les différentes configurations.

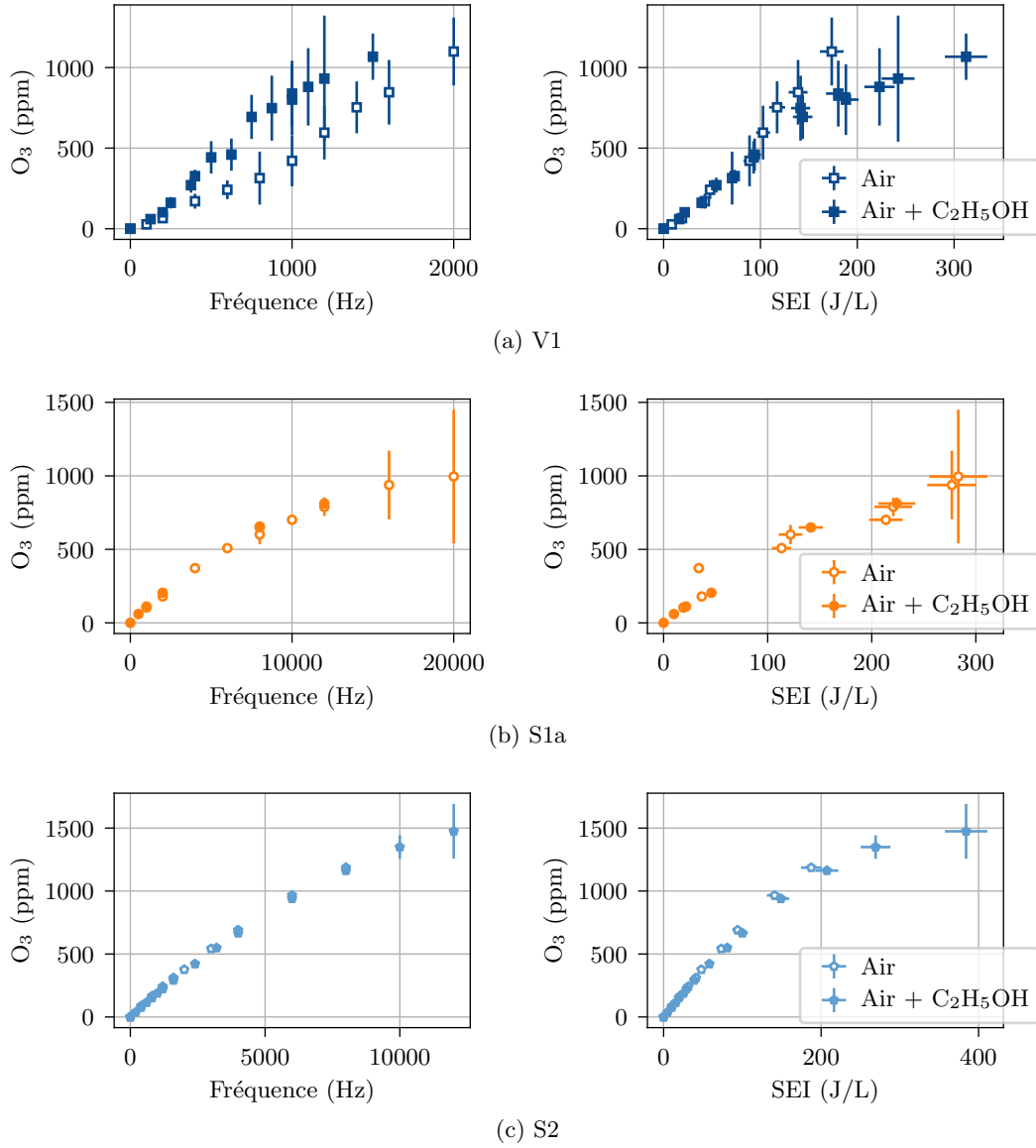


FIGURE 5.16 – Comparaison entre les concentrations d’ozone dans l’air pur et dans l’air avec 100 ppm d’éthanol (C_2H_5OH).

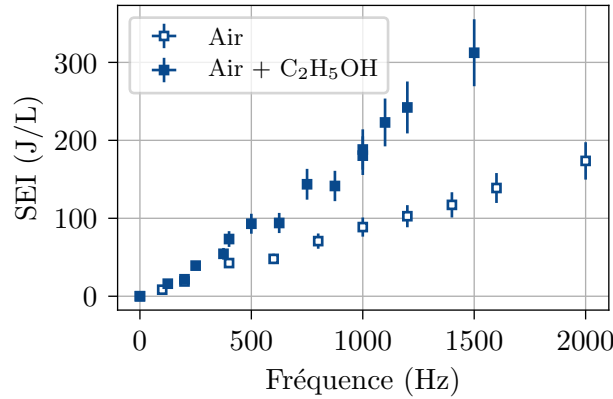


FIGURE 5.17 – Énergies spécifiques obtenues en fonction de la fréquence pour la configuration V1 avec et sans éthanol (C₂H₅OH).

5.3.4 Effet de la concentration initiale

Pour évaluer l'effet de la concentration initiale sur le traitement, nous avons réalisé des essais avec une concentration initiale d'éthanol de 50 ppm et la configuration S2. Les résultats obtenus avec 50 ppm et 100 ppm sont montrés dans la figure 5.18. Nous pouvons voir que la fraction résiduelle semble similaire dans les deux cas. En revanche, la sélectivité en acétaldéhyde est inférieure avec 100 ppm. La concentration d'ozone produite dans la décharge est identique pour les deux concentrations initiales, d'autant plus pour de faibles valeurs de fréquence et énergie spécifique.

5.3.5 Rendement énergétique

Nous avons vu dans le chapitre 4 que le rendement énergétique est un des paramètres fondamentaux pour décrire l'efficacité du traitement de COV par plasma non-thermique. Dans le même chapitre, nous avons développé un modèle de régression linéaire permettant d'estimer la valeur du rendement énergétique à partir de la concentration initiale, l'énergie spécifique, le COV traité, la température du gaz en entrée et du type de réacteur utilisé. D'après ce modèle, décrit dans la section 4.8.3, le rendement énergétique obtenu lors des essais avec le réacteur LPGP serait :

$$EY = 1,17 \times C_0^{0,75} \times SEI^{-0,68} \times W^{0,34} \times T^{0,77} \quad (5.1)$$

avec C_0 égale à 192 mg/m³ (équivalent à 100 ppm), W égale à 46,07 g/mol, T égale à 293 K et SEI variable. Les limites inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance bilatérale à 80 % sont obtenues en multipliant le résultat de l'équation 5.1 par 0,5 et 2, respectivement.

La figure 5.19a compare les rendements énergétiques obtenus avec ce modèle de régression et ceux obtenus expérimentalement pour les différentes configurations en fonction de l'énergie spécifique. La proximité entre la prédiction par le modèle de régression et les résultats expérimentaux est remarquable⁵ pour les énergies spécifiques supérieures à 50 J/L,

5. Il est important de préciser que les données expérimentales présentées dans ce chapitre n'ont pas été incluses dans la base de données utilisée pour l'apprentissage du modèle de régression décrite dans le chapitre 4.

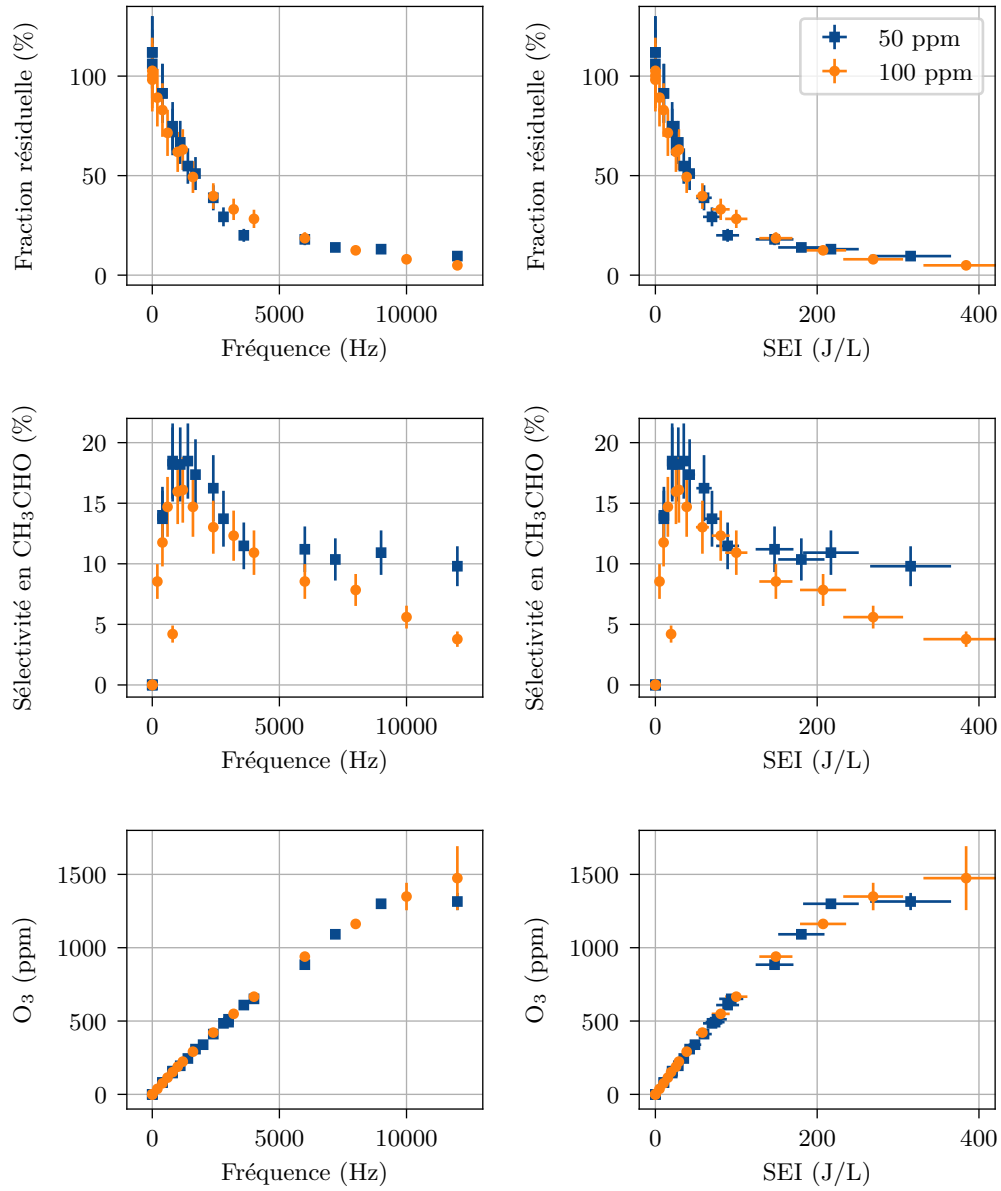
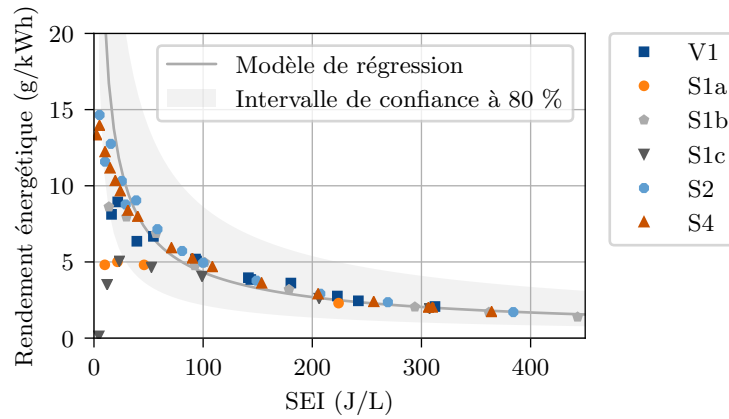
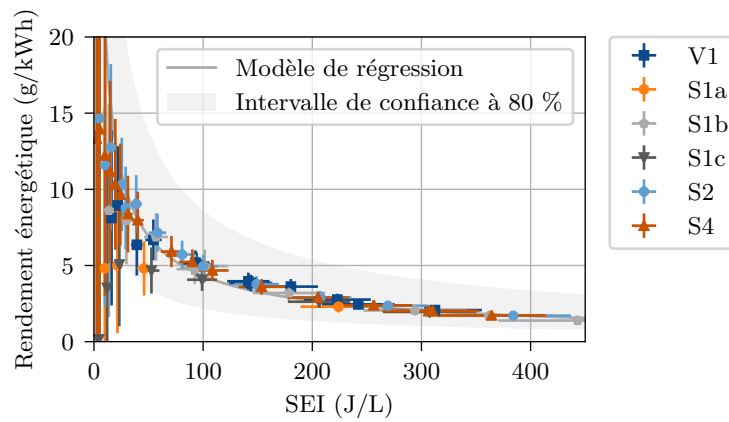


FIGURE 5.18 – Mesures des concentrations d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acétaldéhyde (CH_3CHO) et ozone (O_3) en sortie en fonction de la fréquence (gauche) et de l'énergie spécifique (droite) pour la configuration S2 et deux concentrations initiales d'éthanol : 50 et 100 ppm.



(a) Sans barres d'erreur



(b) Avec barres d'erreur

FIGURE 5.19 – Rendements énergétiques en fonction de l'énergie spécifique obtenus expérimentalement pour les différentes configurations et rendement énergétique calculé avec le modèle de régression linéaire proposé dans le chapitre 4.

mais moins bonnes pour les énergies spécifiques inférieures à cette valeur.

Nous pouvons voir dans la figure 5.19b que l'incertitude des valeurs de rendement énergétique obtenues expérimentalement est très grande pour les faibles valeurs d'énergie spécifique. En effet, l'erreur relative de la mesure de la différence entre les concentrations d'entrée et de sortie est amplifiée lorsque cette différence est faible, c'est-à-dire pour les faibles valeurs d'énergie spécifique. Or, le rendement énergétique est directement proportionnel à cette différence. Les mesures de rendement énergétique sont donc très incertaines pour les faibles valeurs d'énergie spécifique.

La figure 5.20 montre la comparaison entre rendements énergétiques expérimentaux et calculés avec le modèle de régression pour la configuration S2 et deux concentrations initiales d'éthanol : 50 et 100 ppm. Nous pouvons voir que, là encore, le modèle prédit remarquablement les rendements énergétiques pour des énergies spécifiques supérieures à 50 J/L.

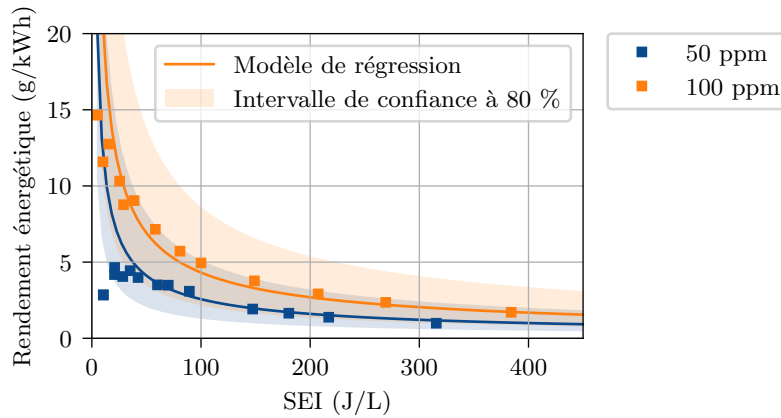


FIGURE 5.20 – Rendements énergétiques en fonction de l'énergie spécifique obtenus expérimentalement et rendement énergétique calculé avec le modèle de régression linéaire proposé dans le chapitre 4 pour la configuration S2 et deux concentrations initiales d'éthanol : 50 et 100 ppm.

Ainsi, d'un côté, nous ne pouvons pas tirer des conclusions à propos de la qualité du modèle de régression pour les valeurs d'énergie spécifique inférieures à 50 J/L à cause de l'incertitude des mesures expérimentales dans cette plage. D'un autre côté, la coïncidence entre valeurs expérimentales et prédiction du modèle pour les valeurs d'énergie spécifique supérieures à 50 J/L, non seulement pour les différentes configurations, mais aussi pour deux valeurs de concentration initiale, nous suggère que le modèle proposé dans le chapitre 4 peut effectivement être utilisé pour comme première estimation du rendement énergétique d'un traitement de COV par plasma non-thermique.

5.4 Modélisation des résultats

Nous décrirons ci-dessous un modèle proposé pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus. L'objectif de ce modèle est de lier le caractère hétérogène des décharges de surface aux concentrations d'éthanol et acétaldéhyde mesurées en sortie du réacteur LPGP en fonction de l'énergie spécifique. Notamment, nous cherchons à comprendre pour-

quoi la concentration d'éthanol peine à atteindre zéro, même aux énergies spécifiques élevées.

5.4.1 Description du modèle à deux zones

Pour simplifier la lecture, l'éthanol et l'acétaldéhyde seront notés A et B, respectivement.

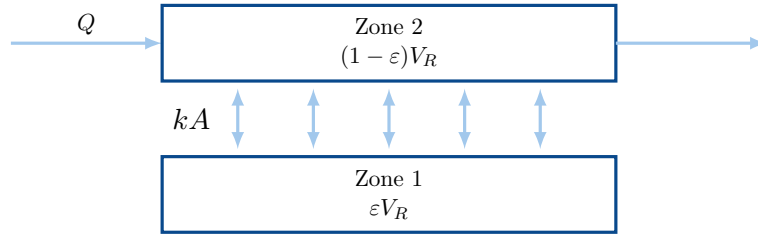
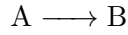
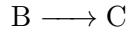


FIGURE 5.21 – Schéma du modèle de réacteur plasma utilisé. La zone 1 correspond à la zone réactive où agissent les micro-décharges.

Dans notre modèle, le réacteur est divisé en deux zones : 1 et 2. Ces zones occupent respectivement des fractions ε et $(1 - \varepsilon)$ du volume du réacteur V_R . Des micro-décharges ont lieu dans le réacteur à chaque impulsion de tension, modifiant la composition du gaz dans la zone 1. Le gaz passant par la zone 2 échange de la matière avec la zone 1, la zone réactive. Ce modèle est schématisé dans la figure 5.21. À chaque impulsion, les micro-décharges détruisent une fraction α_A des molécules du composé A présentes dans la zone 1, suivant la réaction :



et une fraction α_B du composé B suivant :



Les zones 1 et 2 échangent de la matière avec un coefficient d'échange k à travers une surface d'échange A .

En supposant que le réacteur atteindra un régime quasi-stationnaire où les quantités de A et B restent en moyenne (au sens temporel) constantes, nous écrivons :

$$kA(C_{A,2} - C_{A,1}) - f\alpha_A C_{A,1}\varepsilon V_R = 0 \quad (5.2)$$

$$kA(C_{B,2} - C_{B,1}) - f(\alpha_B C_{B,1} - \alpha_A C_{A,1})\varepsilon V_R = 0 \quad (5.3)$$

alors que, en admettant un écoulement de type piston, les bilans de A et B dans la zone 2 s'écrivent :

$$u(1 - \varepsilon)V_R \frac{dC_{A,2}}{dx} = kA(C_{A,1} - C_{A,2}) \quad (5.4)$$

$$u(1 - \varepsilon)V_R \frac{dC_{B,2}}{dx} = kA(C_{B,1} - C_{B,2}) \quad (5.5)$$

Nous pouvons démontrer⁶ qu'en sortie du réacteur ($x = L$), les concentrations de A et B sont données par :

$$C_A = C_0 \exp\left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A}\right) \quad (5.6)$$

6. La démonstration est donnée dans l'annexe B.

$$C_B = C_0 \frac{Da_A}{Da_B - Da_A} \left[\exp\left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A}\right) - \exp\left(-\frac{NDa_B}{N + Da_B}\right) \right] \quad (5.7)$$

où nous avons utilisé les nombres sans dimension suivants :

$$N = kA\tau/V_R = \tau/\tau_k \quad (5.8)$$

$$Da_A = \alpha_A \varepsilon f \tau = \tau/\tau_{c,A} \quad (5.9)$$

$$Da_B = \alpha_B \varepsilon f \tau = \tau/\tau_{c,B} \quad (5.10)$$

avec :

$\tau = V_R/Q$ est le temps de passage du fluide dans le réacteur ;

$\tau_k = V_R/kA$ est un temps caractéristique de l'échange de matière entre les zones 1 et 2 ;

$\tau_{c,A} = 1/\varepsilon\alpha_A f$ et $\tau_{c,B} = 1/\varepsilon\alpha_B f$ sont des temps caractéristiques de la chimie pour A et B respectivement.

Il est intéressant de noter ici que les valeurs de Da_A et Da_B sont directement proportionnelles au nombre d'impulsions qui agissent sur un élément de fluide pendant son passage dans le réacteur : $N_p = f\tau$.

Ainsi, d'après notre modèle, les concentrations de A et B sont des fonctions des paramètres C_0 , N , Da_A et Da_B , et donc de C_0 , τ , $\varepsilon\alpha_A$, $\alpha_B\varepsilon$, τ_k et f .

Passons en revue les hypothèses adoptées dans l'établissement du modèle :

1. Les micro-décharges agissent sur une fraction ε du volume du réacteur, celle-ci est constante et faible devant le volume du réacteur ($\varepsilon \ll 1$).
2. Les micro-décharges détruisent des fractions α_A des molécules de A et α_B de celles de B, α_A et α_B ne dépendent pas de la fréquence de répétition des impulsions ni des concentrations de A ou B. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où les mécanismes de terminaison linéaire, typiquement la formation d'ozone, dominent la consommation des radicaux produits par la décharge (voir le travail de Rosocha et Korzekwa [146]).
3. La température du réacteur reste constante et uniforme au sein du réacteur, sans augmenter avec la fréquence des impulsions et, en particulier, n'impacte pas les taux de réaction. Cette hypothèse est raisonnable pour un réacteur petit, dont les surfaces d'échange permettant des pertes thermiques sont importantes par rapport à son volume, et pour les fréquences plus faibles.
4. La zone 1 échange de la matière avec la zone 2 par un coefficient d'échange k et une surface de contact A , nous supposons que kA/V_R ne dépend pas de la fréquence de répétition des impulsions.
5. L'écoulement se comporte comme un écoulement de type piston.
6. L'effet des micro-décharges est moyenné dans le temps, hypothèse d'autant plus valable que la période de répétition des impulsions est faible devant le temps de séjour.
7. Le réacteur fonctionne en régime stationnaire.
8. La réaction $A \longrightarrow B$ est le seul mécanisme de destruction de A, ce qui implique que toute molécule de A détruite forme une molécule de B. Cela n'est pas forcément le cas si des mécanismes plus complexes sont à l'œuvre.

Nous pouvons remarquer que deux cas limites sont possibles :

- $Da_A = \alpha_A \varepsilon f \tau \ll N$: la destruction de A par les décharges est le processus limitant. La concentration de A en sortie est égale à $C_A = C_0 \exp(-Da_A)$.
- $Da_A = \alpha_A \varepsilon f \tau \gg N$: le transfert entre les zones deux zones est le processus limitant. La concentration de A est égale à $C_A = C_0 \exp(-N)$.

Ainsi, si la fréquence (et donc $Da_A = \alpha_A \varepsilon f \tau$) est augmentée progressivement, la concentration en sortie diminuera exponentiellement d'abord pour devenir constante lorsque le transfert deviendra le processus limitant.

Le modèle décrit ici s'assimile au modèle de réacteur chromatographique décrit dans les travaux de Villermaux [181, 182]. Dans ce dernier modèle, développé pour l'étude de colonnes de chromatographie, une phase mobile échange de la matière avec une phase stationnaire, avec possibilité de réactions dans chacune des deux phases.

Ce modèle peut être lié à l'énergie caractéristique communément utilisé dans la littérature comme décrit dans la section 4.2.5 du chapitre 4, si cette énergie caractéristique est définie comme :

$$\beta = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{dC_A}{dSEI} \Big|_{SEI=0} \right)^{-1} \quad (5.11)$$

où SEI est l'énergie spécifique :

$$SEI = \frac{f E_p}{Q} = \frac{f \tau E_p}{V_R} = \frac{N_p E_p}{V_R} \quad (5.12)$$

Si τ , E_p et V_R sont constants, l'énergie caractéristique s'écrit :

$$\beta = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{dC_A}{dSEI} \Big|_{SEI=0} \right)^{-1} = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{df}{dSEI} \frac{dC_A}{df} \Big|_{f=0} \right)^{-1} \quad (5.13)$$

La dérivée de la fréquence f par rapport à l'énergie spécifique peut être obtenue à partir de l'équation 5.12 :

$$\frac{df}{dSEI} = \frac{V_R}{\tau E_p} \quad (5.14)$$

pendant que la dérivée de C_A par rapport à f peut être obtenue à partir de l'équation 5.6 :

$$\frac{dC_A}{df} \Big|_{f=0} = -C_0 \frac{dDa_A}{df} = -C_0 \varepsilon \alpha_A \tau \quad (5.15)$$

Cela nous permet d'écrire enfin :

$$\beta = \frac{E_p}{\varepsilon \alpha_A V_R} \quad (5.16)$$

Il est intéressant de remarquer aussi que selon le modèle décrit précédemment, nous pouvons écrire l'équation 5.6 sous la forme :

$$-\frac{1}{\ln(C_A/C_0)} = \frac{1}{N} + \frac{1}{Da_A} = \frac{1}{N} + \frac{1}{\alpha_A \varepsilon \tau} \tau_p \quad (5.17)$$

Ainsi, si N et $\alpha \varepsilon \tau$ sont constantes, l'opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle $-1/\ln(C_A/C_0)$ est une fonction linéaire de $\tau_p = 1/f$. Le terme N correspond à l'inverse de l'intersection de cette fonction linéaire avec l'axe des ordonnées et le terme $\alpha_A \varepsilon \tau$ à l'inverse de sa pente. Cela nous fournit une méthode graphique pour vérifier aisément l'importance des chacun de ces deux termes, comme nous verrons dans la section 5.4.2.

5.4.2 Application aux résultats expérimentaux

Comme décrit dans la section précédente, d'après notre modèle, les concentrations de A et B sont fonctions de C_0 , τ , $\varepsilon\alpha_A$, $\alpha_B\varepsilon$, τ_k et f . Pour chaque mesure expérimentale, C_0 , τ et f sont connus. Reste à chercher les paramètres τ_k , $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ qui correspondent aux n mesures des concentrations d'éthanol et d'acétaldéhyde réalisées pour chaque configuration, notées $(C_{A,1} \ C_{A,2} \ \dots \ C_{A,n})$ et $(C_{B,1} \ C_{B,2} \ \dots \ C_{B,n})$ respectivement. Pour cela, nous avons utilisé l'algorithme Levenberg-Marquardt pour minimiser la fonction coût suivante :

$$F(\tau_k, \varepsilon\alpha_A, \alpha_B\varepsilon) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{C_A(f_i, \tau, C_0 | \log \tau_k, \varepsilon\alpha_A, \alpha_B\varepsilon) - C_{A,i}}{\sigma_{A,i}} \right]^2 + \sum_{i=1}^n \left[\frac{C_B(f_i, \tau, C_0 | \log \tau_k, \varepsilon\alpha_A, \alpha_B\varepsilon) - C_{B,i}}{\sigma_{B,i}} \right]^2 \quad (5.18)$$

où $\sigma_{A,i}$ et $\sigma_{B,i}$ sont les écarts-types des mesures $C_{A,i}$ et $C_{B,i}$, décrits dans la section A.2.

Tableau 5.3 – Paramètres τ_k , $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ obtenus pour chaque configuration.

Configuration	$\log \tau_k$ (s)	$\varepsilon\alpha_A \times 10^3$	$\varepsilon\alpha_B \times 10^3$	$\varepsilon\alpha_A/E_p$ (J^{-1})	β (J/L)
V1	$-1,7 \pm 1,5$	9 ± 4	30 ± 10	4 ± 2	70 ± 30
S1a	$-1,1 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,7$	$2,0 \pm 2,0$	3 ± 2	70 ± 50
S1b	$-1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,7$	5 ± 2	50 ± 20
S1c	$-1,4 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,9$	$2,6 \pm 0,5$	90 ± 20
S2	$-1,4 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,5$	6 ± 2	$4,6 \pm 1,3$	50 ± 20
S4	$-1,2 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,9$	9 ± 2	$5,0 \pm 1,2$	50 ± 10

Les valeurs obtenues pour les paramètres τ_k , $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ pour chaque configuration sont données dans le tableau 5.3, ainsi que les valeurs de $\varepsilon\alpha_A/E_p$ et de β (calculée à partir de l'équation 5.16). Les figures 5.22 et 5.23 montrent les ellipses d'incertitude associées.

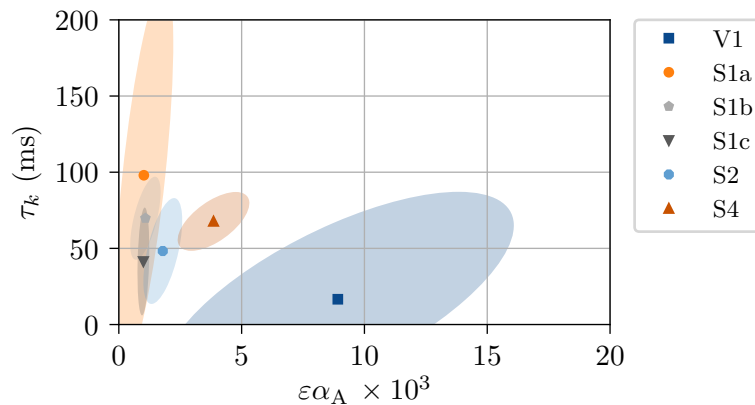


FIGURE 5.22 – Ellipses d'incertitude à 95 % pour les paramètres τ_k et $\varepsilon\alpha_A$ pour chaque configuration.

Les figures 5.24 et 5.25 montrent la comparaison entre les concentrations obtenues expérimentalement (points) et les concentrations calculées avec notre modèle (lignes pleines),

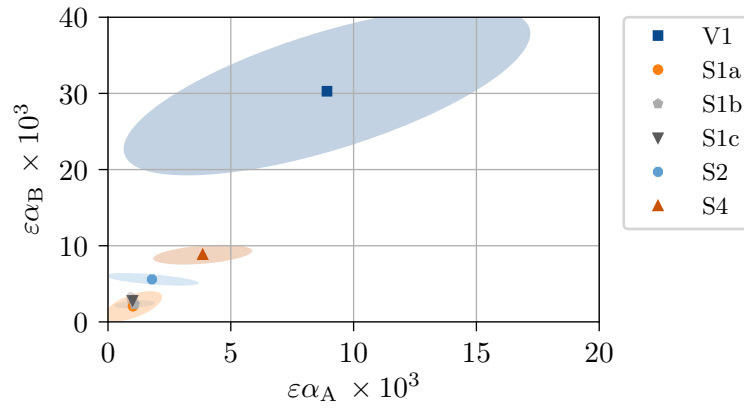


FIGURE 5.23 – Elipses d'incertitude à 95 % pour les paramètres τ_k et $\varepsilon\alpha_B$ pour chaque configuration.

pour l'éthanol (C_A) et l'acétaldéhyde (C_B), respectivement. La figure 5.26 montre la même comparaison pour la concentration d'acétaldéhyde en fonction de celle d'éthanol. La comparaison est très bonne pour la concentration d'éthanol, le modèle réussit à reproduire le ralentissement de la décroissance de la concentration avec l'augmentation de la fréquence. En revanche, le modèle tend à sous-estimer la concentration d'acétaldéhyde pour les valeurs de fréquence élevées. Cet effet est bien visible sur les figures 5.25 et 5.26.

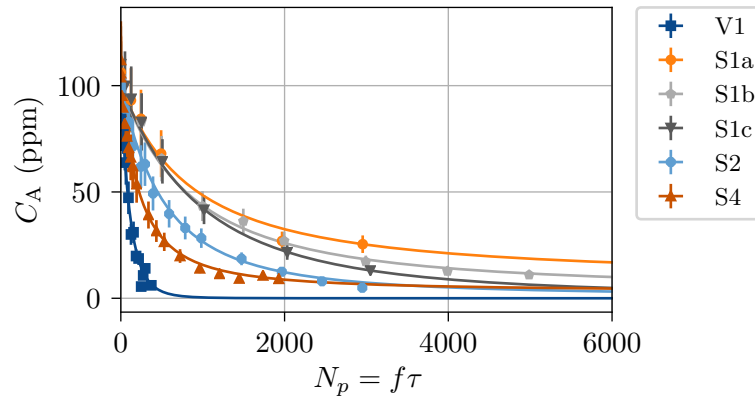


FIGURE 5.24 – Concentration d'éthanol C_A en fonction du nombre d'impulsions $N_p = f\tau$. Comparaison entre les mesures expérimentales (points) et les résultats du modèle (lignes pleines) pour les paramètres donnés dans le tableau 5.3.

En ce qui concerne les paramètres estimés, deux points sont remarquables. Tout d'abord, la valeur de τ_k est du même ordre de grandeur dans toutes les configurations, étant légèrement supérieure pour la configuration V1. Cela pourrait s'expliquer par une plus grande surface d'échange entre les micro-décharges et leur environnement dans les décharges de volume. Des plus, les valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\alpha_B\varepsilon$ sont aussi très intéressantes car, pour les configurations de surface, ces valeurs augmentent linéairement avec le nombre d'électrodes et donc leur longueur.

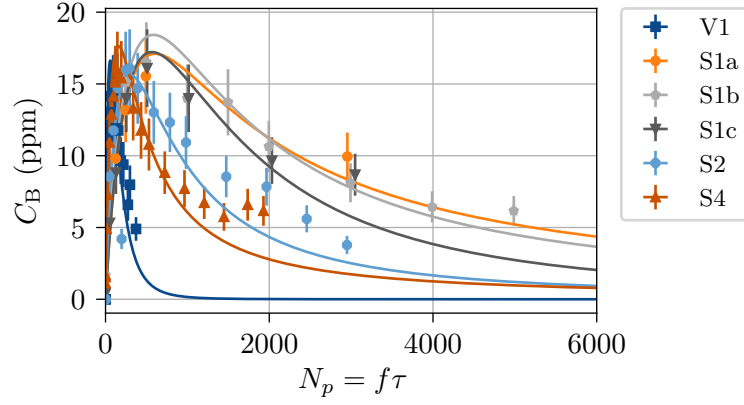


FIGURE 5.25 – Concentration d'acétaldéhyde C_B en fonction du nombre d'impulsions $N_p = f\tau$. Comparaison entre les mesures expérimentales (points) et les résultats du modèle (lignes pleines) pour les paramètres donnés dans le tableau 5.3.

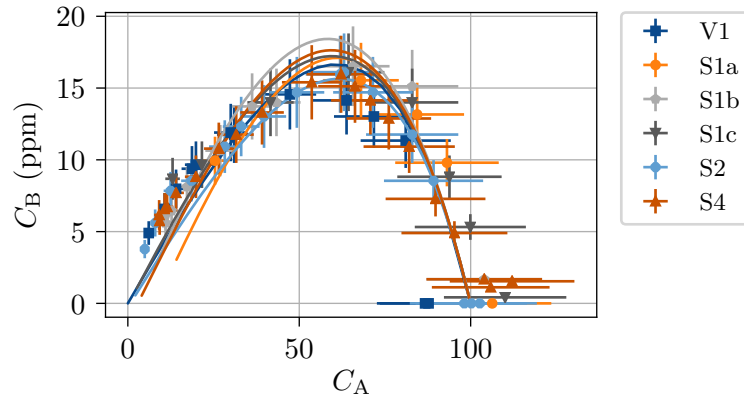


FIGURE 5.26 – Concentration d'acétaldéhyde C_B en fonction de la concentration d'éthanol C_A . Comparaison entre les mesures expérimentales (points) et les résultats du modèle (lignes pleines) pour les paramètres donnés dans le tableau 5.3.

5.4.2.1 Les termes $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$

Les figures 5.27 et 5.28 montrent les valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$, respectivement, en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations S1a, S2 et S4. Les coefficients angulaires obtenus sont de $(0,94 \pm 0,08) \times 10^{-3}$ et $(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$ pour $\varepsilon\alpha_A/N_{el}$ et $\varepsilon\alpha_B/N_{el}$ et respectivement. Cela indique que le ratio α_B/α_A est égal à $2,5 \pm 0,3$. La figure 5.29 montre que ce ratio semble valable même pour la configuration V1. Le fait que les valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ augmentent linéairement avec le nombre d'électrodes indique que les caractéristiques de la décharge ne changent pas entre les configurations S1a, S2 et S4. ε augmentant linéairement avec le nombre d'électrodes, α_A et α_B restent constantes. Cependant, l'énergie moyenne dissipée par impulsion par longueur d'électrode est nettement supérieure pour la configuration S1a que pour les configurations S2 et S4. Cela renforce le doute sur la qualité de la mesure de l'énergie dissipée pour S1a, exposé plus tôt. Les ratios $\varepsilon\alpha_A/E_p$ et les valeurs de l'énergie caractéristique β calculées d'après l'équation 5.16 sont donnés dans le tableau 5.3, même si ces valeurs souffrent du même doute associé aux mesures de E_p . De plus, les incertitudes associées aux valeurs obtenues pour β empêchent une comparaison significative entre les efficacités énergétiques des différentes configurations.

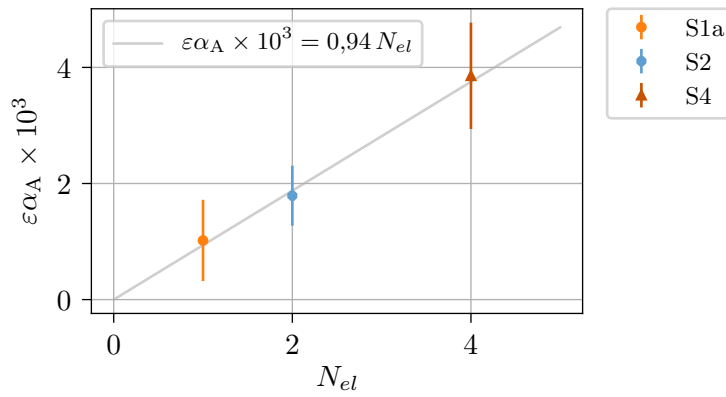


FIGURE 5.27 – $\varepsilon\alpha_A$ en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.

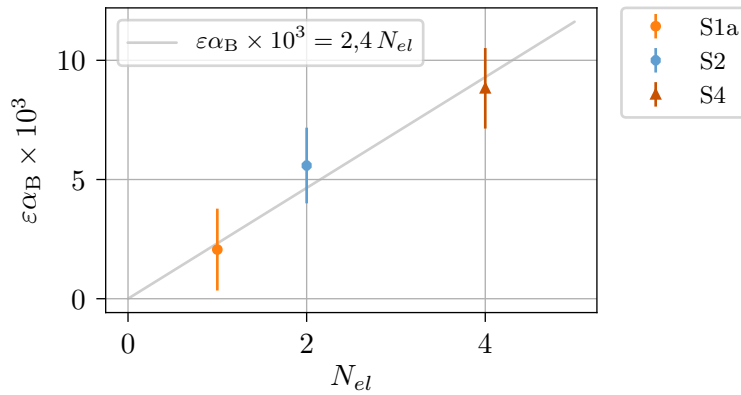
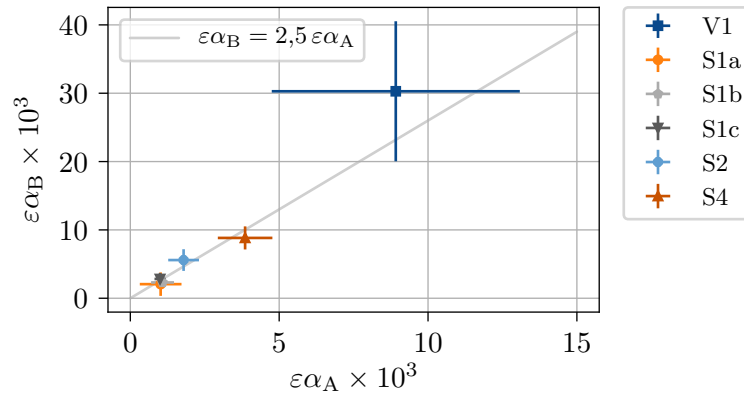
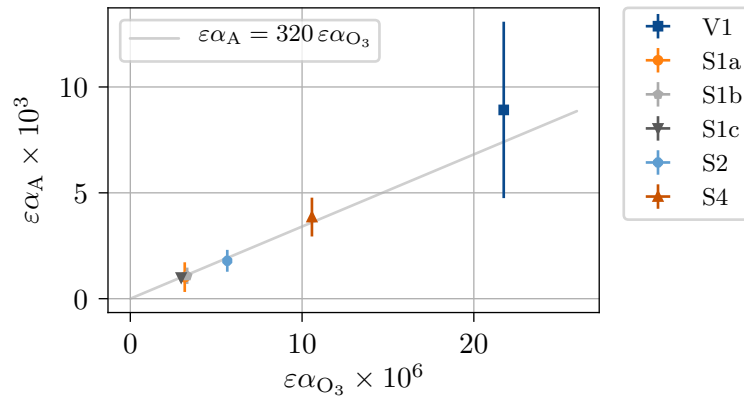


FIGURE 5.28 – $\varepsilon\alpha_B$ en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.

FIGURE 5.29 – Valeurs de $\varepsilon\alpha_B$ en fonction de $\varepsilon\alpha_A$ pour les différentes configurations.

Nous pouvons aussi comparer les valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$ aux taux de production d’ozone donnés dans le tableau 5.2. Ces taux en ppm/kHz permettent d’obtenir le produit $\varepsilon\alpha_{O_3}$ entre la fraction α_{O_3} de l’oxygène moléculaire converti en ozone dans les micro-décharges à chaque impulsion et la fraction volumique de la zone 1, ε . Pour cela, il suffit de diviser la valeur en ppm/kHz par le temps de passage τ , par la fraction molaire de l’oxygène dans l’air, égale à 20 %, et par le nombre de molécules d’ozone formées par une molécule d’oxygène, $2/3$. La relation entre les valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_{O_3}$ est montrée dans la figure 5.30. Le ratio obtenu entre α_A et α_{O_3} est égal à 320 ± 30 . Ce ratio semble également indépendant de la configuration. Cela signifie que, lorsque la concentration de A est de 100 ppm, le nombre de molécules d’ozone produites pour chaque molécule de A détruite est égal à :

$$\frac{\alpha_{O_3} C_{O_2}}{\alpha_A C_A} = \frac{0,20}{100 \times 10^{-6} \times 320} \approx 6 \quad (5.19)$$

FIGURE 5.30 – Valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ en fonction de $\varepsilon\alpha_{O_3}$ pour les différentes configurations.

5.4.2.2 Le terme d’échange N

Contrairement aux valeurs de $\varepsilon\alpha_A$ et $\varepsilon\alpha_B$, les valeurs de τ_k et N pour les configurations de surface semblent indépendantes du nombre d’électrodes. Cela est montré dans la figure

5.31 et 5.32, respectivement. En particulier, les valeurs estimées pour N sont égales à 2,5, 5,2 et 3,5 pour les configurations S1a, S2 et S4 respectivement, ce qui correspond à des temps caractéristiques τ_k de 92, 44 et 64 ms. Cependant, à cause des grandes incertitudes sur les estimations, nous ne pouvons pas l'affirmer ou infirmer cette hypothèse avec certitude.

Pour que $N = kA\tau/V_R$ soit indépendant du nombre d'électrodes, il faut que le terme kA le soit aussi, car τ/V_R est égal à l'inverse du débit, qui reste le même pour toutes les configurations. *A priori*, nous pouvons penser que la surface d'échange entre les zones augmente linéairement avec le nombre d'électrodes, telle que ε . Pour avoir N constant, nous devrions donc avoir k inversement proportionnel au nombre d'électrodes, ce qui serait difficile à expliquer. Une autre possibilité est que l'action hydrodynamique de la décharge contribue à disperser le contenu de la zone réactive tout au long de la surface du diélectrique, de telle sorte que la surface d'échange A soit approximativement égale à la surface interne du diélectrique, qui est donc constante. Cette action pourrait correspondre à un écoulement secondaire parallèle à la surface du diélectrique tel que ceux mis en évidence par Correale [34] ou Zhu *et al.* [206]. De plus, l'analyse de traces de dépôt sur des plaques de diélectrique utilisés lors des essais à l'échelle pilote corrobore cette hypothèse, comme nous verrons dans le chapitre 7.

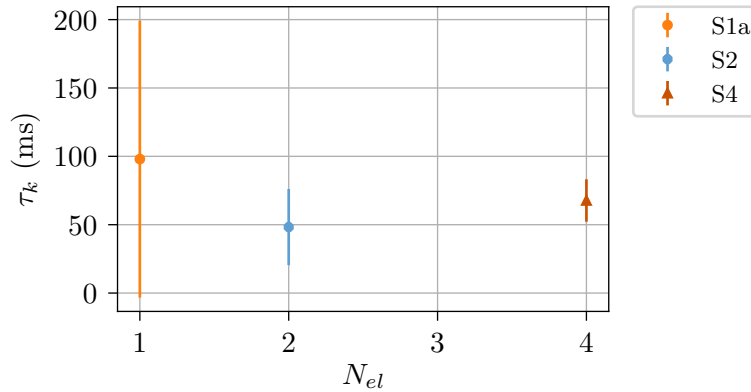


FIGURE 5.31 – Valeurs de τ_k en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.

Enfin, la figure 5.33 montre l'opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle $-1/\log(C_A/C_0)$ en fonction de la période de répétition des impulsions τ_p , pour les mesures expérimentales (points) et pour les résultats du modèle (lignes pleines) calculés à l'aide de l'équation 5.17 pour les paramètres donnés dans le tableau 5.3. Comme l'incertitude sur les valeurs de $-1/\log(C_A/C_0)$ deviennent trop importantes lorsque $-1/\log(C_A/C_0)$ augmente, c'est-à-dire lorsque la fraction résiduelle C_A/C_0 est proche de l'unité, nous montrons seulement le détail pour $-1/\log(C_A/C_0) < 4$ dans la figure, afin de donner à celle-ci plus de lisibilité. Nous y voyons que les valeurs expérimentales suivent effectivement des droites. De plus, l'ensemble des configurations de surface semble croiser l'axe des ordonnées au même point, indiquant des valeurs de N proches. La configuration V1, en revanche, croise l'axe des ordonnées proche de l'origine, indiquant une valeur de N plus importante, et donc plus d'homogénéité.

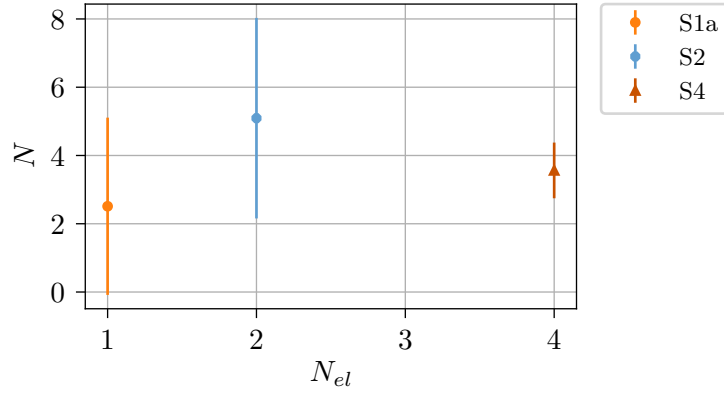


FIGURE 5.32 – Valeurs de τ_k en fonction du nombre d'électrodes N_{el} pour les configurations de surface.

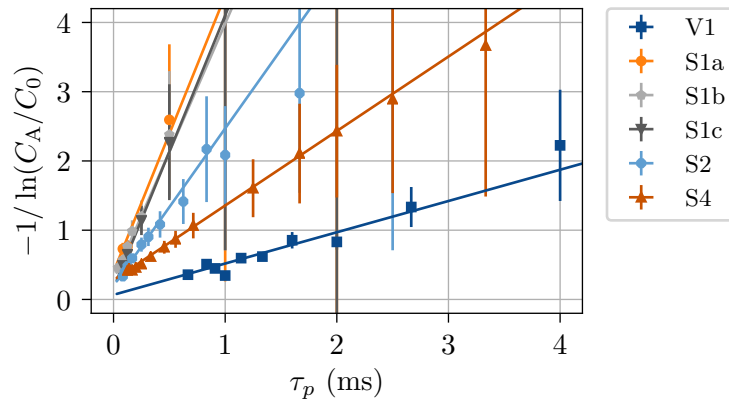


FIGURE 5.33 – Opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle en fonction de la période de répétition des impulsions τ_p , pour les mesures expérimentales (points) et pour les résultats du modèle (lignes pleines) pour les paramètres donnés dans le tableau 5.3.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les essais préliminaires à petite échelle réalisés en collaboration avec le laboratoire LPGP.

Les résultats obtenus nous montrent que les performances des décharges à barrière diélectrique en configuration de surface et volume alimentées par des impulsions nanoseconde sont équivalentes, à énergie spécifique fixe, dans les conditions des essais réalisés. Les énergies dissipées par impulsion par unité de longueur d'électrode avec la configuration de volume étant plus de dix fois plus importantes que celles avec les configurations de surface, la configuration de volume permet d'obtenir un réacteur plus compact. D'un autre côté, les décharges de surface semblent plus stables et peuvent être amorcées à des tensions plus faibles, ce qui constitue un avantage pour la mise en œuvre du procédé.

Nous avons vu également que les rendements énergétiques obtenus expérimentalement pouvaient être remarquablement prédits par le modèle de régression établi dans le chapitre 4. Et cela, quelle que soit la configuration du réacteur et pour deux concentrations initiales d'éthanol, 50 et 100 ppm. Les écarts entre valeurs expérimentaux et le modèle de régression ne deviennent importants que pour les faibles valeurs d'énergie spécifique, où l'incertitude sur les valeurs expérimentales augmente considérablement. Ce modèle de régression semble donc un outil prometteur pour le pré-dimensionnement d'un procédé de traitement de COV par plasma non-thermique.

Dans le but d'expliquer certains résultats expérimentaux obtenus, nous avons établi un modèle analytique basé sur un réacteur divisé en deux zones, dans l'une desquelles a lieu la destruction des COV par plasma. Ce modèle met en évidence quel rôle le transport de masse entre les différentes zones du réacteur pourrait avoir dans le traitement. Il est capable de reproduire l'allure observée de la concentration d'éthanol en sortie du réacteur en fonction de l'énergie spécifique. Selon ce modèle, au-delà d'une certaine fréquence de répétition des impulsions, le transport de masse vers la zone réactive du réacteur devient le facteur limitant du traitement. Aspect intéressant d'un point de vue expérimental, les paramètres de ce modèle peuvent être obtenus à partir de simples régressions linéaires. En effet, d'après le modèle, l'opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle, $-1/\log(C_A/C_0)$, est une fonction linéaire de la période de répétition des impulsions, $\tau_p = 1/f$.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, la façon dont ils sont interprétés et la connaissance, parfois tacite, acquise par la pratique lors des essais réalisés forment le socle sur lequel a été conçu le réacteur RECOVER. Ce réacteur sera décrit dans le chapitre 6.

Chapitre 6

Conception du réacteur RECOVER

6.1 Introduction

Un des axes principaux de cette thèse est le développement d'un réacteur basé sur plasma non-thermique à échelle pilote pour le traitement de composés organiques volatils dans un milieu industriel. Cet axe s'insère dans le cadre du projet RECOVER, soutenu par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et mené en partenariat avec les sociétés MANE et STREAMER et le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) de l'Université Paris-Sud. Le réacteur pilote, ainsi que le projet RECOVER, ont pour objectif global démontrer la faisabilité du procédé de traitement de COV par plasma non-thermique et mettre en évidence des éventuels verrous technologiques existants pour la montée en échelle de ce procédé. Ce chapitre décrit le réacteur pilote conçu, tout en discutant certains aspects de sa conception.

6.2 Contexte d'utilisation

Dans le cadre du projet RECOVER, le réacteur pilote a été conçu pour être installé en sortie d'une unité pilote d'atomisation destinée à des études d'industrialisation et située sur un site industriel de la société MANE. L'atomisation est un procédé de séchage utilisé pour l'encapsulation d'arômes par la société MANE. Dans ce procédé, l'arôme, un mélange complexe de molécules, est d'abord dispersé dans une solution support sous forme d'émulsion. Ensuite, dans l'atomiseur, cette émulsion est soumise à un courant d'air chaud, qui va la sécher. Lors du séchage, les molécules d'arôme restent piégées dans les particules de matrice de support. Le courant d'air chargé en particules passe par un ou deux filtres cyclones, où les particules sont récupérées. Cependant, l'air en sortie du cyclone contient toujours des molécules de COV. Ces molécules de COV en sortie du traitement seront la cible du traitement par le réacteur RECOVER.

6.3 Objectifs du réacteur RECOVER

Les objectifs du réacteur RECOVER, découlés de ceux du projet homonyme et tels que définis au démarrage de la conception, sont les suivants :

1. Traiter efficacement les molécules de composés organiques volatils ciblées par la société MANE ;
2. Être modulaire, permettant la montée en échelle, l'extrapolation de résultats expérimentaux et d'éventuelles modifications ;
3. Être robuste, simple, de maintenance facile, économiquement viable ;
4. Satisfaire les contraintes associées à l'installation dans un site industriel agroalimentaire ;
5. Permettre le test d'échantillons d'électrocéramiques STREAMER.

Les quatre premiers objectifs sont directement liés à la démonstration de la faisabilité du procédé de traitement de COV par plasma non-thermique, but principal du projet RECOVER. En particulier, le deuxième objectif vise à donner une certaine flexibilité au réacteur, pour faire face au caractère incertain d'un projet de recherche tel que le projet RECOVER. Le troisième vise à tenir compte de certains critères qui seront importants non seulement pour l'adoption d'un tel procédé à échelle industrielle, mais aussi pour la réalisation d'essais avec le réacteur RECOVER.

Les contraintes mentionnées par le quatrième objectif sont de plusieurs types. Nous pouvons citer les contraintes spatiales, le réacteur RECOVER devant être intégré dans un site pré-existant. L'atomiseur fonctionnant par *batches* et étant lavé aux grandes eaux et à la vapeur après chaque utilisation, le réacteur doit supporter un environnement humide et le contact avec l'eau liquide. Enfin, mais non moins important, la conception du réacteur doit assurer la sécurité de l'opération lors des essais.

Le cinquième objectif découle du choix de baser le développement du réacteur sur un diélectrique classique dans un premier moment, plutôt que sur les électrocéramiques développées par STREAMER, initialement prévues par le projet RECOVER. Les électrocéramiques sont des matériaux innovants qui peuvent substituer les diélectriques utilisés traditionnellement pour générer les plasmas non-thermiques par des décharges à barrière diélectrique. Ces matériaux, développées par la société STREAMER, sont des composites anisotropes qui se comportent comme isolants en-dessous d'un certain seuil de tension et conducteurs au-dessus [40]. Les caractéristiques de ces électrocéramiques permettraient d'obtenir des décharges nettement plus puissantes à des tensions plus faibles [126]. Cependant, le caractère très innovant de ces matériaux présentait un certain risque pour la réalisation d'un réacteur à échelle pilote. Nous avons préféré de minimiser ce risque en utilisant un matériau plus classique dans un premier moment, tout en laissant la porte ouverte à l'utilisation des électrocéramiques.

6.4 Description des principaux choix de design

Le développement du réacteur a impliqué nombreux choix de design. Pour certains, les décisions ont été basées sur des résultats expérimentaux ou des informations disponibles dans la littérature concernant leur impact sur la performance du traitement. Pour d'autres, les choix ont été guidés plutôt par pragmatisme, des aspects économiques ou la poursuite

de la simplicité. Dans tous les cas, nous avons gardé à l'esprit les objectifs exposés dans la section 6.3. Nous décrivons ci-dessous les principaux choix dans le tableau 6.1. Le choix des matériaux utilisés dans la construction du réacteur a aussi une grande importance dans le design. Ces choix sont résumés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.1 – Choix de design

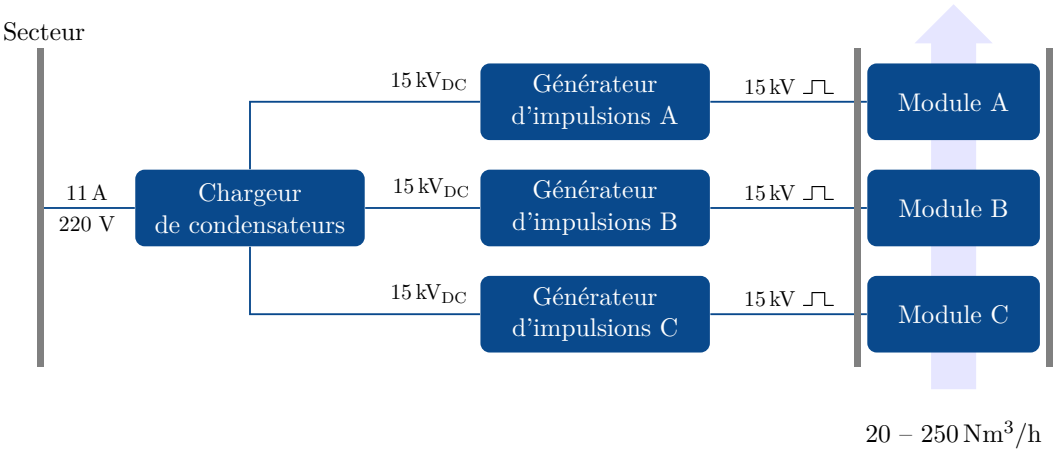
Configuration DBD volume x surface ?	Les résultats expérimentaux décrits dans le chapitre 5 montrent des efficacités comparables entre les configurations de volume et surface. Cependant, ces dernières une plus grande stabilité, l'énergie par impulsion restant relativement constante, et demandent des amplitudes de tension plus faibles.
Configuration plane x cylindrique ?	La configuration plane a été choisie car elle permet un assemblage et une connexion électrique des électrodes plus simple.
Réacteur piston x parfaitement mélangé ?	Le réacteur piston permet une efficacité plus grande pour les réactions d'ordre supérieure à un [183], ce qui est le cas pour le traitement des COV.
Réacteurs en série ?	Des réacteurs en série permettent de s'approcher d'une configuration piston, même en cas de mélange dans le réacteur [183]. De plus, cela permet de commencer par des premiers tests pour un seul module et de diviser l'alimentation électrique en modules plus petits. Trois modules semble un bon compromis entre performance, flexibilité et encombrement.
Hauteur des canaux ?	Une hauteur de 10 mm a été retenue : compromis entre couverture du plasma et perte de charge.
Longueur des modules ?	Une longueur de 120 mm a été retenue : compromis entre longueur du plasma et temps de passage d'une part et perte de charge, encombrement et coût d'autre part.
Nombre de canaux ?	9 canaux : compromis entre temps de passage, longueur du plasma d'une part et vitesse d'entrée, coût et encombrement d'autre part.
Placement des électrodes internes ?	Des électrodes placés perpendiculairement au sens de l'écoulement, pour rendre plus facile la connexion électrique.

6.5 Principe de fonctionnement du réacteur RECOVER et spécifications

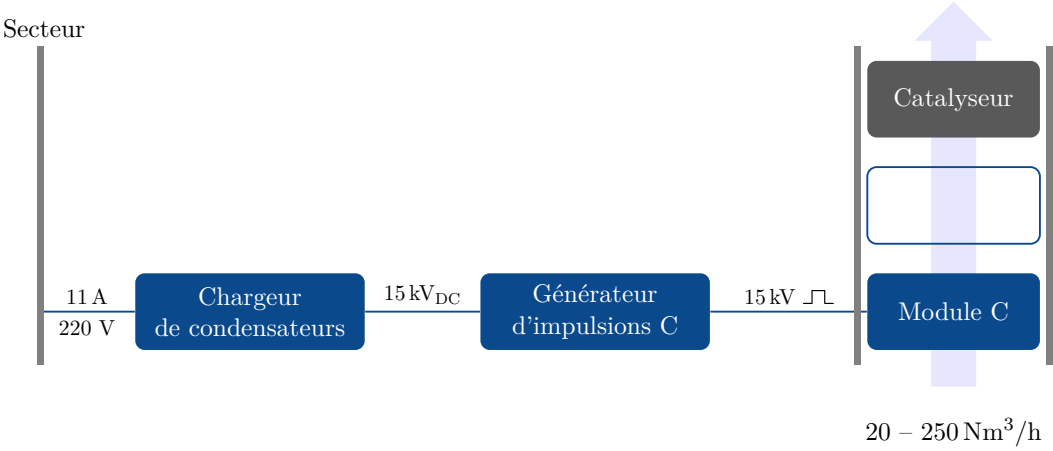
Suite aux choix de design exposés dans la section 6.4, le réacteur a été le dessiné et le schéma du système réacteur - alimentation électrique ont été définis. La figure 6.1a

Tableau 6.2 – Choix de matériaux

Diélectrique	Borosilicate	Faible coût ; résistance aux contraintes thermiques ; faible coefficient d'expansion thermique.
Électrodes internes	Acier Inox 316L	Résistance à l'oxydation ; faible coût par rapport aux électrodes en tungstène ; possibilité de soudure.
Électrodes externes	Aluminium 99% pur	Bonne conductivité électrique ; matériau disponible pour les premières maquettes.
Corps du module	PTFE	Bonne résistance chimique et au rayonnement UV ; bon isolant électrique ; bonne tenue en température (opération jusqu'à 200 °C) ; faible coût ; usinage facile.
Enveloppe extérieure	Acier Inox 316L	Résistance à l'oxydation ; déjà utilisé par MANE dans ses équipements.



(a) Schéma prévu



(b) Schéma utilisé lors des essais

FIGURE 6.1 – Schéma de l'alimentation électrique du réacteur RECOVER.

montre ce schéma. L'alimentation électrique est constituée d'un chargeur de condensateurs¹ qui charge les condensateurs de trois modules générateurs d'impulsions à des tensions de jusqu'à 15 kV. L'énergie des condensateurs est libérée sous forme d'impulsions dont l'amplitude peut atteindre 15 kV. La puissance maximale théorique du plasma est donnée par la puissance du chargeur de condensateurs : 2 kJ/s. Les impulsions de tension sont transmises aux trois modules par des câbles haute-tension. Lorsque ces impulsions de tension sont appliqués aux électrodes internes, des décharges électriques ont lieu dans les modules, produisant ainsi un plasma non-thermique. L'air à traiter passe dans les trois modules en série et est mis en contact avec le plasma, tel que montré dans la figure 6.3. La figure 6.2 montre un modèle numérique en trois dimensions du réacteur assemblé avec les trois modules.

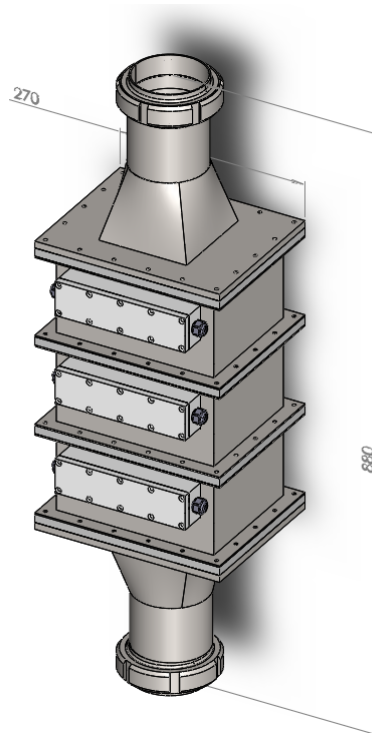


FIGURE 6.2 – Modèle numérique en trois dimensions du réacteur assemblé avec les trois modules.

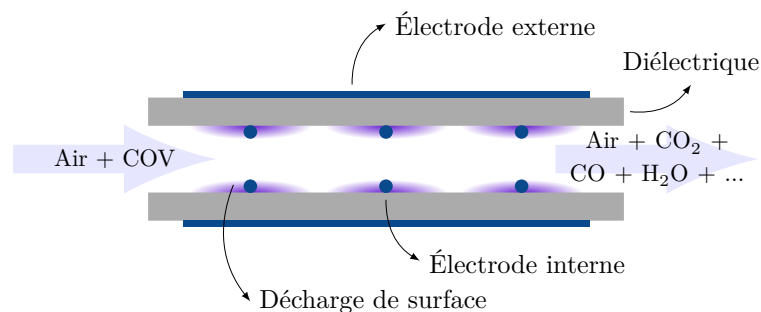


FIGURE 6.3 – Principe de fonctionnement d'un module du réacteur RECOVER.

1. Un chargeur de condensateur fonctionne comme une source de courant pour charger un condensateur jusqu'à un certain niveau de tension déterminé par l'utilisateur.

Les spécifications du réacteur RECOVER sont donnés dans les tableaux 6.3–6.10. Y sont décrites les conditions de l’air en entrée, sa composition, les caractéristiques géométriques du réacteur et de ses composants.

Pour diverses raisons, la configuration effectivement utilisée lors des essais avec le réacteur RECOVER est celle montrée dans la figure 6.1b. Un seul module de décharges à barrière diélectriques est utilisé. À la place du dernier module, nous utilisons du catalyseur pour assurer la sécurité de l’opération en détruisant l’ozone résiduel². De plus, pour permettre des prélèvements entre le module et le catalyseur (comme nous verrons dans le chapitre 7), et comme initialement seul un module d’alimentation électrique était prêt, nous avons enlevé le deuxième module lors de certains des essais réalisés. Dans la section 6.6 nous reviendrons plus en détail sur le choix du catalyseur utilisé.

6.5.1 Conditions d’entrée

Les conditions d’opération en entrée du réacteur ont été fournies par MANE et ont servi de base au dimensionnement du réacteur RECOVER. Ces conditions correspondent au fonctionnement de l’unité pilote d’atomisation installée au Laboratoire de Développement Technologique (LDT) de MANE et du laveur de gaz installé entre l’unité d’atomisation et le réacteur RECOVER. Ce laveur de gaz a pour but d’enlever des poussières qui pourraient s’encrasser dans le réacteur RECOVER. L’air sort de ce laveur à environ 40 °C et avec une humidité relative d’environ 70 %. Nous avons utilisé ces deux valeurs pour les calculs de dimensionnement. L’air passe par le réacteur RECOVER tiré par un ventilateur placé en aval de celui-ci et le réacteur fonctionne donc en dépression³. Cependant, pour les calculs de dimensionnement nous avons considéré l’air à pression atmosphérique. Le débit d’air nominal lors de l’opération de l’unité pilote est de 250 Nm³/h. Le débit en Nm³/h est calculé à partir du débit réel par la formule :

$$Q_{\text{Nm}^3/\text{h}} = \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T} \times Q_{\text{m}^3/\text{h}}, \text{ avec } \begin{cases} P_0 = 101,325 \text{ kPa} \\ T_0 = 273,15 \text{ K} \end{cases} \quad (6.1)$$

Nous avons dimensionné le réacteur pour ce débit nominal d’opération. Toutefois, un by-pass permet de opérer le réacteur RECOVER avec un débit réduit pouvant descendre jusqu’à un minimum⁴ de 20 Nm³/h. Les valeurs décrites ici sont résumées dans le tableau 6.3.

6.5.2 Géométrie d’un module

Chaque module DBD est composé de 9 canaux parallèles. Les décharges à barrière diélectrique de surface ont lieu sur les faces internes de ces canaux, formées par des plaques d’un matériau diélectrique, comme schématisé dans la figure 6.3. Chaque canal est long de 120 mm, large de 119 mm et haut de 10 mm. Les 9 canaux sont tenus par un support

2. Ce pré-requis est apparu une fois le projet du réacteur fini et était lié à des contraintes de ventilation dans le local des tests. Dû à des contraintes de temps et d’espace, nous avons opté pour l’adaptation de l’enveloppe du réacteur pour recevoir du catalyseur à la place du dernier module.

3. Cela relaxe les contraintes d’étanchéité qui serait associées à un risque de fuite. L’air a l’intérieur du réacteur contenant des fortes concentrations d’ozone, ainsi que d’autres produits d’oxydation de COV, la possibilité de fuites consisterait en un risque majeur pour la sécurité de l’opération. Le design d’un réacteur qui fonctionne en dépression est donc plus simple que celui d’un réacteur qui fonctionnerait en surpression.

4. Minimum nécessaire pour l’opération du laveur de gaz en aval du réacteur.

Tableau 6.3 – Conditions d’entrée.

Débit d’entrée	250 Nm ³ /h 0,080 m ³ /s 4780 L/min
Température	≈ 40 °C
Pression	<1 atm
Humidité relative	≈ 70 %

monté à partir de quatre pièces en PTFE⁵ assemblées par des vis en nylon, pour éviter tout contact métallique avec les pièces sous tension. Les dimensions extérieures de ce module sont 198 mm de largeur, 144,70 mm de hauteur et 120 mm de longueur⁶. La figure 6.4 montre un des modules du réacteur RECOVER. La figure 6.5 montre un de ces modules partiellement assemblé, mettant en évidence les plaques de diélectrique et les électrodes utilisés.

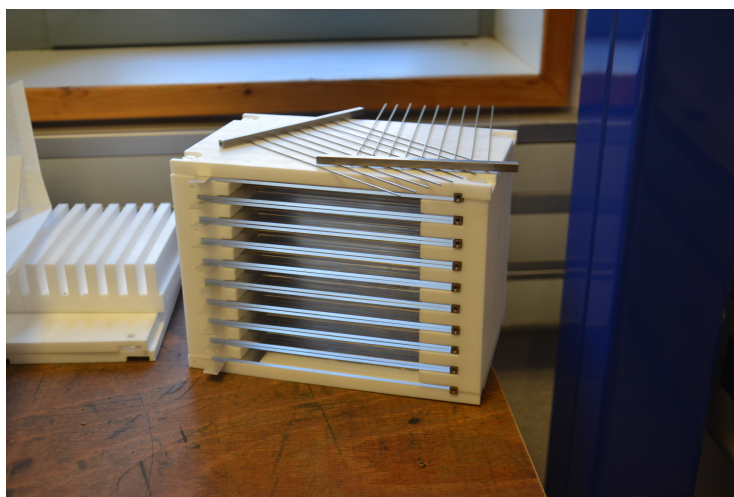


FIGURE 6.4 – Module DBD composé de 9 canaux parallèles, tenus par un support en PTFE. Deux ensembles d’électrodes internes sont aussi visibles (posés sur le module DBD).

Chaque module est placé dans une enveloppe⁷ en acier inoxydable 316L d’épaisseur 2 mm. Pour permettre le placement des connexions électriques, un certain espace a été prévu entre le module DBD et les faces internes de l’enveloppe en extérieure, comme montré dans la figure 6.6. Néanmoins, le risque d’accumulation d’eau de condensation dans cet espace nous a amené à le combler avec une enveloppe intermédiaire de 8 mm d’épaisseur en PMMA⁸. Ces enveloppes intermédiaires permettent également une meilleure isolation entre les connexions électriques du module DBD et l’enveloppe extérieure.

Chaque module du réacteur est séparé du suivant par une plaque de séparation en PTFE de 12 mm. Ces plaques servent notamment à l’isolation entre les connexions électriques du module DBD et l’enveloppe extérieure. L’air traverse ses plaques par une section carrée

5. Fabriquées par le Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de MINES ParisTech à Sophia-Antipolis (06).

6. Les épaisseurs de PTFE du support visant à protéger les pièces sous tension sont certainement surdimensionnées, dans le but d’éviter tout défaut d’isolation ou rupture diélectrique du PTFE.

7. Fabriquée par Transfometal à Vallauris (06).

8. Fabriquées par Les Ateliers Saint-Gyl à Mougins (06).

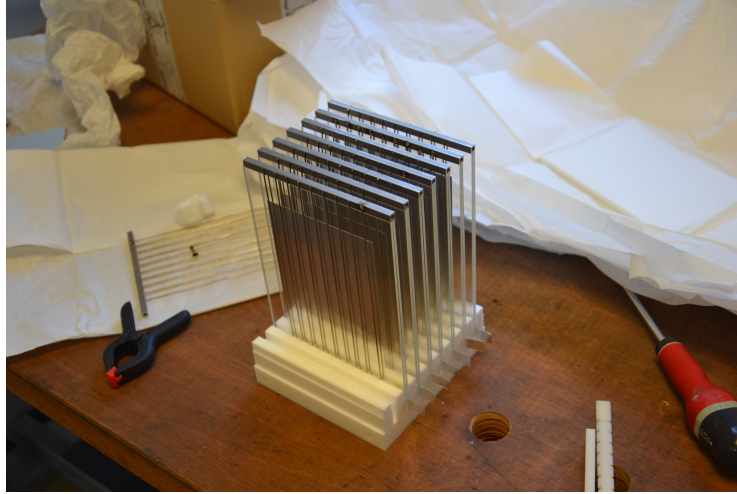


FIGURE 6.5 – Module DBD partiellement monté avec les plaques de diélectrique et les électrodes en évidence.

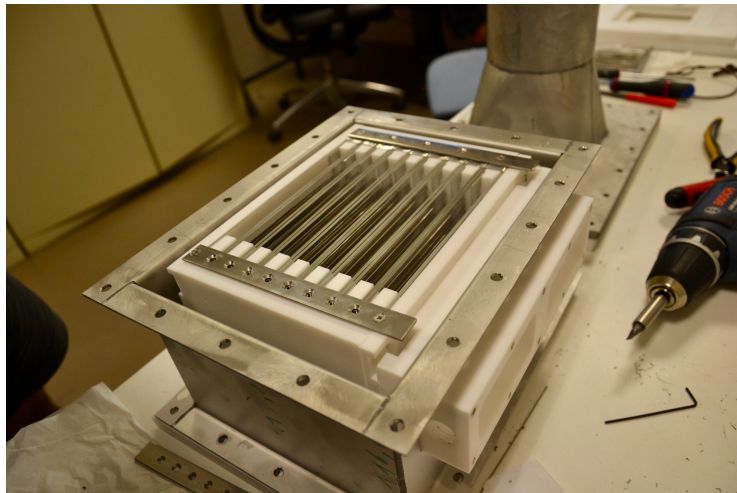


FIGURE 6.6 – Module DBD partiellement monté dans son enveloppe extérieure.

de 120 mm de côté avant d'entrer dans les canaux. La plaque de séparation en PTFE et l'entrée des canaux d'un module DBD sont montrés dans la figure 6.7.



FIGURE 6.7 – Plaque de séparation en PTFE et entrée des canaux d'un module DBD.

Les spécifications géométriques d'un module DBD sont données dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 – Géométrie d'un module DBD.

Largeur du canal	119 mm
Longueur du canal	120 mm
Hauteur du canal	10 mm
Nombre de canaux parallèles	9
Section d'entrée des canaux	107 cm ²
Section en amont des canaux	144 cm ²
Dimensions extérieures d'un module	198 mm x 144,70 mm x 120 mm
Volume du canal ^a	141 cm ³

^a En soustrayant le volume occupé par les électrodes internes.

6.5.3 Diélectrique

Le diélectrique est un élément fondamental pour la bonne opération d'une décharge à barrière diélectrique. Pour le réacteur RECOVER, nous avons retenu le verre borosilicate ⁹. Les raisons de ce choix sont :

- le faible coût de ce matériau, notamment comparé au quartz ou à l'alumine (Al_2O_3) ;
- sa bonne résistance aux contraintes thermiques, contrairement au verre classique ;
- sa bonne inertie chimique, contrairement à des polymères comme le PMMA ou la polyimide ¹⁰ ;

Nous avons sélectionné une épaisseur de 2 mm pour les plaques de ce diélectrique qui constituent les parois des canaux. Cette épaisseur laisse une bonne marge de sécurité par rapport au risque de rupture diélectrique, étant donnée une amplitude de 15 kV pour les impulsions de tension et une rigidité diélectrique de 14 kV/mm pour le borosilicate.

9. Fourni par Herfray à Bédée (35).

10. Connue commercialement sous le nom de Kapton.

Au départ, nous ne savions pas quel serait l'impact d'une rupture diélectrique sur l'opération du réacteur et sur l'alimentation électrique. Nous avons donc voulu limiter au maximum ce risque. Les propriétés et géométrie des plaques de diélectrique choisies sont récapitulées dans tableau 6.5.

Tableau 6.5 – Spécifications du diélectrique.

Matériau	Borosilicate
Permittivité	4,6
Épaisseur	2 mm
Dimensions	160 mm x 120 mm
Nombre de plaques par module	18

Les plaques de verre utilisées sont bien visibles dans la figure 6.5.

6.5.4 Électrodes

Les électrodes sont une autre composante essentiel des décharges à barrière diélectrique. Dans les configurations de décharge de surface, ces électrodes doivent être placées sur les faces opposées du diélectrique.

Les électrodes internes, placées à l'intérieur du canal, sont exposées non seulement aux décharges mais aussi à l'action de l'écoulement d'air. Elles doivent donc être particulièrement résistantes à un environnement chimiquement agressif. Cette contrainte est moins forte sur les électrodes externes, qui sont à l'extérieur du canal et ne sont donc pas exposées ni aux décharges ni à l'écoulement d'air. Ainsi, nous avons retenu pour les électrodes internes l'acier inoxydable 302¹¹. Ces électrodes ont été fabriquées à partir de tiges de 1 m de longueur et 1 mm de diamètre¹², découpées manuellement en tiges de 150 mm. Le diamètre a été choisi de façon à avoir des tiges rigides. De plus, nous avons déjà utilisé le diamètre de 1 mm pour les essais en laboratoire décrits dans le chapitre 5.

Pour les électrodes externes, nous avons retenu l'aluminium pur à 99 %¹³. Cela nous a permis d'utiliser une feuille moins épaisse de ce matériau comme électrode externe, vu que sa résistivité électrique est faible, de $2,67 \mu\Omega \text{ cm}$ à 20 °C. Nous avons défini la largeur et la longueur des électrodes externe à partir des dimensions des plaques de diélectrique, tout en gardant une certaine distance d'au moins 15 mm des bords de celles-ci. L'objectif est d'éviter l'établissement d'un arc électrique entre les électrodes internes et externes contournant les bords du diélectrique. Enfin, le nombre d'électrodes internes a été calculé à partir d'une distance de 10 mm entre chaque électrode. Cette distance vise à assurer que la décharge d'une électrode n'a pas d'influence sur celle des électrodes voisins¹⁴. Le volume de la zone du canal couverte par les électrodes externes¹⁵ est égal à 105 cm^3 .

11. En plus d'une bonne résistance à la corrosion, la soudure est plus facile que celle du tungstène, ce qui est un avantage pour le design des connexions électriques. L'inox 302 a été choisi car disponible sous la forme de fils aux dimensions souhaitées.

12. Fournies par Filinox.

13. Fourni par Goodfellow France à l'état recuit sous la forme de rouleaux.

14. Lors d'essais préliminaires, nous avons observé visuellement que la décharge ne dépassait pas une longueur de 5 mm à partir de l'électrode interne.

15. Ce volume correspond à la partie du canal où l'écoulement peut être exposé aux décharges électriques. En effet, l'extension des décharges ne dépasse pas l'extension de l'électrode externe [72].

En ce qui concerne le placement des électrodes internes, nous avons opté pour une orientation perpendiculaire à l'écoulement. Cela permet de réaliser la connexion électrique de ces électrodes par le côté du canal. Une orientation parallèle à l'écoulement imposerait des connexions à l'entrée, à la sortie ou à l'intérieur même du canal, ce qui pourrait encombrer le passage de l'écoulement ou rendre la conception plus délicate et compliquée. Les tableaux 6.6 et 6.7 récapitulent les spécifications des électrodes externes et internes, respectivement.

Tableau 6.6 – Spécifications des électrodes externes.

Matériau	Aluminium 99 % pur
Épaisseur de l'électrode externe	0,2 mm
Dimensions	119 mm x 90 mm
Section minimale de conducteur	2 mm ²
Volume couvert par les électrodes externes ^a	105 cm ³

^a Pour un canal, en soustrayant le volume occupé par les électrodes internes.

Tableau 6.7 – Spécifications des électrodes internes.

Matériau	Acier Inoxydable 302
Diamètre	1 mm
Longueur	150 mm
Distance entre deux électrodes	10 mm
Nombre par canal	18
Nombre par module	162
Longueur totale par module	24,3 m

6.5.5 Alimentation électrique

Le système d'alimentation électrique du réacteur RECOVER est composé de :

- une armoire contenant :
 - un module de commande ;
 - un chargeur de condensateurs ;
 - un générateur d'impulsions ;
- une ligne de transmission.

Module de commande

Le module de commande permet de donner des consignes de tension de charge au chargeur de condensateurs et de fréquence de répétition des impulsions au générateur d'impulsions. La première consigne est donnée via un câble SUB-D15 et la deuxième via deux câbles coaxiaux BNC RG-58. La figure 6.8 montre le module de commande intégré à l'armoire électrique.



FIGURE 6.8 – Le module de commande intégré à l’armoire électrique.

Chargeur de condensateurs

Le chargeur de condensateurs modèle CCPJ-2000-XX 15 kV fournit un courant de charge constant à un ou plusieurs condensateurs jusqu’à ce que la tension de charge atteigne la valeur consignée, qui peut aller de 500 V à 15 kV. Ce chargeur peut fournir une puissance nominale de jusqu’à 2000 W. Il est alimenté en 230 V_{AC}. La sortie de ce chargeur de condensateurs est branchée en entrée du générateur d’impulsions. Le chargeur de condensateurs est montré dans la figure 6.9. Ses spécifications sont données dans le tableau 6.8.



FIGURE 6.9 – Chargeur de condensateurs modèle CCPJ-2000-XX 15 kV.

Tableau 6.8 – Spécifications du chargeur de condensateurs.

Modèle	CCPF-2000-XX
Puissance maximale	2000 J/s
Tension en sortie	0,5 kV–15 kV
Tension en entrée	180 V _{AC} –264 V _{AC}
Courant en entrée (à 220 V _{AC})	11 A

Générateur d’impulsions

Le générateur d’impulsions modèle Excitronic 3.1 contient des condensateurs qui sont chargés par le chargeur de condensateurs. Leur décharge est déclenchée par des transistors,

produisant des impulsions de tension carrées dont l'amplitude est égale à la tension de charge des condensateurs. Ces impulsions ont des caractéristiques données dans le tableau 6.9.

Tableau 6.9 – Caractéristiques des impulsions de tension.

Durée	≈ 500 ns
Amplitude	0,5 kV–15 kV
Fréquence de répétition	460 Hz–5300 Hz

Ligne de transmission

Par des contraintes d'espace, l'armoire électrique se situe distante du réacteur RECOVER. Ainsi, une ligne de transmission d'environ 3,5 m est nécessaire pour transmettre les impulsions haute-tension produites par le générateur d'impulsions de l'armoire vers le réacteur RECOVER. Cette ligne est constitué de deux câbles haute-tension AlphaWire 391275. Ces câbles sont capables de supporter des tensions continues de 30 kV. Pour chaque module, les deux câbles sont passés dans une gaine en PVC. Les spécifications des câbles haute-tension utilisés sont données dans le tableau 6.10.

Tableau 6.10 – Spécifications de la liaison alimentation-réacteur.

Câble	AlphaWire 391275
Tension nominale	30 kV _{DC}
Température d'utilisation	−40 °C–150 °C
Diamètre de conducteur	2,36 mm
Diamètre de isolant	6,2 mm
Rayon de courbure minimal	62 mm
Inductance	0,23 μ H/m
Résistance DC	$5,74 \times 10^{-3} \Omega/\text{m}$
Longueur ^a	2 x 3,5 m

^a Par module.

6.6 Utilisation d'un catalyseur

Pour éviter les concentrations élevées d'ozone en sortie du réacteur, nous avons opté pour l'utilisation d'un catalyseur. Il est bien connu que certains catalyseurs permettent d'éliminer l'ozone tout en augmentant l'efficacité du traitement des COV, comme vu dans la section 4.6. En particulier, les oxydes de manganèse ont une bonne capacité à détruire l'ozone [37, 196], ne risquent pas d'être désactivés par les molécules que nous cherchons à traiter¹⁶ et peuvent être obtenus facilement dans le commerce.

Nous avons retenu comme catalyseur un mélange de dioxyde de manganèse (MnO₂) et oxyde de cuivre (CuO) sous forme de granulés commercialisé sous le nom de Moleculite par Molecular Products Limited. Le fournisseur propose ce catalyseur pour l'oxydation du monoxyde de carbone, le contrôle de l'ozone ou de l'hydrogène et aussi l'abatement

16. Kamal [82] indique que les oxydes de manganèse sont désactivés par le chlore.

de composés organiques volatils. Pour minimiser la perte de charge causée par le catalyseur, nous avons retenu la granulométrie plus élevée proposée par le fournisseur, allant de 2,36 mm à 4,75 mm (4-8 mesh)¹⁷. Nous avons rempli l'enveloppe du troisième module avec le catalyseur, qui était maintenu en place par des grilles en amont (pour éviter que le catalyseur ne tombe aux étages inférieurs) et en aval, pour éviter l'entraînement. L'espace occupé par le catalyseur a pour dimensions 226 mm x 172 mm x 118 mm, pour un volume total de 4,6 L et une masse de 4 kg de catalyseur. La configuration du réacteur était donc une configuration PPC (*post-plasma catalysis*). La figure 6.10 montre l'apparence de granules de Moleculite [118].



FIGURE 6.10 – Granules du catalyseur utilisé, commercialisé sous le nom de Moleculite par Molecular Products Limited [118].

L'activité particulière des oxydes de manganèse en tant que catalyseurs serait due au fait que ces oxydes peuvent facilement subir des cycles d'oxydation-réduction en réagissant avec des espèces oxydantes ou réductrices, passant d'un état d'oxydation à l'autre, de façon à pouvoir stocker ou libérer des atomes d'oxygène [196]. En effet, les oxydes de manganèse peuvent adopter plusieurs états d'oxydation (+2, +3 et +4). Lorsqu'une molécule d'ozone s'adsorbe sur la surface du catalyseur, elle se dissocie en présence d'un cation Mn^{n+} pour former O_2 et un anion O^{2-} ou O^- . L'atome de manganèse est ainsi oxydé à $\text{Mn}^{(n+2)+}$ ou $\text{Mn}^{(n+1)+}$, respectivement. Une deuxième molécule d'ozone adsorbée réagit alors avec l'anion en présence de l'atome de manganèse oxydé, qui revient alors à son état d'oxydation initial $+n$, et produit deux molécules d'oxygène. Le couple $\text{Mn}^{3+/4+}$ serait particulièrement important dans l'activité des catalyseurs en phase $\alpha\text{-MnO}_2$ [196]. L'oxydation des COV sur la surface du catalyseur s'initie quand un COV adsorbé réagit avec une espèce réactive intermédiaire de la décomposition de l'ozone, O^{2-} , O^- ou O_2^{2-} , elle aussi adsorbée.

Nombreux autres auteurs ont déjà étudié l'utilisation de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse, et même (comme nous avons découvert à posteriori) de la Moleculite, pour la destruction des COV. Harling *et al.* [60] ont utilisé une configuration PPC, avec deux catalyseurs : du MnO_2 dispersé sur un support nid d'abeilles en aluminium ou de la Moleculite avec des tailles de grain allant de 3,35 mm à 4,75 mm (4-6 mesh). Les deux catalyseurs ont donné des très bons résultats tant pour l'abattement de 70 ppm de toluène que pour celui de 88 ppm de cyclohexane. Dans le cas du toluène, un abattement de 36 % est obtenu avec le plasma seul, contre un abattement total avec les catalyseurs utilisés

17. D'après les spécifications du fournisseur, 0 % des grains sont retenus par une maille de 4,75 mm, 95,5 % par une maille de 2,36 mm, 3,5 % par une maille de 1,40 mm et 0,4 % par une maille de 0,425 mm.

alternativement ou combinés. Le MnO_2 dispersé sur le support a néanmoins été plus performant dans la destruction de l’ozone. Ces auteurs ont aussi obtenu l’abattement total lorsque les COV sont injectés dans l’air entre le plasma et le catalyseur¹⁸. Méricam-Bourdet [112] utilise du MnO_2 en forme de poudre en aval d’une DBD pour le traitement de 450 ppm d’éthanol. La sélectivité en CO_2 décroît, ce qui laisse supposer une forte adsorption de composés sur la surface du catalyseur. En effet, ces auteurs observent une quantité considérable d’acide acétique désorbée par un flux d’azote, alors que ce composé n’était pas observé en phase gazeuse lors du traitement. Koeta [88] a également réalisé des essais similaires pour le traitement de l’acétaldéhyde. Les deux auteurs mettent en évidence que, à température ambiante, le catalyseur seul n’a pas d’effet sur les COV. Norsic *et al.* [127] ont montré qu’un mélange de MnO_2/CuO déposé sur un support d’alumine était plus efficace dans la destruction de l’ozone et dans le traitement du méthanol que lorsque le MnO_2 seul était déposé sur le support. Les réactions $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$ améliorerait l’activité du catalyseur. Cet effet synergique est d’ailleurs mentionné par Kamal *et al.* [82].

Ainsi, l’utilisation de la Moleculite nous a semblé un bon choix non seulement pour le contrôle des émissions d’ozone, but initial de l’utilisation du catalyseur, comme pour améliorer la performance du traitement.

6.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail le réacteur RECOVER. Dans le chapitre 7, nous décrirons comment ce réacteur a été mis en service lors des essais dans l’unité d’atomisation de MANE.

Nous avons aussi présenté certains aspects de la conception du réacteur RECOVER : le contexte d’utilisation pour lequel il a été conçu, ses objectifs, qui découlent essentiellement de ceux du projet RECOVER, et les principaux choix de design. Cette présentation n’est pas exhaustive. L’énorme quantité de brouillons dessinés et abandonnés, d’idées suggérées et souvent rejetées, de questions posées et seulement parfois répondues ou de compromis analysés rempliraient beaucoup plus de pages que ne comporte ce chapitre. Mais nous espérons avoir donné une idée au lecteur de la complexité de la tâche accomplie.

18. Dans ce cas, l’effet du plasma est essentiellement celui de produire de l’ozone.

Chapitre 7

Essais pilote

Dans ce chapitre, nous décrivons les essais pilotes réalisés avec le réacteur RECOVER en collaboration avec la société MANE. Nous commençons par présenter le dispositif expérimental utilisé lors des essais. Nous étudierons ensuite les caractéristiques électriques du réacteur, avant de décrire les essais d'abatement, réalisés entre janvier et juin 2018, et les résultats obtenus. Nous ferons une comparaison entre les résultats obtenus en laboratoire avec le réacteur LPGP, déjà décrits dans le chapitre 5, et ceux obtenus lors des essais avec le réacteur RECOVER. De plus, nous faisons une comparaison entre certains des résultats obtenus et le modèle à deux zones présenté dans le chapitre 5. Enfin, nous analyserons les sous-produits issus du traitement par plasma non-thermique, ainsi que des dépôts de particules retrouvés sur un module de décharges à barrière diélectrique utilisé.

7.1 Dispositif expérimental

Dans cette section, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé pour les avec le réacteur RECOVER. Ce dispositif comprend les méthodes d'analyse chimique et électrique. Nous présentons également l'atomiseur, en sortie duquel a été installé le réacteur RECOVER.

7.1.1 Méthodes d'analyse chimique

L'analyse chimique concerne l'étude des substances présentes dans le gaz traité avant et après traitement, en vue de comprendre les mécanismes et l'efficacité de ce traitement. Lors des essais avec le réacteur RECOVER, nous avons deux méthodes analytiques à notre disposition pour identifier et/ou quantifier les composés organiques volatils présents avant ou après le traitement du gaz :

- la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) ;
- la détection de COV par photo-ionisation (PID).

Ces techniques présentent chacune des avantages et des inconvénients particuliers. Notamment, d'un point de vue pratique, l'analyse avec le GC-MS permet l'identification fine des composés présents dans un mélange, ainsi que leur quantification, si un étalonnage externe est réalisé. En revanche, cette analyse ne peut se faire qu'*a posteriori* sur un échantillon prélevé et peut prendre plusieurs jours. D'un autre côté, la photo-ionisation permet un

suivi *in situ* et en temps réel de la présence de COV dans l'effluent. En plus de ces deux techniques nous avons à notre disposition un détecteur d'ozone par absorption UV, permettant un suivi de la quantité d'ozone produite par le réacteur. Ces techniques seront décrites en détail par la suite.

Les prélèvements et analyses chromatographiques ont été exécutés par une équipe du Laboratoire Central d'Analyses (LCA) de la société MANE, qui a participé aux divers essais réalisés.

7.1.1.1 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) permet l'identification et éventuellement la quantification de composés chimiques présents dans un échantillon. La séparation des composés chimiques présents dans un échantillon est réalisée par chromatographie en phase gazeuse, alors que chacun de ces composés est identifié par spectroscopie de masse. La réalisation d'un étalonnage externe permet en outre de quantifier un ou plusieurs de ces composants.

La chromatographie en phase gazeuse consiste à faire passer l'échantillon dilué dans un gaz porteur par une colonne capillaire. De par leur propriétés physiques, les différents composants de l'échantillon sont retenus plus ou moins longtemps dans la colonne capillaire, en sortant donc séparément. Les temps de rétention ne dépendent pas seulement des propriétés physiques de chaque composant, mais aussi de la colonne capillaire utilisée et des conditions d'opération, comme la température et le débit du gaz porteur.

Le gaz porteur contenant les composants de l'échantillon séparés est alors injecté dans le spectromètre de masse. Le spectromètre utilise une source d'électrons émis par un filament pour ioniser et fragmenter les composés. Les fragments, des ions positifs, passent alors par un quadripôle qui les soumet à des champs électriques variables. La trajectoire des fragments ionisés dépendant de leur rapport masse sur charge (m/z), le spectromètre enregistre le spectre du nombre de fragments détectés en fonction de ce rapport. Ce spectre est unique pour chaque composé chimique et peut être comparé avec une base de données afin d'identifier le composé qui l'a engendré.

Le spectromètre de masse a deux modes d'opération :

- le mode SCAN ou complet balaye une large gamme de rapports m/z ;
- le mode SIM¹ permet la détection d'une plage limitée de m/z , ce qui a pour avantage d'augmenter nettement la sensibilité du détecteur.

Le mode SCAN est indispensable pour l'identification de composés chimiques, mais le mode SIM est plus adapté à leur quantification. Dans cette étude, les deux modes ont été utilisés pour chaque analyse.

Comme l'analyse avec le GC-MS ne pouvait pas être faite *in situ*, l'atomiseur où les essais sont réalisés et le laboratoire d'analyses se trouvant dans des bâtiments différents, une méthode de prélèvement a dû être utilisée. Deux méthodes ont été envisagées. La première consiste à utiliser directement un tube rempli avec un matériau adsorbant pour prélever et concentrer les composés organiques de l'échantillon. La deuxième consiste à prélever un volume d'air dans un sac, pour ensuite, en laboratoire, concentrer les composés

1. Suivi d'ion sélectionné (*selected ion monitoring*).

sur le tube adsorbant. Dans le deux cas, le tube d'échantillonnage est ensuite désorbé thermiquement.

Dans la première, où le prélèvement est réalisé directement sur des tubes, l'adsorbant utilisé est le Tenax TATM. Il s'agit d'un polymère organique poreux, le poly(2,6-diphénylparaphénylène), ou PPPO. C'est un adsorbant d'usage assez généraliste et largement répandu [29, 36]. Néanmoins, le Tenax TA présente deux inconvénients. Tout d'abord, le volume de perçage² est assez faible, de façon que, aux concentrations en jeu dans les essais, de l'ordre de la centaine de ppm, nous ne pouvons pas nous assurer que la totalité des composés organiques volatils ont été adsorbés. Le second inconvénient est que le Tenax est assez sensible à l'ozone et se dégrade en présence de celui-ci, formant du benzaldéhyde, de l'acétophénone ou d'autres aldéhydes aliphatiques [29].

Dans la deuxième méthode, nous utilisons des sacs pour le prélèvement des échantillons. Ces sacs, faits en TEDLARTM (polyfluorure de vinyle) et thermo-soudés permettent le stockage et le transport d'un échantillon de gaz. Les échantillons, d'un volume de l'ordre de 25 L, sont prélevés à débit constant, et donc correspondent à une moyenne temporelle. En laboratoire, une partie de l'échantillon du sac TEDLAR est dilué dans l'azote pur et transférée à des tubes contenant l'adsorbant Carbograph[®] 1TD/2TD, utilisés comme tubes d'échantillonnage. La dilution vise à éviter le perçage des tubes d'adsorbant. L'inconvénient de cette méthode de prélèvement est que l'analyse doit être réalisée le plus rapidement possible après le remplissage des sacs, afin d'éviter la modification de l'échantillon par des réactions chimiques ou les pertes par diffusion à travers la paroi du sac. Ainsi, les essais avec le réacteur RECOVER sont réalisés le matin pour permettre une analyse juste après, de telle sorte que ces deux effets ne sont pas significatifs. À titre d'illustration, lorsque deux analyses du même échantillon ont été réalisées avec 24 h de décalage, la deuxième analyse donnait des concentrations environ 50 % inférieures que la première.

Dans les deux méthodes de prélèvement, trois tubes d'adsorbant sont utilisés en série à chaque fois. L'échantillon est considéré si le deuxième tube ne contient pas plus de 5 % de la quantité de composé retrouvée dans les trois tubes. Autrement, un perçage a eu lieu et l'échantillon n'est pas utilisable.

Lors de la désorption thermique du tube d'échantillonnage, le tube est chauffé et un flux de gaz inerte (hélium) y est passé. En pratique, un volume assez important de gaz est nécessaire pour désorber complètement les composés adsorbés dans le tube. Ainsi, une deuxième étape dite de « cryo-focalisation » est utilisée pour augmenter la concentration des composés désorbés. Cette étape consiste à faire passer le flux de gaz par un tube capillaire refroidi à des températures négatives où les composés s'adsorbent. Ce tube est alors très rapidement réchauffé pour promouvoir une désorption rapide des composés, de telle sorte que le volume de gaz porteur nécessaire à cette désorption soit le moindre possible. Ce système permet d'atteindre de très bons niveaux de sensibilité [36]. Il est schématisé dans la figure 7.1. Les *splits* indiqués dans le schéma servent à réduire le débit de gaz utilisé dans l'étape suivante, que ce soit la cryo-focalisation ou la séparation dans la colonne capillaire.

La quantification des concentrations de COV par GC-MS sont réalisées par étalonnage externe. Pour cela, des étalons sont préparés dans des sacs de prélèvement avec une concen-

2. Le volume de perçage correspond au volume maximal d'échantillon qu'il est possible de faire passer par le tube d'adsorbant sans que le composé de plus faible affinité avec l'adsorbant ne passe à travers le tube. En d'autres mots, c'est le volume maximal d'échantillon qu'il est possible de faire passer avant la saturation de l'adsorbant.

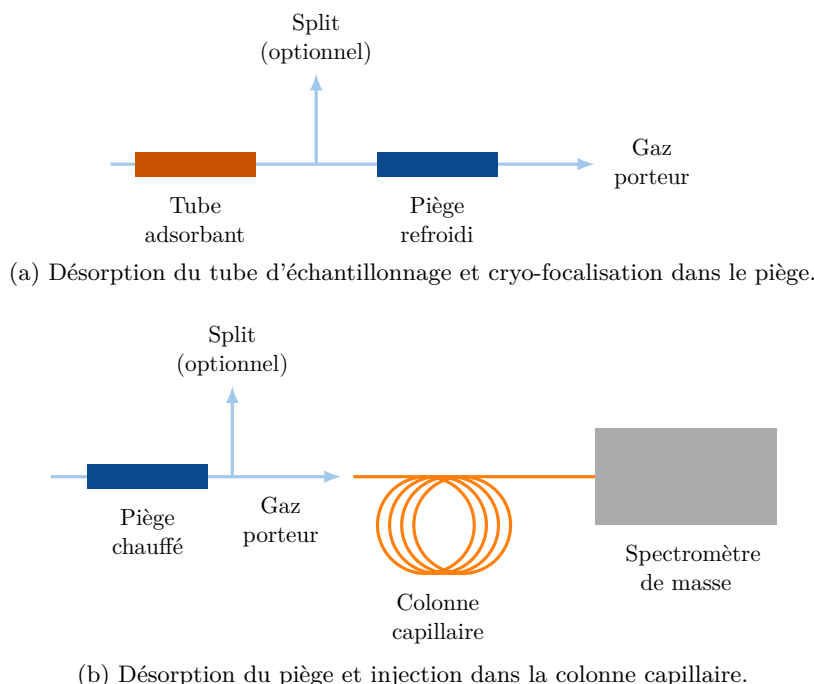


FIGURE 7.1 – Schéma de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse avec thermo-désorption et cryo-focalisation.

tration connue, par l'injection d'une certaine quantité du composé à quantifier dans un certain volume de gaz. Des étalons avec différentes concentrations sont alors analysés selon la méthode décrite ci-dessus et une courbe de calibration est réalisée, avec les aires des pics obtenus en mode SIM en fonction des concentrations d'étalon. Le coefficient angulaire de la droite ajustée à cette courbe est utilisé pour obtenir la concentration d'un échantillon à partir de l'aire du pic SIM résultante de l'analyse par spectroscopie de masse.

Le prélèvement d'échantillons d'air ainsi que l'identification et la quantification de composés organiques volatils présents dans ces échantillons par GC-MS ont été réalisés par l'équipe du Laboratoire Central d'Analyses de MANE.

7.1.1.2 Détecteur de COV par photo-ionisation

La photo-ionisation est une technique qui permet la détection et la quantification d'une vaste gamme de composés organiques volatils. L'intérêt de la photo-ionisation est l'existence de détecteurs portables qui peuvent être utilisés pour des mesures *in situ* et en temps réel. Les détecteurs à photo-ionisation (PID) sont constitués d'une lampe UV. Le rayonnement émis par cette lampe ionise exclusivement les composés organiques volatils³. Les électrons libres qui sont produits par les processus d'ionisation, soumis à un champ électrique, produisent un courant électrique proportionnel à la concentration de composés organiques volatils. Une très faible fraction des molécules étant ionisée, la détection par photo-ionisation est essentiellement non-destructive [143].

3. L'énergie d'ionisation de l'oxygène, la plus faible parmi les composants de l'air, est égale à 12,07 eV, alors que l'énergie des photons émis par les lampes UV utilisées par les PID se situe entre 8,4 eV et 11,8 eV [143].



FIGURE 7.2 – Détecteur de composés organiques volatils à photo-ionisation MiniRAE 3000 utilisé pour des mesures *in situ* et en temps réel.

Dans cette étude, nous utilisons un détecteur à photo-ionisation modèle MiniRAE 3000, avec une lampe de 10,6 eV, montré dans la figure 7.2.

Le MiniRAE 3000 est étalonné avec à une concentration connue d'isobutylène⁴. Ainsi la lecture de la concentration d'un composé autre que l'isobutylène dépend d'un facteur de correction CF, qui est d'autant plus grand que le composé est peu sensible à la photo-ionisation :

$$\text{Concentration de COV} = \text{CF} \times \text{Lecture du MiniRAE 3000} \quad (7.1)$$

Des facteurs de correction pour certains COV d'intérêt sont donnés dans le tableau 7.1. Nous pouvons remarquer que ces facteurs de correction varient énormément d'un composé à l'autre et que certains des COV potentiellement présents en tant que sous-produits à la sortie du réacteur RECOVER, comme le formaldéhyde ou l'acide formique, ne sont pas détectés. Au cas où un mélange de composés est analysé, la réponse totale est donnée par la somme des contributions de chaque composé i au signal :

$$\text{Lecture du MiniRAE 3000} = \sum_i \frac{\text{Concentration de } i}{\text{CF}_i} \quad (7.2)$$

Ainsi, le MiniRAE 3000 ne peut être utilisé pour quantifier les concentrations des différents COV dans le mélange que si la proportion relative de chaque COV est connue d'avance. Or, cette proportion n'est pas connue pour le mélange de COV en sortie du réacteur RECOVER, où nombreux sous-produits peuvent être présents. Le MiniRAE 3000 trouve donc sa principale utilité dans le suivi temporel des conditions d'entrée du réacteur, où un seul COV est présent.

4. L'isobutylène est utilisé comme étalon car il est peu cher, sa sensibilité à la photo-ionisation est intermédiaire et sa toxicité est très faible.

Tableau 7.1 – Facteurs de correction CF pour certains COV d'intérêt pour le MiniRAE 3000 avec une lampe UV de 10 eV.

Composé	CF (10,6 eV)
Acétaldéhyde	6
Acétone	1,1
Acide acétique	22
Acide formique	Non détecté
<i>n</i> -Butanol	4,7
Ethanol	9,6
Formaldéhyde	Non détecté
Méthanol	Non détecté
Sulfure de diméthyle (DMS)	0,44

Il est important de remarquer que les mesures avec le MiniRAE 3000 sont impactées par la pression, la température et l'humidité relative de l'échantillon. Les figures 7.3 et 7.4 montrent respectivement les valeurs de réponses relatives à celles obtenues à 20 °C et 1013,25 hPa en fonction de la température et de la pression de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que les variations de réponse ne correspondent pas à celles qui seraient associées uniquement à une variation de la densité de l'échantillon due aux changements de température ou pression. Ces courbes données par le fournisseur ont été obtenues pour un MiniRAE 2000, modèle précédant le MiniRAE 3000. Les mêmes courbes ne sont pas fournies pour ce dernier. Nous supposons donc que celles du MiniRAE 2000 s'appliquent. En ce qui concerne l'humidité, le MiniRAE 3000 dispose d'une correction d'humidité interne. La figure 7.5 montre la réponse à 100 ppm d'isobutylène en fonction de l'humidité relative de l'échantillon avec et sans cette correction. Si le capteur est sale, les distorsions causées par l'humidité peuvent être encore plus importantes, malgré la correction interne. Ainsi, il est fondamental de calibrer le MiniRAE 3000 dans les conditions les plus proches possible de celles où les mesures seront réalisées. Si cela n'est pas possible, il faut que les conditions de température, pression et humidité soient suivies pour que les corrections à appliquer soient estimées.

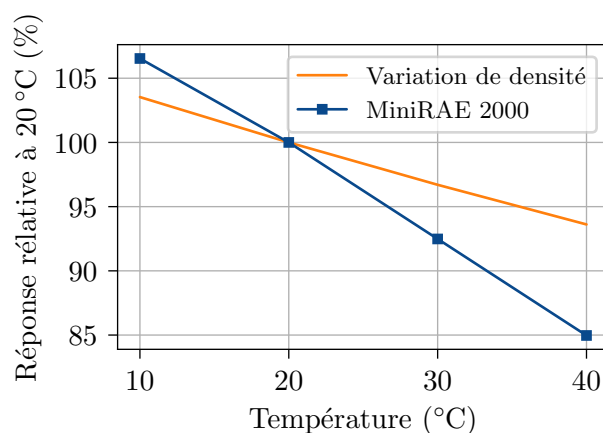


FIGURE 7.3 – Réponses relatives à 20 °C en fonction de la température de l'échantillon obtenues avec un MiniRAE 2000, modèle précédant le MiniRAE 3000. Source : [143].

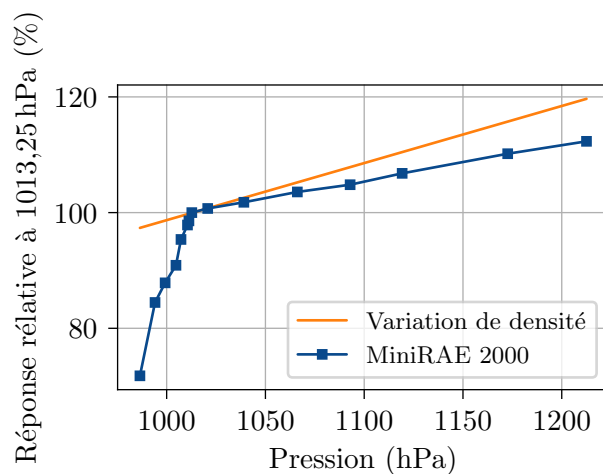


FIGURE 7.4 – Réponses relatives à 1013,25 hPa (760 mmHg) en fonction de la pression de l'échantillon obtenues avec un MiniRAE 2000, modèle précédant le MiniRAE 3000. Source : [143].

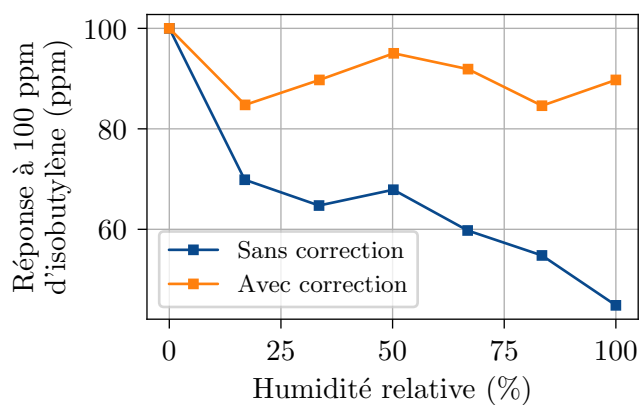


FIGURE 7.5 – Réponse à 100 ppm d'isobutylène du MiniRAE 3000 avec et sans correction de l'humidité en fonction de l'humidité relative. Source : [143].

7.1.1.3 Détecteur d’ozone par absorption UV

Pour mesurer la concentration d’ozone en sortie du réacteur RECOVER, nous utilisons un détecteur par absorption UV (254 nm) à double faisceaux, modèle BMT 964. Le principe de ce détecteur consiste mesurer les intensités d’un faisceau UV qui traverse un échantillon à analyser et d’un deuxième faisceau identique qui traverse une cellule de référence. La comparaison des deux intensités permet de calculer la fraction du premier faisceau qui est absorbée par des molécules d’ozone dans l’échantillon. Le détecteur BMT 964 compense internement les variations de température et pression de l’échantillon. Il est capable de mesurer des concentrations allant de 0 à 10 g/Nm³ (4700 ppm).

Les mesures peuvent aussi être impactées par de la condensation ou des poussières qui viendraient se déposer sur la surface du capteur. Un déshumidificateur *ad hoc* proposé par le fournisseur du détecteur BMT 964 est utilisé en amont de celui-ci. Ce déshumidificateur consiste en un tube vertical refroidi par effet Peltier qui baisse la température de l’air à environ 1 °C, provoquant la condensation de l’humidité à l’intérieur du tube. De plus, le détecteur BMT 964 possède un filtre à fibres de verre placé à l’entrée de gaz, pour protection contre les poussières.

7.1.2 Méthodes d’analyse électrique

L’analyse électrique a pour objectif la détermination de la quantité d’énergie nécessaire à la génération du plasma non-thermique à partir de mesures de courant et tension. Pour cette analyse, nous disposons d’une sonde de tension et d’une sonde de courant reliées à un oscilloscope. La sonde de tension est une sonde haute-tension modèle Tektronix P6015A, capable de supporter des valeurs efficaces de tension de 14 kV. Cette sonde divise la tension par un facteur 1000. La sonde de courant utilisée est une sonde inductive Tektronix P6021 avec une sensibilité de 10 mA/mV⁵. Les sondes de tension et courant sont reliées à l’oscilloscope par des câbles de 3 m et 1,5 m, respectivement, ce qui implique des retards de 14,7 ns et 9 ns d’après le fabricant. Ainsi, le signal de courant enregistré est 5,7 ns en avance par rapport à celui de la tension. Cette différence a été prise en compte dans le traitement des données. Le placement des sondes de tension et courant et le traitement des signaux enregistrés seront décrits en détail dans la section 7.2.

7.1.3 L’atomiseur

Les essais avec le réacteur RECOVER ont été menés au sein d’une unité pilote d’atomisation de la société MANE. Cette unité pilote est schématisée dans la figure 7.7. Dans cette unité, la solution à atomiser est prélevée avec une pompe volumétrique. La solution est alors injectée dans l’atomiseur avec de l’air comprimé à 3–4 bar. De l’air chaud est utilisé pour sécher la solution. Il s’agit de l’air ambiant, chauffé à une température de consigne par une résistance chauffante et aspiré vers l’atomiseur par un ventilateur centrifuge. Pendant nos essais, la température de consigne de l’entrée était fixée à 180 °C et la puissance du ventilateur, qui peut être variée de 0 à 100 %, était fixée à 70 %. L’air sortant de l’atomiseur, à une température d’environ 80 °C en régime permanent⁶, passe par un

5. En réalité, la sonde de courant permet de choisir deux niveaux de sensibilité sont possibles, 2 mA/mV et 10 mA/mV. Nous utilisons 10 mA/mV car, avec 2 mA/mV, le signal présentait des oscillations exagérées.

6. Atteint au bout d’environ 5–10 min.



FIGURE 7.6 – Le réacteur RECOVER installé en sortie de l’atomiseur.

filtre cyclone de diamètre de coupure⁷ égal à $10\text{ }\mu\text{m}$. En aval du ventilateur, deux vannes papillon permettent de réguler (manuellement) quelle fraction de l’écoulement sortant de l’atomiseur passe par le réacteur RECOVER. Ces vannes sont placées à 50 % d’ouverture lors des essais. La fraction de l’écoulement dirigée vers le réacteur RECOVER passe d’abord par un laveur de gaz⁸, et enfin par le réacteur RECOVER, avant d’être aspirée vers l’extérieur du bâtiment où il sera traité par lavage. Les paramètres utilisés lors des essais sont résumés dans le tableau 7.2. La figure 7.6 montre le réacteur RECOVER installé en sortie de l’atomiseur, avec le laveur de gaz (en-dessous du réacteur) et le circuit permettant au flux d’air de passer par le réacteur.

Tableau 7.2 – Paramètres de l’atomiseur utilisés lors des essais.

Débit de la pompe volumétrique	100 mL/min
Pression d’air comprimé	3–4 bar
Température de consigne en entrée	180 °C
Température de sortie en régime permanent	$\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$
Puissance du ventilateur	70 %
Diamètre de coupure du filtre cyclone	$10\text{ }\mu\text{m}$
Ouverture des vannes papillon	50 %/50 %

En conditions normales d’opération, la solution à atomiser est constituée d’une émulsion support de maltodextrine et l’arôme à encapsuler. Lors du séchage de cette solution dans l’atomiseur, l’arôme est piégé dans les particules du support, la maltodextrine, récupérées par le filtre cyclone. Cependant, des phénomènes d’accumulation de poudres au sein de l’atomiseur modifient sensiblement la concentration de COV en sortie tout au long de

7. Le diamètre de particule pour lequel 50 % des particules sont récupérées par le filtre, l’efficacité de récupération des particules plus petites étant plus faible.

8. Ce laveur de gaz a été installé par MANE dans le cadre du projet RECOVER pour simuler les conditions des sites de production, ainsi que pour enlever les poussières qui ne sont pas retenues par le filtre cyclone.

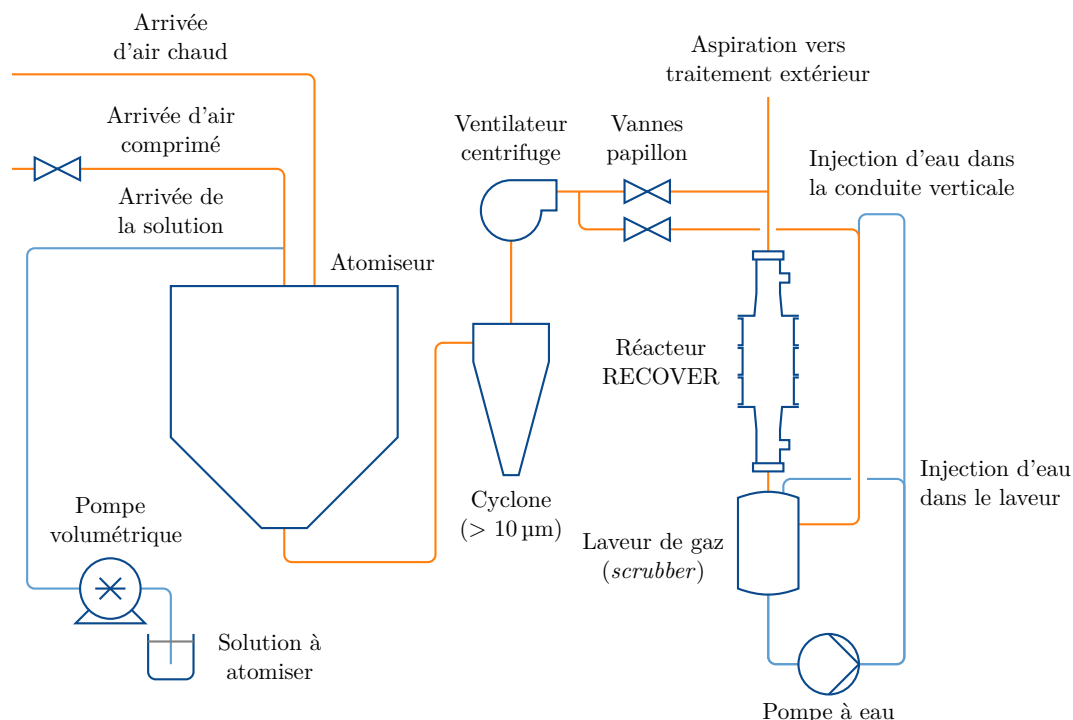


FIGURE 7.7 – Schéma de l'unité pilote d'atomisation au sein de laquelle le réacteur RECOVER a été intégré.

l'atomisation. Nous avons constaté qu'il est difficile d'obtenir un état stationnaire dans ces conditions, ce qui nuit à la répétabilité des essais et à l'interprétation des résultats. Les alternatives que nous avons envisagées pour contourner ce problème seront décrites dans la section 7.3.

Nous avons mesuré les débits en sortie de l'atomiseur et en sortie du réacteur RECOVER à l'aide d'un anémomètre à fil chaud. Les vitesses et températures mesurées avec l'anémomètre sont données dans le tableau 7.3. Les débits sont alors calculés à partir des sections des tubes, dont le diamètre interne est égal à 100 mm, et sont également donnés dans le tableau 7.3. Les valeurs aux conditions normales de température et pression⁹ sont calculées en ayant pour base une pression atmosphérique égale à 1010 ± 10 hPa, correspondant à des relevés météorologiques pour la commune du Bar-sur-Loup¹⁰. Les incertitudes associées aux mesures de vitesse sont particulièrement importantes car le placement de l'anémomètre, se faisant manuellement avec un accès peu aisé, n'était pas très précis. Or, la mesure de la vitesse semble très sensible à l'orientation du fil chaud dans l'espace.

Nous pouvons calculer le temps de passage dans la zone couverte par les électrodes externes à partir de leur volume donné dans le tableau 6.6, 105 cm^3 par canal, et du débit de $23 \text{ m}^3/\text{h}$. Ce temps de passage est égal à 148 ms.

9. 273,15 K et 1013,25 hPa.

10. La commune du Bar-sur-Loup est située à une altitude de 336 m. Le site de Notre-Dame où les essais sont réalisés se situe à une altitude moyenne de 350 m.

Tableau 7.3 – Mesures de débit.

Point de mesure	Vitesse	Température	Débit	
	m/s	°C	m ³ /h	Nm ³ /h
Sortie de l'atomiseur	6,5 ± 0,5	40 ± 2	190 ± 10	160 ± 10
Sortie du réacteur RECOVER	0,8 ± 0,1	20 ± 2	23 ± 3	21 ± 3

7.2 Caractérisation électrique du réacteur

La composante fondamentale du réacteur RECOVER est le générateur d'impulsions haute-tension qui permet la production d'un plasma non-thermique. Ce générateur d'impulsions est protégé par un condensateur haute-tension placée en série. En cas de rupture d'une plaque de diélectrique du réacteur, le condensateur en série évite le court-circuit. Ce condensateur n'était pas présent lors des essais des 10/01, 17/01 et 12/02/2018. Il a été placé suite à la cassure d'une plaque de diélectrique le 12/02, comme sera expliqué dans la section 7.3. En plus, en conditions normales d'opération, le circuit électrique est composé d'une ligne de transmission de 4 m de longueur.

La présence du réacteur DBD et de la ligne de transmission ont un fort impact sur la forme de l'impulsion de tension. La figure 7.8 montre les signaux de tension enregistrés lors d'une impulsion dans deux configurations différentes :

1. en circuit ouvert, sans le réacteur DBD et la ligne de transmission ;
2. en circuit fermé avec ligne de transmission et réacteur, la sonde de tension étant placée à l'extrémité de la ligne.

Ces deux configurations sont schématisées dans les figures 7.9a et 7.9b, respectivement. Le signal au bout de la ligne de transmission (V) a des temps de montée et descente plus longs et l'amplitude est nettement supérieure à celle du signal enregistré en circuit ouvert (V_0). La déformation observée est similaire quelle que soit l'amplitude ou la fréquence de répétition des impulsions.

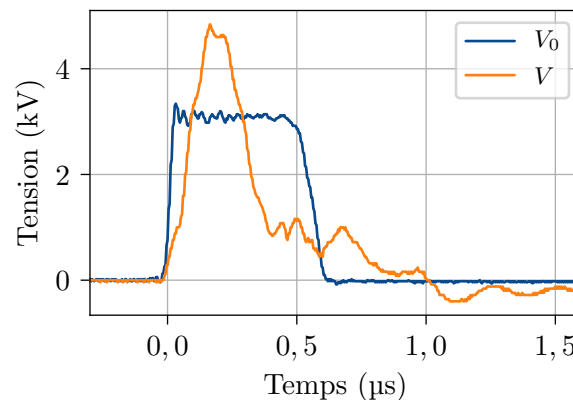


FIGURE 7.8 – Impulsions de tension produites par le générateur d'impulsions en circuit ouvert (V_0) et avec ligne de transmission et réacteur (V), selon configurations montrées dans la figure 7.9.

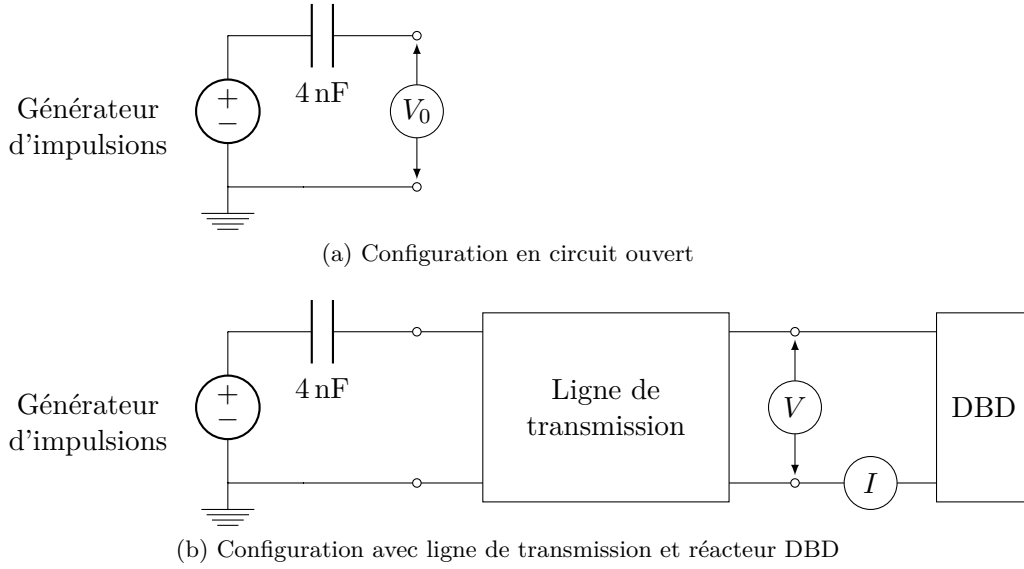


FIGURE 7.9 – Schéma des configurations en circuit ouvert et condition normale d'opération, avec ligne de transmission et réacteur DBD, utilisées pour les mesures de tension (V_0 et V) et courant (I).

La figure 7.10 montre deux exemples de signaux de courant et tension obtenus. Dans 7.10a, l'impulsion de tension est relativement faible, sa valeur atteignant au maximum 2,4 kV, et n'est pas suffisante pour produire une décharge électrique. Le courant observé est essentiellement un courant de déplacement, correspondant à la charge et à la décharge du condensateur formé par l'ensemble des électrodes et barrières diélectriques. Dans 7.10b, au contraire, l'impulsion atteint 10 kV ce qui produit une décharge électrique. Nous avons gardé la même échelle sur les deux figures, 7.10a et 7.10b, afin de mettre en évidence la différence de magnitude entre les deux cas, avec et sans décharge.

La figure 7.11 montre les signaux de puissance P et énergie E , calculés selon :

$$P(t) = V(t)I(t) \quad (7.3)$$

$$E(t) = \int_{t_0}^t P(t') dt' \quad (7.4)$$

Nous pouvons remarquer que lorsque la décharge a lieu (7.11b), le signal d'énergie se stabilise à une valeur nettement plus importante, qui correspond à l'énergie dissipée lors de la décharge produite par cette impulsion. Au contraire, en absence de décharge (7.11a), ce n'est qu'une énergie très faible qui est dissipée, correspondant aux résistances qui, en réalité, existent dans le circuit.

La figure 7.12a montre que la forme des signaux de tension, courant et énergie change peu avec l'augmentation de l'amplitude des impulsions de tension. Quelques changements sont néanmoins perceptibles. Sur les signaux de tension et courant, la forme du premier pic change légèrement lorsque l'amplitude de tension dépasse 5–6 kV et un deuxième pic négatif apparaît aux alentours de 0,6 μ s. De même, l'énergie dissipée à la fin de l'impulsion devient de plus en plus importante. Ces changements semblent causés par la formation des décharges électriques. En revanche, sur la figure 7.12a nous pouvons voir que la fréquence de répétition des impulsions n'a pas d'impact significatif sur les signaux de tension, courant ou énergie, au moins dans l'intervalle entre 460 Hz et 5300 Hz, respectivement les fréquences minimale et maximale possibles avec générateur d'impulsions utilisé.

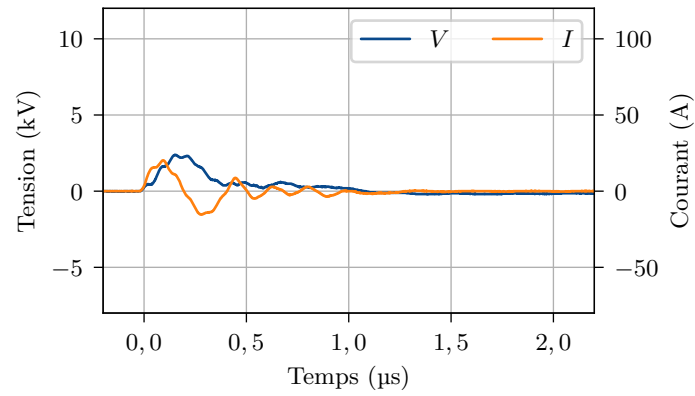
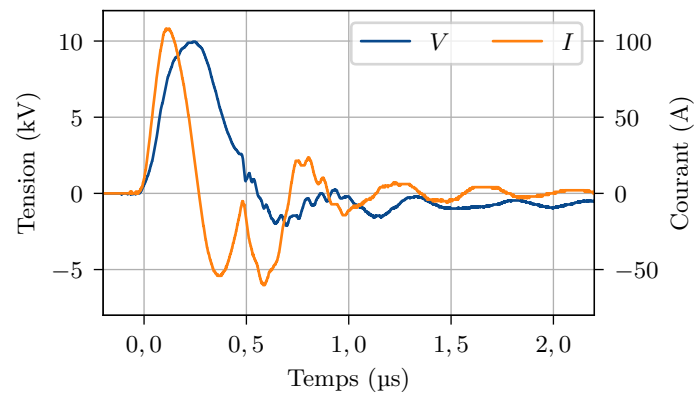
(a) Sans décharge ($V_{max} = 2,4 \text{ kV}$)(b) Avec décharge ($V_{max} = 10 \text{ kV}$)

FIGURE 7.10 – Exemples de signaux de courant et tension obtenus avec le réacteur RECOVER, avec et sans décharge, pour une fréquence de répétition des impulsions de 1880 Hz. Nous avons gardé la même échelle sur les deux figures afin de mettre en évidence la différence de magnitude entre les deux cas, avec et sans décharge.

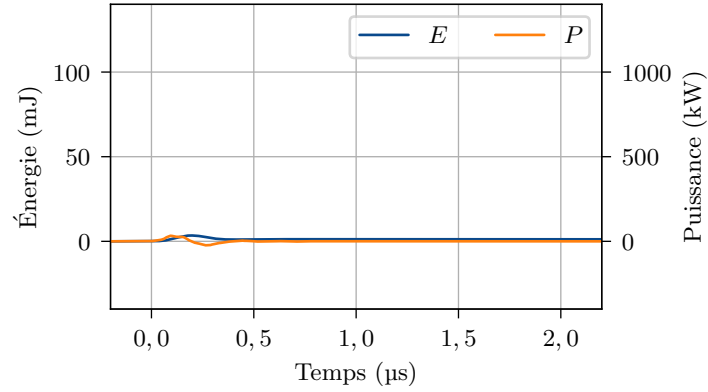
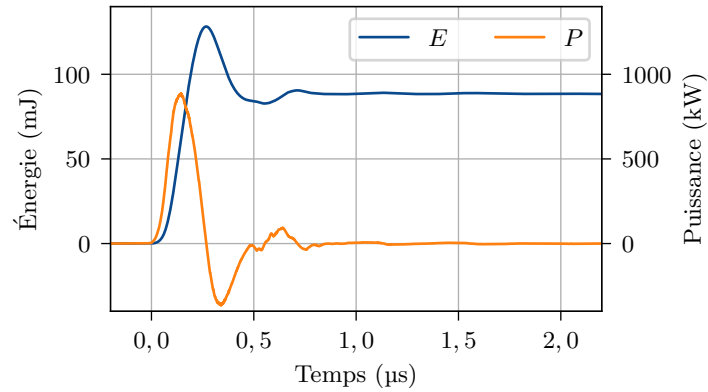
(a) Sans décharge ($V_{max} = 2.4 \text{ kV}$)(b) Avec décharge ($V_{max} = 10 \text{ kV}$)

FIGURE 7.11 – Exemples de signaux de puissance et énergie obtenus avec le réacteur RECOVER, avec et sans décharge, pour une fréquence de répétition des impulsions de 1880 Hz . Nous avons gardé la même échelle sur les deux figures afin de mettre en évidence la différence de magnitude entre les deux cas, avec et sans décharge.

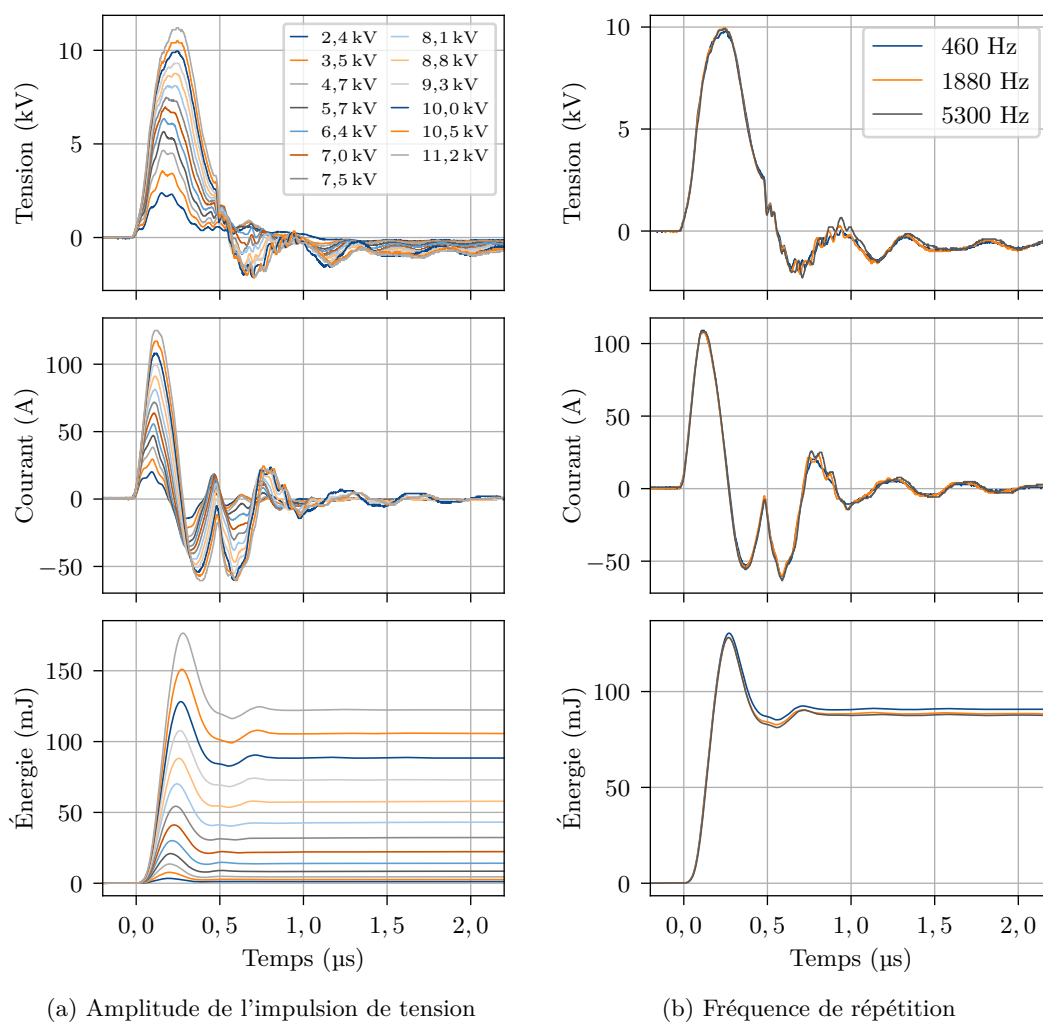


FIGURE 7.12 – Évolution des signaux de tension, courant et énergie avec l'augmentation de l'amplitude de tension ou de la fréquence de répétition des impulsions.

La figure 7.13 montre la figure de Lissajous, c'est-à-dire la charge accumulée en fonction de la tension, obtenue pour une amplitude de l'impulsion de tension de 10 kV et une fréquence de répétition de 1880 Hz. La charge accumulée est obtenue par intégration du signal de courant :

$$Q(t) = \int_{t_0}^t I(t') dt' \quad (7.5)$$

Cette figure de Lissajous est similaire à celles observées par d'autres auteurs pour les décharges de surface [71, 157]. Nous pouvons y observer plusieurs étapes d'une impulsion. En dessous de 5 kV, le condensateur formé par le réacteur RECOVER se charge sur une pente correspondant à une capacité électrique $C_1 = 0,9$ nF. Vers 5 kV, une décharge électrique primaire s'initie avec une augmentation progressive de la pente jusqu'à atteindre une capacité de $C_2 = 4,8$ nF et une valeur de tension maximale¹¹. Cette variation progressive de la pente est caractéristique des décharges de surface et correspond à une extension progressive de la décharge [96]. Ensuite, la décharge primaire éteinte, le réacteur se décharge avec la même pente C_1 , avant qu'une décharge électrique secondaire ne soit déclenchée lorsque la tension passe en dessous de 0 kV. Le réacteur se recharge avec la même pente C_1 jusqu'à ce que la tension revienne à 0 kV. Il est remarquable que la charge finale calculée n'est pas nulle. Le même comportement a été observé par Jiang *et al.* [71]. Ces auteurs expliquent cela par le fait que l'actionneur plasma qu'ils utilisent n'est pas adapté à la source d'impulsions.

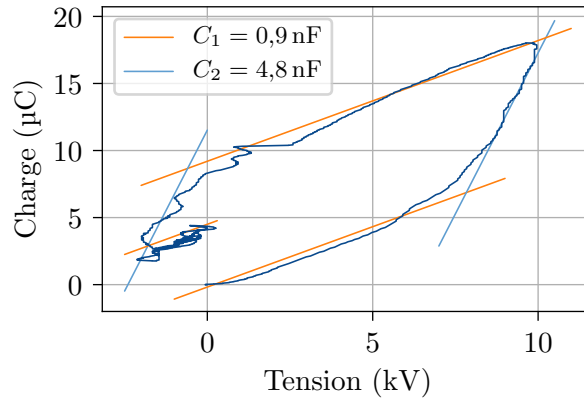


FIGURE 7.13 – Figure de Lissajous obtenue pour une amplitude de l'impulsion de tension de 10 kV et une fréquence de répétition de 1880 Hz.

La figure 7.14 montre les figures de Lissajous obtenues pour différentes amplitudes de l'impulsion de tension. Nous pouvons remarquer en particulier que l'aire englobée par les courbes, égale à l'énergie dissipée par la décharge, devient de plus en plus importante avec l'augmentation de l'amplitude de tension. Les énergies E_p dissipées lors de chaque impulsion de tension sont calculées selon :

$$E_p = \int_0^{\tau_p} I(t)V(t)dt \quad (7.6)$$

où $\tau_p = 1/f$ est la période de répétition des impulsions. Elles sont montrées en fonction de l'amplitude des impulsions de tension V_{max} dans la figure 7.15a. Nous pouvons y remarquer que l'énergie dissipée ne dépend pas de la fréquence, mais augmente significativement avec

11. Cette capacité correspond à un recouvrement total de la surface du diélectrique par la décharge si la perméabilité du verre borosilicate est égale à 4,2 ou de 90 % si celle-ci est égale à 4,6.

la tension maximale de l'impulsion à partir de 5 kV et double entre 8 kV (≈ 50 mJ) et 10 kV (≈ 100 mJ). La puissance moyenne dissipée, donnée par :

$$P = fE_p \quad (7.7)$$

est donnée dans la figure 7.15b. Logiquement, elle augmente à la fois avec la tension maximale et la fréquence f . Enfin, la figure 7.15c est peut-être la plus intéressante d'un point de vue pratique, car elle donne, pour différentes fréquences, la valeur de la puissance moyenne dissipée en fonction du réglage de la haute-tension du générateur d'impulsions.

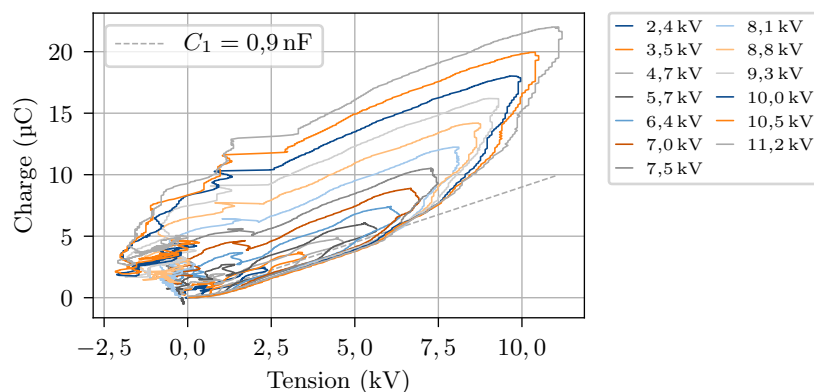


FIGURE 7.14 – Figures de Lissajous pour différentes amplitudes de l'impulsion de tension et une fréquence de répétition de 1880 Hz.

7.3 Essais d'abattement

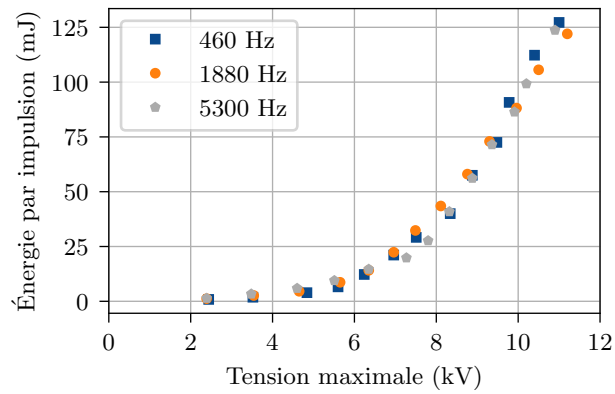
L'objectif des essais d'abattement était d'évaluer l'efficacité du réacteur RECOVER dans la dégradation des COV présents dans l'effluent du procédé d'atomisation. Pour cela, nous avons cherché à mesurer la concentration de COV avant et après traitement, en utilisant les méthodes décrites dans la section 7.1.1. Nous avons rencontré plusieurs difficultés pour interpréter les résultats obtenus, ce qui nous a conduit, au fur et à mesure des essais, simplifier les conditions d'entrée et à modifier les configurations utilisées pour les prélèvements.

Par la suite, nous décrivons les essais réalisés. Nous présentons les conditions expérimentales de chaque essai, les difficultés rencontrées, les résultats obtenus et les questions soulevées par ces résultats. Ces questions ont souvent amené à des modifications pour les essais suivants. Nous tenons à exposer ce travail de mise au point expérimentale, car, à nos yeux, il a constitué un important apprentissage sur l'application et l'évaluation d'un procédé de traitement par plasma non-thermique dans des conditions industrielles.

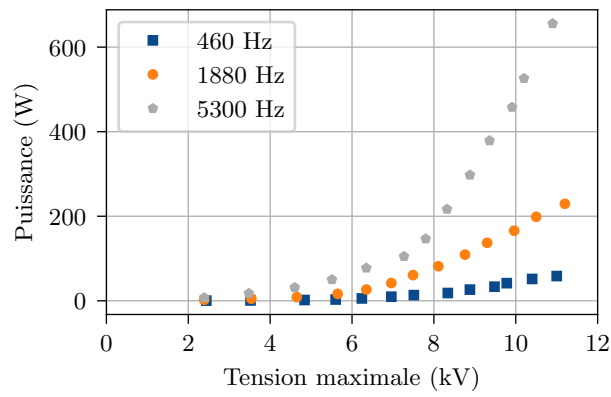
Les résultats des différents essais sont compilés dans le tableau 7.4, 7.5 et 7.6.

7.3.1 Essai du 10/01/2018

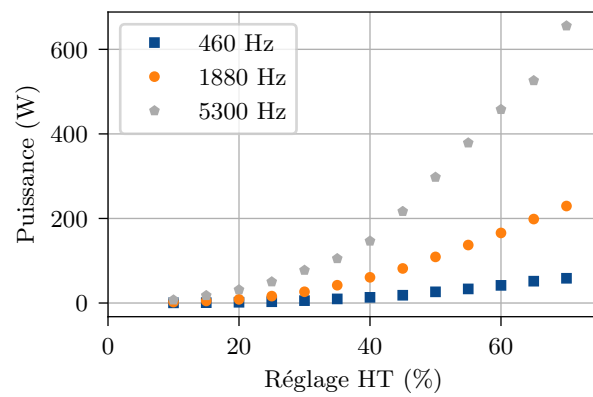
L'essai du 10/01/2018 a été le premier essai réalisé avec le procédé d'atomisation en service. La solution atomisée était constituée d'une émulsion de support et de *n*-butanol



(a)



(b)



(c)

FIGURE 7.15 – Évolution de l'énergie par impulsion et de la puissance moyenne dissipées dans la décharge en fonction de la tension maximale des impulsions ou du réglage HT du générateur d'impulsions, pour trois valeurs de fréquence différentes.

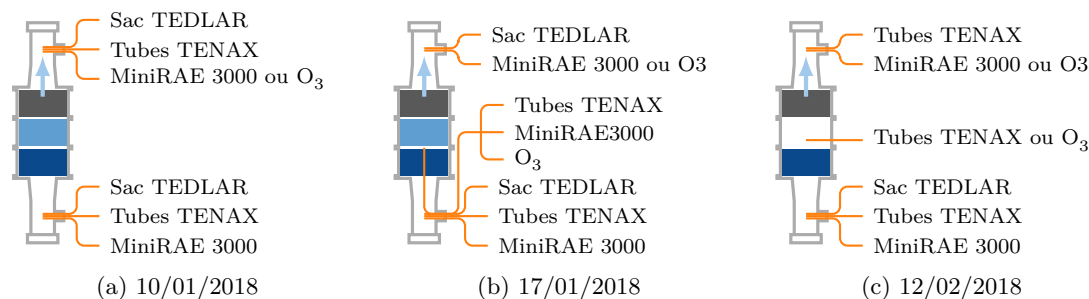


FIGURE 7.16 – Schéma des configurations de prélèvement utilisées pour les essais du 10/01, du 17/01 et du 12/02/2018.

à 10 % (fraction massique) et était injectée dans l'atomiseur à un débit de 100 mL/min. Le *n*-butanol a été choisi comme COV type car des essais avec ce composé avaient déjà été réalisés par l'équipe de MANE pour valider la méthode de prélèvement et analyse chimique. La concentration de *n*-butanol en entrée, mesurée par le MiniRAE 3000, était de l'ordre de 50 ppm. L'atomisation a duré environ 10 min, le réacteur RECOVER a été allumé au démarrage de l'atomisation.

Lors de cet essai, le réacteur RECOVER a été monté avec deux modules de décharges à barrière diélectriques, placés au premier et au deuxième étage du réacteur. Cependant, seul le premier module a été utilisé pour générer le plasma non-thermique car seul un module du générateur d'impulsions était disponible, comme mentionné dans le chapitre 6. Le troisième étage du réacteur a été rempli avec 4 kg de catalyseur, la Moleculite.

Le générateur d'impulsions a été réglé à 50 % de l'amplitude, ce qui correspondait à des impulsions de tension de 10,4 kV d'amplitude au niveau du réacteur, et à une fréquence de répétition des impulsions de 5300 Hz, c'est-à-dire la fréquence maximale. La tension de 10,4 kV a été retenue comme une tension suffisante pour produire des décharges assez puissantes, tout en étant conservatrice quant à la tenue électrique du réacteur RECOVER et quant à la tenue thermique du générateur d'impulsions.

Des prélèvements s'effectuaient par deux piquages, un en amont et un en aval du réacteur RECOVER. Comme montré dans la figure 7.16a, sur chaque piquage, trois tubes en PTFE étaient utilisés pour prélever les échantillons de gaz chacun correspondant à une méthode de prélèvement/analyse :

- prélèvement avec sac TEDLAR ;
- prélèvement avec tube TENAX ;
- mesure de COV totaux avec le MiniRAE 3000 (PID) ;

Ces prélèvements avec le sac TEDLAR et le tube TENAX ont été faits sur une période de dix minutes, de sorte que les concentrations mesurées sont des concentrations moyennes sur cette période. La figure 7.17 montre le montage expérimental utilisé pour cet essai, avec le piquage aval, les sacs TEDLAR, l'analyseur d'ozone et le MiniRAE 3000 en évidence.

Les résultats obtenus avec cet essai ont été excellents, avec des taux d'abattement de plus de 99 % en sortie du réacteur RECOVER, avec un couplage plasma-catalyse. Cependant, nous ne pouvions pas faire la part entre les rôles du plasma et du catalyseur dans le traitement.

La concentration d'ozone en sortie du réacteur RECOVER affichée par l'analyseur d'ozone était initialement nulle, montrant une bonne efficacité de la Moleculite pour détruire

l’ozone résiduel. Toutefois, cette concentration a progressivement augmenté tout au long de l’essai, et même une fois le réacteur RECOVER éteint. En réalité, cette augmentation était sans doute causée par des poussières fines qui arriveraient au capteur de l’analyseur d’ozone. En effet, nous avons constaté un dépôt blanc sur les tuyaux en PTFE utilisés pour les prélèvements, probablement de la maltodextrine utilisée comme support pour l’atomisation. Ces particules fines ne seraient pas enlevées par le laveur de gaz ni adsorbées par le catalyseur.

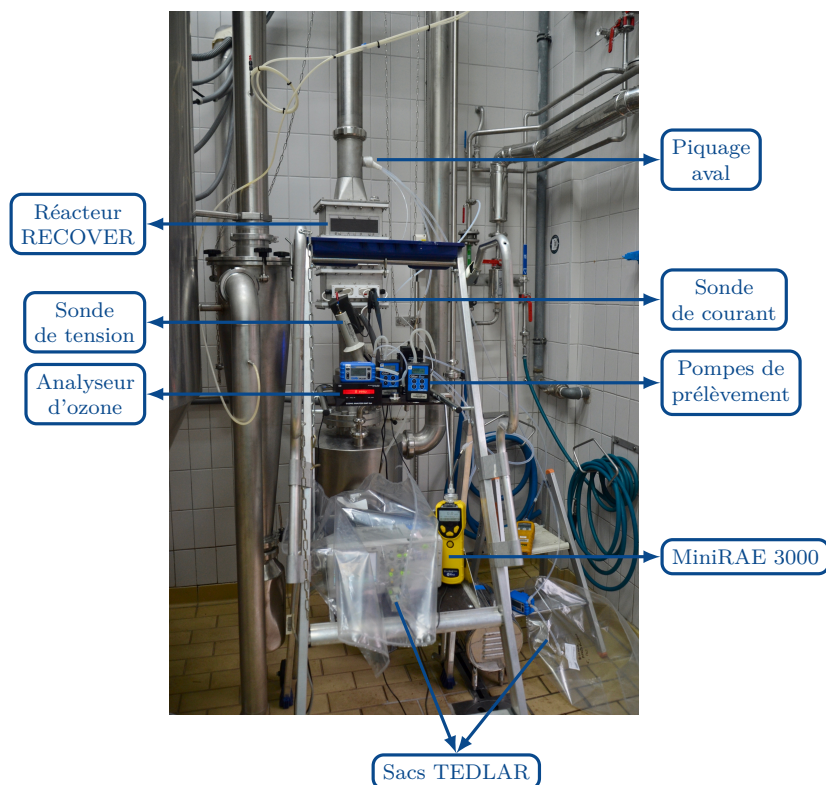


FIGURE 7.17 – Montage expérimental utilisé lors de l’essai du 10/01/2018.

7.3.2 Essais du 17/01/2018

Pour faire la part entre le rôle du plasma non-thermique et celui du catalyseur dans l’abatement du *n*-butanol, nous avons réalisé des nouveaux essais le 17/01/2018. Nous avons cette fois effectué deux essais, avec le plasma seul et avec le couplage plasma-catalyse. Pour pouvoir accéder à une mesure après le traitement par plasma et avant le catalyseur, nous avons inséré un tube PTFE par le piquage amont. Nous avons passé ce tube par l’intérieur d’un des canaux du premier module jusqu’à la sortie de celui-ci. Nous avons utilisé des connecteurs pour repartir le flux de gaz prélevé après le plasma entre trois tubes pour les mesures avec le MiniRAE 3000, avec l’analyseur d’ozone et pour le prélèvement avec des tubes TENAX. Ces connecteurs sont montrés dans la figure 7.18. À cause du manque de pompes de prélèvement, nous avons utilisé seulement un sac TEDLAR pour le prélèvement après catalyseur et des tubes TENAX pour le prélèvement après plasma. La configuration utilisée pour les prélèvements est schématisée dans la figure 7.16b. Par ailleurs, nous avons utilisé les mêmes conditions et paramètres que lors de l’essai du 10/01/2018.



FIGURE 7.18 – Connecteurs utilisés pour les prélèvements en aval du premier module DBD.

Nous avons encore une fois obtenu un très bon abattement en sortie du réacteur RECOVER, égal à 98,7 %. En revanche, l'abattement en sortie du plasma était de seulement 28,1 %, pour une énergie spécifique de 66 J/L. Cela correspond à un rendement énergétique de 2,4 g/kWh.

Avec le prélèvement en sortie du plasma, nous avons pu mesurer la quantité d'ozone produit par les décharges, qui était de l'ordre de 55 ppm. La quantité d'ozone mesurée en aval du catalyseur était de 2 à 3 ppm, montrant que le catalyseur était toujours efficace dans la destruction de l'ozone.

Les sous-produits identifiés en sortie du traitement par plasma sont l'acétone, le 1-hydroxy-2-butanone, le 3-méthyl-nonanone, le *n*-butanal, le hexanal, le nitrite de butyle, le nitrate de butyle, le formiate de butyle, les acides butyrique, propanoïque, acétique formique. Par ailleurs, certains composés ont été identifiés comme provenant d'une probable dégradation du PPPO, le polymère constituant les tubes TENAX, par l'ozone : le benzène, le benzaldéhyde, la benzonitrile, le phénol, le *n*-butyl-benzoate et l'acétophénone. Ces produits n'ont pas été quantifiés.

Des tests réalisés par l'équipe du LCA ont montré une possible instabilité des débits de prélèvements après plasma lors des essais du 17/01/2018. Cette instabilité a potentiellement faussé les mesures, en augmentant ou diminuant la quantité de COV passant par les tubes TENAX pendant la période de prélèvement.

7.3.3 Essais du 12/02/2018

Le 12/02/2018, nous avons réalisé des essais à la fois avec le *n*-butanol et avec le sulfure de diméthyle (DMS). Le sulfure de diméthyle a été choisi comme représentant des COV soufrés, qui sont souvent nuisibles pour l'odorat. Pour éviter toute instabilité lors des prélèvements, nous avons évité l'utilisation de connecteurs, avec un seul prélèvement en sortie du plasma. La configuration des prélèvements est montrée dans la figure 7.16c. Exceptée cette modification, les conditions des essais réalisées sont les mêmes que lors des essais du 17/01/2018.

Pour chacune des deux molécules, *n*-butanol et DMS, nous avons réalisé, en plus de l'essai avec le couplage plasma-catalyse, un essai avec le générateur d'impulsions éteint, dans le but d'évaluer plus précisément l'efficacité du catalyseur seul. Nous avons remarqué que, dans le cas du *n*-butanol, même sans plasma, le catalyseur seul suffisait à l'obtention d'un abattement de 99,7 %. Ce résultat semble indiquer que l'adsorption joue un rôle majeur

dans l'abatement du *n*-butanol. En effet, la température du gaz en contact avec le catalyseur était proche de l'ambiante ($< 50^{\circ}\text{C}$). Or, l'oxydation catalytique en absence d'ozone n'a pas lieu à une si faible température. Dans le cas du DMS, au contraire, l'abatement avec le catalyseur seul était de seulement 9,4 %¹². La différence entre l'abatement du *n*-butanol et du DMS par le catalyseur pourrait s'expliquer par la différence entre les points d'ébullition de ces deux molécules, $117,7^{\circ}\text{C}$ et $37,3^{\circ}\text{C}$ respectivement. Le *n*-butanol, avec le point d'ébullition plus élevée, a une tendance plus forte à l'adsorption physique sur la surface du catalyseur.

À l'inverse du traitement avec le catalyseur seul, l'abatement en sortie du plasma est plus élevée dans le cas du DMS que dans celui du *n*-butanol. Cela est cohérent avec ce que nous avons constaté lors de la révision statistique de la littérature présentée dans le chapitre 4. Toutefois, en sortie du réacteur RECOVER, avec le couplage plasma-catalyse, l'abatement du *n*-butanol reste plus important.

Lors de l'essai avec le DMS dans le plasma, une minute avant la fin des prélèvements, après une opération d'environ 40 minutes continue, une plaque de diélectrique s'est cassée. Cet incident est identifiable par un changement des signaux de tension et courant sur l'oscilloscope et un bruit particulièrement intense associée à l'étincelle qui se produit entre les électrodes à chaque impulsion. Nous avons immédiatement arrêté le générateur d'impulsions et les prélèvements. Nous pensons que cette casse a été causée par des contraintes thermiques importantes liées à l'accumulation de poussières sur les électrodes. Effectivement, lors de l'essai avec le DMS, le laveur de gaz en aval du plasma n'a été allumé qu'après la septième minute, ce qui est sans doute lié à la grande quantité de dépôts trouvée dans les canaux du module. L'analyse de ces dépôts sera décrite dans la section 7.8. Nous avons substitué le module endommagé par un des deux autres modules neufs.

7.3.4 Changement de générateur d'impulsions

Après les essais du 12/02/2018 et la substitution du module endommagé, le module générateur d'impulsions ne fonctionnait plus : aucun signal de tension n'était observé en sortie. Nous pensions que le générateur d'impulsions était lui aussi endommagé suite à la cassure de la plaque de diélectrique. Heureusement, la construction des deux autres modules générateurs d'impulsions prévus a été achevée par le fournisseur quelques jours avant. Ainsi, nous avons substitué aussi le module générateur d'impulsion supposé endommagé par un neuf. Mais finalement, nous avons remarqué que le problème n'était pas le générateur d'impulsions, mais sur un mauvais contact au niveau des câbles reliant le boîtier de commande au générateur d'impulsions.

Lors des premiers tests après la solution du module, nous avons constaté que l'amplitude de tension des impulsions et l'énergie dissipée étaient plus faibles qu'avant le changement de générateur d'impulsions, avec les mêmes réglages. Nous avons attribué cela à l'ajout d'un condensateur en série pour protéger le générateur en cas de court-circuit, comme décrit dans la section 7.2. Nous n'avons pas cherché à avoir une énergie dissipée plus élevée pour éviter tout nouvel incident de cassure de plaque qui retarderait la réalisation des essais. Or, après la réalisation du dernier essai décrit dans cette thèse, le fournisseur du générateur d'impulsions nous a fait savoir qu'il s'était trompé et nous avait fourni un module moins puissant que prévu, ce qui explique les amplitudes d'impulsion et énergies dissipées plus faibles dans les essais suivants.

12. Cette valeur se base sur le ratio des surfaces SIM.

7.3.5 Essais du 27/03/2018 et du 03/04/2018

Lors des essais du 10/01, 17/01 et 12/02, les conditions en entrée du réacteur RECOVER, notamment en ce qui concerne la concentration de COV, étaient très variables. La figure 7.19 montre par exemple l'évolution de la concentration de *n*-butanol en entrée du réacteur RECOVER au cours du temps lors des essais du 12/02/18 avec le catalyseur seul et avec le couplage plasma-catalyse. Les concentrations lors du deuxième essai, avec le couplage plasma-catalyse, sont plus stables, mais nettement inférieures à celles du premier essai, avec le catalyseur seul. Ces variations semblent liées à un régime transitoire de l'atomiseur, mais attendre qu'un régime permanent s'établisse à chaque essai serait peu pratique. Nous avons décidé donc d'atomiser une solution aqueuse du COV à traiter, sans le support. Puisque l'atomisation était réalisée sans support, et donc sans la formation de poussières, nous n'avons pas fait fonctionner le laveur de gaz.

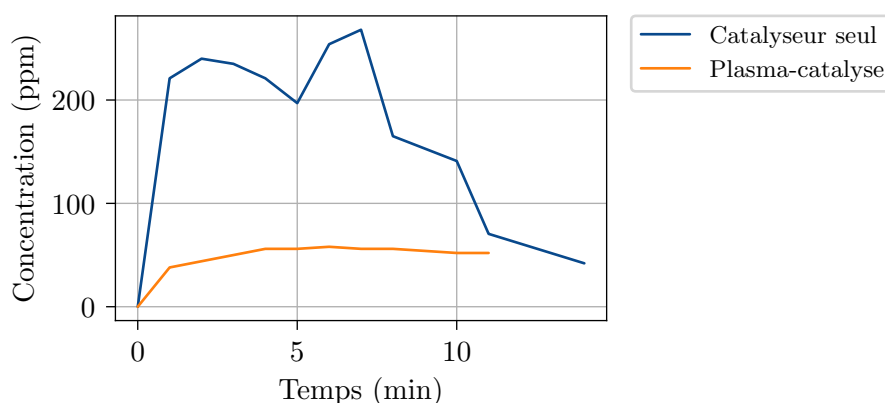


FIGURE 7.19 – Évolution de la concentration de *n*-butanol en entrée du réacteur RECOVER lors des essais du 12/02/18 avec le catalyseur seul et avec le couplage plasma-catalyse. Mesures réalisées avec le MiniRAE 3000.

De plus, nous avons décidé d'évaluer l'effet du catalyseur d'une façon différente. Nous avons fait passer l'air prélevé en sortie du plasma par un petit réacteur contenant une quantité bien définie de catalyseur, 10,4 g. Cela nous permettait d'échanger le catalyseur régulièrement¹³ et de connaître (et contrôler) précisément le temps de passage du gaz dans le catalyseur. Ainsi, pour chaque essai, nous faisons un prélèvement avec un sac TEDLAR pour avoir les concentrations en sortie du plasma (figure 7.20a). Une fois que ce prélèvement était fini, nous faisons un nouveau, cette fois en faisant le gaz passer par le petit réacteur catalytique et utilisant des tubes TENAX (figure 7.20c).

Pour ces essais et par la suite, nous avons utilisé l'éthanol au lieu du *n*-butanol, pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus au LPGP. Nous avons utilisé une solution aqueuse de 2 % masse d'éthanol pour l'atomisation. Avec le débit de la pompe de 100 mL/min, cela correspond à un débit massique théorique de 5,85 kg/h d'eau et de 120 g/h d'éthanol ajoutés à un débit d'air de 190 m³/h. La concentration théorique d'éthanol en entrée est donc de¹⁴ $0,63 \pm 0,08$ g/m³, ce qui équivaut à 330 ± 40 ppm à 20 °C et 1 atm.

13. Ainsi, nous n'avons qu'à changer quelques grammes à chaque fois, au lieu de 4 kg, et ce, sans avoir à démonter et remonter le réacteur.

14. L'incertitude provient surtout de l'incertitude sur le débit mesuré.

Nous avons réalisé trois essais avec trois fréquences de répétition : 1880 Hz, 2900 Hz et 5300 Hz. Lors du premier essai, avec 1880 Hz, nous avons obtenu un abattement de 52,3 % avec une énergie spécifique de 17 J/L. En revanche, la concentration initiale mesurée avec le GC-MS était égale à 222 ppm. Celle mesurée avec le MiniRAE 3000 était égale à 154 ppm. Nous reviendrons sur la différence entre ces deux mesures et la concentration théorique. Cependant, nous n'avons prélevé la concentration en entrée que lors de ce premier essai, et un problème de la pompe volumétrique a fait varier le débit d'injection dans l'atomiseur lors des essais subséquents, dont les résultats nous n'avons pas pu exploiter.

Nous avons donc refait les mêmes essais le 03/04/2018, avec un léger changement des fréquences de répétition : 1880 Hz, 2700 Hz et 4500 Hz. Nous avons obtenu des taux d'abattement négatifs¹⁵ pour chacune de ces trois fréquences ! Nous pensons que ces taux d'abattement négatifs sont causés par la condensation. L'éthanol étant très soluble dans l'eau, une bonne partie des molécules de cet alcool seraient absorbées par l'eau liquide condensée à l'intérieur des tubes, de sorte que les concentrations prélevées soient plus faibles que les concentrations réelles avant et après le réacteur. Comme la plus grande partie de l'énergie dissipée dans le plasma est consommée dans le chauffage de l'air traité, la température de l'air en aval du plasma est plus élevée que celle en entrée. Cette différence de température ferait en sorte qu'il y ait plus de condensation dans les tubes en PTFE utilisés pour prélever l'air en entrée que dans ceux utilisés pour le prélèvement en sortie. Ainsi, la concentration prélevée en entrée pourrait se retrouver inférieure à celle prélevée en sortie, une moindre quantité d'éthanol étant absorbé par l'eau dans ce dernier cas. Cela expliquerait aussi l'écart entre les mesures de concentration en entrée et la valeur théorique calculée, déjà mentionnée. En revanche, cela n'explique pas pourquoi le taux d'abattement obtenu le 27/03 n'était pas aussi négatif. Seule une analyse quantitative que nous ne sommes pas en mesure de réaliser pourrait confirmer la plausibilité de cette hypothèse, mais c'est la seule explication que nous avons pu trouver pour de tels résultats.

Et en effet, le risque de condensation est grande. L'air était initialement à 22 °C et 36 % HR lors de l'essai du 03/04/2018. Dans ces conditions, la pression partielle de l'eau à la sortie de l'atomiseur¹⁶ devrait être autour de 5400 Pa, largement au-dessus de la pression de vapeur saturante à la température ambiante, 2630 Pa. Or, une augmentation de température de seulement 10 °C causée par le plasma monterait la pression de vapeur saturante à 4740 Pa, réduisant significativement la condensation. Une telle augmentation ne demanderait qu'une énergie spécifique de 12 J/L.

Nous avons aussi réalisé des prélèvements après le passage par un réacteur catalytique, comme montré dans la figure 7.20c. Nous n'avons pas prélevé les concentrations en entrée dans ce cas, mais nous supposons qu'elles sont similaires aux concentrations prélevées avec le plasma seul, les concentrations mesurées avec le MiniRAE étant restées assez stables. Les concentrations d'éthanol mesurées après le passage par le catalyseur restent toujours inférieures à 1 ppm, indiquant des taux d'abattement supérieurs à 99 %.

7.3.6 Essais du 20/04/2018

Le 20/04/2018 nous avons refait des essais. Cette fois, nous avons utilisé des gaines isolantes autour des tubes en PTFE utilisés pour les prélèvements, dans le but d'éviter, ou du moins

15. C'est-à-dire, des concentrations en sortie supérieures aux concentrations en entrée.

16. À 22 °C et 36 % HR, la pression partielle de l'eau dans l'air est égale à 950 Pa. Avec l'ajout de 5,85 kg/h à 190 m³/h, nous ajoutons une pression partielle de l'ordre de 4400 Pa.

réduire, la condensation. Nous avons aussi réalisé des prélèvements en sortie du plasma avec les tubes TENAX, comme montré dans la figure 7.20b, en plus de ceux réalisés avec le sac TEDLAR (figure 7.20a). Nous avons réalisé des essais à 1800 Hz, 2700 Hz et 5300 Hz. Cette fois, nous n'avons pas obtenu de taux d'abattement négatif. En revanche, les résultats ne sont toujours pas ceux auxquels nous nous attendions. Tout d'abord, la concentration d'éthanol en entrée est dans presque tous les cas bien supérieure à la valeur théorique calculée de 330 ± 40 ppm. Avec le prélèvement avec tubes TENAX lorsque la fréquence de répétition était 2700 Hz, la concentration mesurée en entrée avec le GC-MS monte à 962 ppm. D'autre part, le taux d'abattement diminue avec l'augmentation de l'énergie spécifique, ce qui, même en tenant compte des variations de concentration initiale, contrarie les observations expérimentales habituelles¹⁷. Le seul point rassurant c'est que les prélèvements avec sacs TEDLAR et tubes TENAX donnent des résultats du même ordre de grandeur.

Nous suspectons que le comportement étrange est dû à quelque phénomène lié à la présence d'eau liquide quelque part dans le circuit, à l'absorption de l'éthanol par cette eau. Un transport de l'éthanol sous cette forme absorbée pourrait aussi être en cause, par exemple par un ruissellement de l'eau condensée du haut du réacteur ou de la conduite de sortie vers le bas, le réacteur étant placé à la verticale.

7.3.7 Essais du 23/05/2018

Dans une tentative de mieux comprendre les phénomènes en jeu lors des essais menés, nous avons réalisé des nouveaux essais avec le DMS. Nous avons choisi cette molécule car elle est très peu soluble dans l'eau. Nous comptons ainsi éviter d'éventuels problèmes d'absorption. Mais étant peu soluble dans l'eau, nous avons dû utiliser une solution aqueuse à seulement 0,3 % en masse de DMS, contre 2 % avec l'éthanol.

Lors des essais du 20/04, pour chaque fréquence de répétition, il était nécessaire de réaliser trois prélèvements, qui duraient environ 10 minutes chacun. Pour rendre plus rapide chaque essai, nous avons modifié le réacteur, en perçant des trous supplémentaires pour faire passer trois tubes de plus. Ainsi, nous avons fait tous les prélèvements (sac TEDLAR, tubes TENAX, après plasma et après catalyseur, et analyseur d'ozone) en parallèle, comme montré dans la figure 7.21.

Nous avons réalisé les essais pour 1800 Hz, 2700 Hz, 5300 Hz et 460 Hz (dans cet ordre). Cette dernière fréquence, la fréquence de répétition minimale du générateur d'impulsions, a été ajoutée pour vérifier un éventuel effet d'hystérésis. Par contre, comme nous avons un nombre limité de sacs TEDLAR, nous n'avons réalisé que des prélèvements avec tubes TENAX pour cette dernière fréquence.

Encore cette fois, les taux d'abattement n'augmentent pas avec l'augmentation de l'énergie spécifique ou de la fréquence de répétition. Ils passent de 79,8 % à 1800 Hz à 51,3 % à 2700 Hz, pour ensuite remonter à 70,4 % à 5300 Hz. Tout aussi étrange, à 2700 Hz, la concentration de DMS détectée en sortie du plasma est inférieure à celle détectée après le catalyseur. Enfin, nous remarquons que la concentration en entrée mesurée avec les prélèvements en tubes TENAX passe progressivement de 12,9 ppm à 35,3 ppm entre le premier et le dernier essai, alors que la concentration en entrée mesurée avec le MiniRAE est restée plutôt stable entre 11 et 13 ppm.

17. Nous n'avons pu trouver aucune occurrence similaire dans la littérature.

Si le DMS n'est pas soluble dans l'eau, les deux principaux produits intermédiaires d'oxydation détectés, la diméthylsulfoxyde (DMSO) et la diméthylsulfone (DMSO₂) sont très solubles et capables de dissoudre des composés non polaires. Ces deux composés sont d'ailleurs utilisés comme solvants. Il est donc possible, qu'en présence de DMSO et de DMSO₂, le DMS soit dissout dans l'eau et que, ainsi, nous ayons toujours des problèmes de mesure associés à la présence d'eau liquide dans le réacteur.

7.3.8 Essais du 07/06/2018

Pour éliminer définitivement les éventuels problèmes liés à l'eau liquide dans le réacteur, nous avons décidé de modifier la méthode utilisée pour introduire le COV à traiter. Au lieu d'atomiser une solution aqueuse, nous avons placé une certaine quantité de COV pur à l'état liquide dans le circuit. L'air à traiter se charge en COV par l'évaporation. Nous évitons ainsi l'injection d'eau dans le circuit.

L'atomiseur n'a pas été mis en service pendant les essais, mais son ventilateur était toujours allumé, pour assurer le débit d'air. La puissance du ventilateur n'a pas été altérée, de façon que le débit est resté le même. En revanche, l'air n'était pas chauffé en entrée de l'atomiseur et restait donc à température ambiante.

Le COV à l'état liquide a été mis dans un récipient ouvert, placé à l'intérieur de la cuve du laveur de gaz, qui était éteint. Ce récipient a été rempli au début de chaque essai au même niveau, pour garder des conditions similaires.

Nous avons effectué des prélèvements à 460 Hz, 1800 Hz, 2700 Hz, 5300 Hz et 460 Hz. Cette fois, nous avons obtenu des résultats en accord avec les observations expérimentales habituelles, avec le taux d'abattement en sortie du plasma qui augmente avec l'énergie spécifique ou la fréquence de répétition. Seul le dernier prélèvement, avec une fréquence de 460 Hz, a donné une concentration en sortie plus élevée que la concentration en entrée. À 5300 Hz, nous obtenons un abattement de 31,3 % avec une énergie spécifique de 34 J/L. Cela correspond à un rendement énergétique de 38,7 g/kWh. Pour les conditions de l'essai¹⁸, le modèle de régression linéaire proposé dans le chapitre 4 et déjà utilisé dans le chapitre 5 prédit une valeur de 35,1 g/kWh, remarquablement proche¹⁹.

7.3.9 Essais du 13/06/2018

Lors des essais du 13/06/2018, nous avons fait des essais dans les mêmes conditions que celles des essais du 07/06, mais cette fois avec le DMS à la place de l'éthanol. La seule différence a été le diamètre d'ouverture du récipient utilisé pour l'évaporation du COV, bien plus faible que celui utilisé pour l'éthanol, le DMS étant bien plus volatil que l'éthanol.

Nous avons obtenu des taux d'abattement allant de 40,6 % à 48,0 %, mais l'abattement à 2700 Hz est inférieur à celui à 1800 Hz, comme lors des essais du 23/05. Nous avons obtenu

18. Concentration initiale de 309 ppm ou 0,80 g/m³, température de 22 °C et masse molaire de 46,07 g/mol.

19. La comparaison pour les mesures obtenues avec les fréquences plus faibles n'est pas si bonne. Mais comme nous avons déjà vu dans le chapitre 5, l'incertitude sur le rendement énergétique obtenu expérimentalement est d'autant plus importante que l'énergie spécifique est faible. Nous retenons donc seulement la comparaison avec la plus grande fréquence.

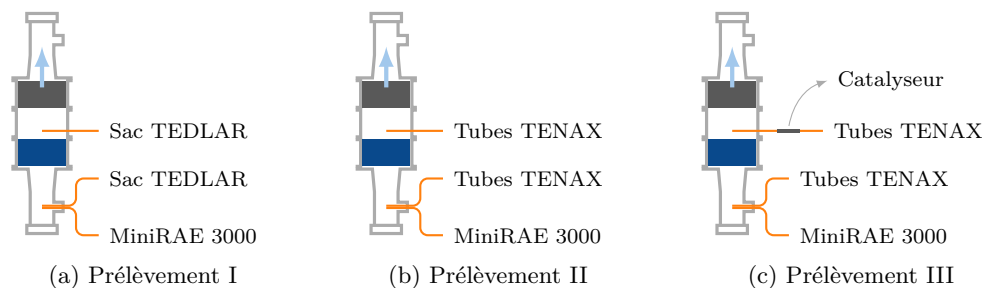


FIGURE 7.20 – Schéma des trois configurations de prélèvement utilisées pour chaque essai du 27/03, du 03/04 et du 20/04.

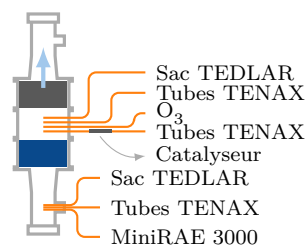


FIGURE 7.21 – Schéma de la configuration de prélèvement en parallèle utilisé pour les essais des 23/05, 07/06 et 13/06/2018.

une concentration en sortie plus élevée qu'en entrée pour le premier essai, à 460 Hz, comme lors du dernier essai du 07/06 avec l'éthanol, mais en moindre mesure. Nous pensons que cela est dû à un phénomène d'accumulation à l'intérieur du réacteur, mais n'avons pas plus d'éléments pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Contrairement aux essais précédents avec le DMS, les taux d'abattement mesurés en sortie du catalyseur sont très élevés, supérieurs à 99 %. La différence de taux d'humidité lors des essais pourrait expliquer cela. En effet, lors des essais précédents, le taux d'humidité était plus élevé et l'eau pourrait s'adsorber préférentiellement sur la surface du catalyseur, réduisant l'adsorption du DMS. Lors des essais du 13/06, l'air ne contenait que l'humidité ambiante, de l'ordre de 60 % d'humidité relative.

7.4 Comparaison entre laboratoire et pilote

Nous pouvons comparer les caractéristiques et performances des réacteurs LPGP, réacteur à petite échelle, et RECOVER, réacteur pilote.

En ce qui concerne l'énergie dissipée par le plasma par longueur d'électrode, nous obtenons des valeurs très proches. À 9,6 kV, les énergies dissipées dans les réacteur LPGP dans les configurations avec 2 ou 4 électrodes sont égales à $39 \pm 1 \mu\text{J}/\text{cm}$ et $38 \pm 1 \mu\text{J}/\text{cm}$ respectivement (voir tableau 5.1). À une tension similaire, 10 kV, pour le réacteur RECOVER, l'énergie dissipée est égale à $79 \pm 1 \text{ mJ}$ au total, pour une longueur de 1928 cm d'électrodes dans un module. Cela correspond à $41,1 \pm 0,5 \mu\text{J}/\text{cm}$.

En ce qui concerne la production d'ozone, le réacteur LPGP produit environ 7 à 8 ppm pour 1 J/L d'énergie spécifique. Les concentrations d'ozone en sortie du plasma non-thermique produit par le réacteur RECOVER sont bien inférieures, comme montré dans la figure

Tableau 7.4 – Résumé des résultats obtenus avec les essais des 10/01, 17/01 et 12/02/2018.

Date	COV	Trait.	Prélév.	f (kHz)	E_p (mJ)	P (W)	SEI (J/L)	O_3 (ppm)	Surface SIM ($\times 10^6$)		Concentration (ppm)		Abat. (%)
									Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
10/01	<i>n</i> -butanol	PC	sac	5,3	74	392	62	-	314	4,3	50,0	0,07	99,9
10/01	<i>n</i> -butanol	PC	tubes	5,3	74	392	62	-	271	2,8	45,5	0,04	99,9
17/01	<i>n</i> -butanol	PC	sac	5,3	78	413	66	55	266	3,6	35,0	0,05	98,7
17/01	<i>n</i> -butanol	P	tubes	5,3	78	413	66	55	438	31,5	58,3	41,6	28,1
12/01	<i>n</i> -butanol	C	tubes	0	0	0	0	0	1800	18,5	202	0,7	99,7
12/01	<i>n</i> -butanol	P	tubes	5,3	78	413	66	-	701	577	70	55	21,4
12/01	<i>n</i> -butanol	PC	tubes	5,3	78	413	66	-	701	43,0	70	2	97,1
12/01	DMS	C	tubes	0	0	0	0	0	28,7	26,0	-	-	9,4
12/01	DMS	P	tubes	5,3	100	530	84	-	33,5	15,1	-	-	54,9
12/01	DMS	PC	tubes	5,3	100	530	84	-	33,5	14,6	-	-	56,3

Tableau 7.5 – Résumé des résultats obtenus avec les essais des 27/03, 03/04, 20/04 et 23/05/2018.

Date	COV	Trait.	Prélèv.	f (kHz)	E_p (mJ)	P (W)	SEI (J/L)	O_3 (ppm)	Surface SIM ($\times 10^6$)		Concentration (ppm)		Abat. (%)
									Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
27/03	éthanol	P	sac	1,88	59	106	17	42	68,7	36,2	222	106	52,3
03/04	éthanol	P	sac	1,88	44	82	13	19	71,6	94,1	233	313	-34,3
03/04	éthanol	P	sac	2,7	42	123	20	31	44,0	70,7	134	229	-70,9
03/04	éthanol	P	sac	4,5	43	224	36	40	74,1	86,3	242	285	-17,8
03/04	éthanol	PC	sac	1,88	42	79	13	19	-	2,1	-	0,11	-
03/04	éthanol	PC	sac	2,7	45	130	21	31	-	2,3	-	0,12	-
03/04	éthanol	PC	sac	4,5	46	239	38	40	-	2,5	-	0,13	-
20/04	éthanol	P	sac	1,8	45	85	13	18	183	91,2	324	162	50,0
20/04	éthanol	P	tubes	1,8	45	85	13	18	406	204	719	361	49,8
20/04	éthanol	PC	tubes	1,8	44	83	13	18	309	3,82	547	6	98,9
20/04	éthanol	P	sac	2,7	40	108	17	33	171	124	303	219	27,7
20/04	éthanol	P	tubes	2,7	40	108	17	28	543	351	962	622	35,3
20/04	éthanol	PC	tubes	2,7	40	108	17	26	355	4,8	630	8	98,7
20/04	éthanol	P	sac	5,3	40	212	34	50	300	262	524	464	11,5
20/04	éthanol	P	tubes	5,3	40	212	34	43	186	171	330	303	8,2
20/04	éthanol	PC	tubes	5,3	40	212	34	40	289	9,0	512	15	97,1
23/05	DMS	P	sac	1,8	50	94	15	9	16,2	8,4	15,6	6,7	57,1
23/05	DMS	P	tubes	1,8	50	94	15	9	13,9	5,0	12,9	2,6	79,8
23/05	DMS	PC	tubes	1,8	50	94	15	9	13,9	2,2	12,9	1,1	91,5
23/05	DMS	P	sac	2,7	50	135	21	6	-	19,1	13,3	12,3	35,3
23/05	DMS	P	tubes	2,7	50	135	21	6	18,8	10,7	18,7	9,1	51,3
23/05	DMS	PC	tubes	2,7	50	135	21	6	18,8	5,6	18,7	3,2	82,9
23/05	DMS	P	sac	5,3	50	265	42	14	16,3	-	15,8	-	-
23/05	DMS	P	tubes	5,3	50	265	42	14	29,4	10,7	31,1	9,2	70,4
23/05	DMS	PC	tubes	5,3	50	265	42	14	29,4	13,9	31,1	13,0	58,2
23/05	DMS	P	tubes	0,46	50	23	4	4	33,1	17,5	35,3	17,1	51,6
23/05	DMS	PC	tubes	0,46	50	23	4	4	33,1	8,4	35,3	6,5	81,6

Tableau 7.6 – Résumé des résultats obtenus avec les essais des 07/06 et 13/06/2018.

Date	COV	Trait.	Prélèv.	f (kHz)	E_p (mJ)	P (W)	SEI (J/L)	O_3 (ppm)	Surface SIM ($\times 10^6$)		Concentration (ppm)		Abat. (%)
									Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	
07/06	éthanol	P	tubes	460	55	25	4	11	251	232	462	427	7,7
07/06	éthanol	P	tubes	1800	51	92	15	36	233	212	429	390	9,2
07/06	éthanol	P	tubes	2700	47	127	20	47	187	160	344	288	16,5
07/06	éthanol	P	tubes	5300	40	212	34	66	244	168	449	309	31,3
07/06	éthanol	P	tubes	460	52	24	4	10	220	366	404	675	-67,2
07/06	éthanol	PC	tubes	460	55	25	4	11	251	2,6	462	2,3	99,5
07/06	éthanol	PC	tubes	1800	51	92	15	36	233	3,2	429	3,3	99,2
07/06	éthanol	PC	tubes	2700	47	127	20	47	187	3,2	344	3,3	99,0
07/06	éthanol	PC	tubes	5300	40	212	34	66	244	7,6	449	11,5	97,4
07/06	éthanol	PC	tubes	460	52	24	4	10	220	3,8	404	4,5	98,9
13/06	DMS	P	tubes	460	63	30	5	6	14,8	17,3	7,5	9	-20,0
13/06	DMS	P	tubes	1800	60	108	17	22	16,2	9,4	8,4	4,4	47,6
13/06	DMS	P	tubes	2700	55	148	24	28	13,9	8,9	7	4,1	41,4
13/06	DMS	P	tubes	5300	52	276	44	33	19,3	10,9	10,2	5,3	48,0
13/06	DMS	P	tubes	460	60	28	4	3	19,1	12,2	10,1	6	40,6
13/06	DMS	PC	tubes	460	63	30	5	6	14,8	0,14	7,5	0,01	99,9
13/06	DMS	PC	tubes	1800	60	108	17	22	16,2	0,19	8,4	0,01	99,9
13/06	DMS	PC	tubes	2700	55	148	24	28	13,9	0,43	7	0,03	99,6
13/06	DMS	PC	tubes	5300	52	276	44	33	19,3	0,14	10,2	0,01	99,9
13/06	DMS	PC	tubes	460	60	28	4	3	19,1	0,19	10,1	0,01	99,9

7.22. Mais cet écart se doit aux conditions des essais avec le réacteur RECOVER, moins favorables à la production d’ozone. Ces essais ont été menés avec de l’air humide. Or, comme nous avons vu dans le chapitre 3, les radicaux OH et HO₂, produits par le plasma dans l’air humide, favorisent la destruction de l’ozone par les équations :



En ce qui concerne l’abatement de l’éthanol, nous avons obtenu des résultats proches avec les deux réacteurs, même si la comparaison n’est pas aisée à cause des différences de concentration initiale entre les différents cas. Comme nous avons vu dans le chapitre 4, le taux d’abatement diminue avec l’augmentation de la concentration initiale, tout autre paramètre étant fixe. La concentration initiale lors des essais du 07/06/2018, utilisés pour la comparaison, a varié de 344 à 462 ppm, alors que les essais au LPGP ont été menés avec des concentrations initiales de 50 et 100 ppm. La figure 7.23 montre la comparaison entre les réacteurs LPGP et RECOVER.

Au regard des valeurs d’énergie dissipée par longueur d’électrode et de taux d’abatement d’éthanol obtenues avec les réacteurs LPGP et RECOVER, nous constatons qu’un réacteur à petite échelle peut être utilisé pour le dimensionnement d’un réacteur à l’échelle pilote, malgré les différences de conditions entre les essais en laboratoire et l’utilisation sur un procédé industriel.

7.5 Comparaison avec le modèle de régression linéaire

La figure 7.24 montre la comparaison entre les rendements énergétiques (EY) obtenus lors des essais avec le réacteur RECOVER et ceux prédits par le modèle de régression linéaire proposé dans le chapitre 4. Nous avons considéré les résultats des essais du 10/01, 17/01 et 12/2 pour le *n*-butanol, du 07/06 pour l’éthanol et du 13/06 pour le DMS. Nous avons 20 des 24 points (c’est-à-dire 83 % du total) se trouvant entre 40 % et 200 % de la valeur prédite par le modèle.

7.6 Comparaison avec le modèle à deux zones

Nous avons comparé les résultats obtenus lors de l’essai des 07/06 et 13/06/2018 avec le modèle à deux zones exposé dans le chapitre 5. Le tableau 7.7 donne les paramètres du modèle qui s’ajustent aux résultats expérimentaux. Nous avons négligé les valeurs de fraction résiduelle négative et avons utilisé une même valeur de N pour les deux essais²⁰. L’erreur quadratique moyenne (MSE) a été inférieure à 4 % à chaque fois, ce qui est satisfaisant. La figure 7.25 montre la comparaison entre les fractions résiduelles obtenues expérimentalement et le modèle à deux zones. Nous voyons que le modèle reproduit correctement l’évolution des fractions résiduelles obtenues avec la fréquence de répétition des impulsions dans les deux cas.

Nous devons remarquer que la grande incertitude quant à $\alpha_A \varepsilon \tau$ pour le DMS se doit à l’absence de points expérimentaux pour les fréquences où le transfert de masse ne dominant

20. En supposant que le transport de masse est dominé par des phénomènes convectifs et donc indépendant de la molécule traitée.

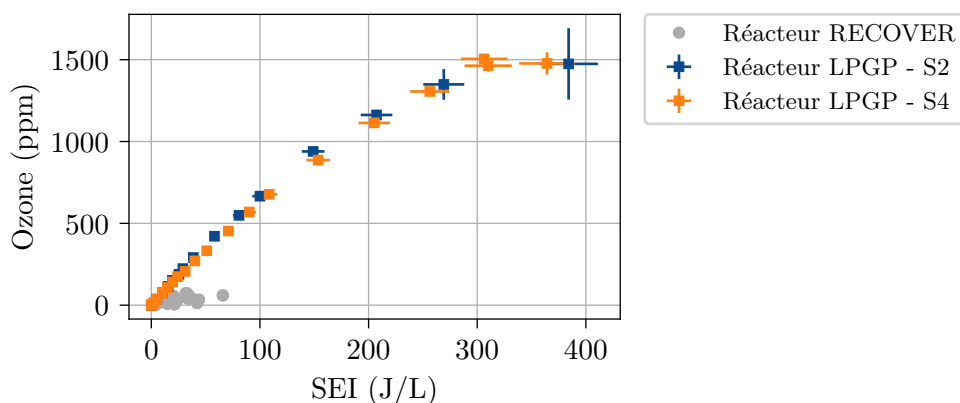


FIGURE 7.22 – Comparaison entre les concentrations d’ozone produites en fonction de l’énergie spécifique par le réacteur RECOVER (avant catalyseur) et par le réacteur LPGP (avec les configurations S2 et S4).

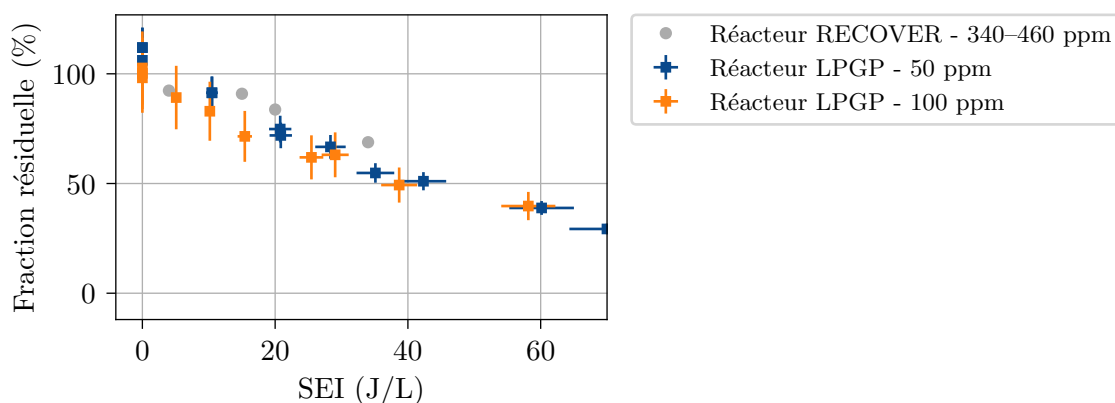


FIGURE 7.23 – Comparaison entre les taux d’abattement de l’éthanol en fonction de l’énergie spécifique par le réacteur RECOVER (avant catalyseur, obtenues lors des essais du 07/06/2018) et par le réacteur LPGP (avec les configurations S2 et S4).

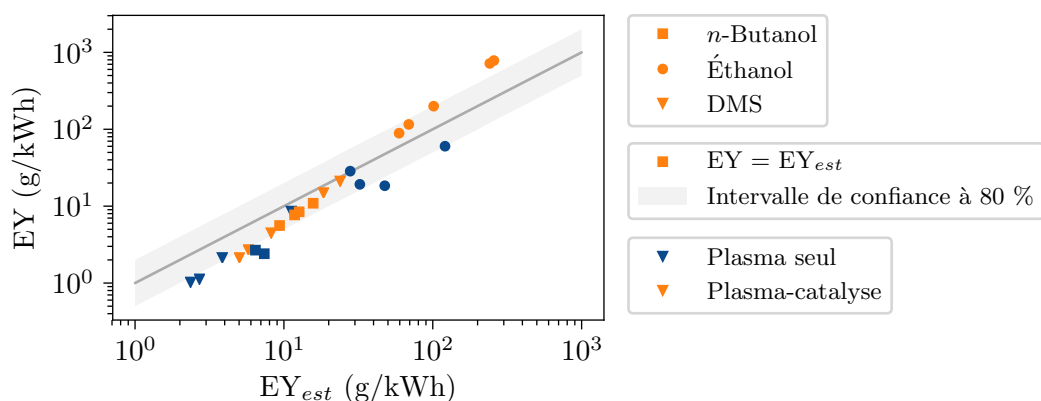


FIGURE 7.24 – Comparaison entre les rendements énergétiques (EY) obtenus lors des essais avec le réacteur RECOVER et ceux prédits par le modèle de régression linéaire proposé dans le chapitre 4.

Tableau 7.7 – Paramètres du modèle à deux zones correspondant aux fractions résiduelles d'éthanol et DMS et erreur quadratique moyenne (MSE) correspondante.

Essai	Composé	$\alpha_A \varepsilon \tau$ ($\times 10^3$)	N	MSE (%)
07/06	Éthanol	$0,11 \pm 0,04$	$0,6 \pm 0,1$	3,9
13/06	DMS	6 ± 10	$0,6 \pm 0,1$	2,6

pas encore. Tout ce qui nous pouvons savoir, en réalité, c'est que, selon le modèle, entre 460 Hz et 5,3 kHz, l'abattement est constant car déjà limité par le transfert de masse.

7.7 Analyse des sous-produits

Un résultat très intéressant obtenu lors des essais avec le réacteur RECOVER concerne les sous-produits organiques détectés en sortie du plasma et ceux détectés après le catalyseur. Le tableau 7.8 montre les surfaces SIM obtenues par GC-MS pour des prélèvements en entrée du réacteur RECOVER, en sortie du plasma non-thermique et en sortie du catalyseur lors de l'essai avec le DMS le 12/02/2018.

Même si le catalyseur semble peu efficace pour abattre le COV original, le DMS, nous pouvons voir que nombreux sous-produits issus du traitement par plasma non-thermique ne sont pas détectés, ou le sont en bien moindre quantité après le catalyseur. C'est le cas notamment de l'acétone, des acides formique et acétique, du dioxyde de soufre, du thiocétate de méthyle, du disulfure de diméthyle, du diméthylsulfoxyde et de la diméthylsulfoxone. Inversement, nous constatons des présences nettement plus importantes de *n*-butanal et *n*-butanol en sortie du catalyseur, sans doute liées à une désorption de ces espèces de la surface du catalyseur. Elles proviendraient des essais avec le *n*-butanol, réalisés avec le réacteur RECOVER juste avant ceux avec le DMS.

Comme nous avons vu dans le chapitre 3, le traitement par plasma non-thermique tend à former des sous-produits avec des pressions de vapeur saturante plus faibles. Cela favorise l'adsorption de ces sous-produits sur la surface du catalyseur. La présence de *n*-butanol en sortie du catalyseur lors des essais avec le DMS indique que l'adsorption physique est un mécanisme important dans ce processus. Quoiqu'il en soit, ces résultats montrent que le catalyseur utilisé joue un rôle majeur dans le traitement des sous-produits issus du traitement par plasma non-thermique.

7.8 Analyse des dépôts sur le module endommagé

Suite à la cassure d'une plaque de diélectrique lors du dernier essai du 12/02/2018, nous démonté le réacteur pour substituer le module endommagé. La figure 7.26 montre la plaque cassée, avec la fissure en évidence. L'énergie dégagée par les étincelles qui se sont produites suite à la cassure de la plaque a été suffisante pour évaporer ou éroder une partie des électrodes en inox et fondre partiellement le diélectrique, du verre borosilicate.

Le module endommagé était dans un état particulièrement sale, sans doute à cause de l'opération du réacteur sans la mise en service du laveur de gaz en amont. En l'examinant,

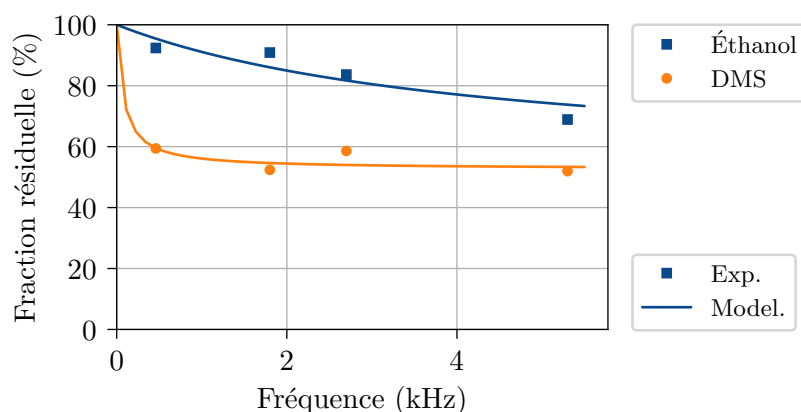


FIGURE 7.25 – Comparaison entre les fractions résiduelles obtenues expérimentalement lors des essais du 07/06 et 13/06/2018 et le modèle à deux zones établi dans le chapitre 5.

Tableau 7.8 – Surfaces SIM obtenues par GC-MS pour des prélèvements en entrée du réacteur RECOVER, en sortie du plasma non-thermique et en sortie du catalyseur lors de l'essai avec le DMS le 12/02/2018.

Composé	Surface SIM ($\times 10^6$)		
	Entrée réacteur	Sortie plasma	Sortie catalyseur
Sulfure de diméthyle	52,8	24,9	21,0
Dioxyde de soufre	0,0	6,6	0,0
Disulfure de diméthyle	0,3	25,4	2,0
Diméthylsulfoxyde	2,0	607,3	51,5
Diméthylsulfone	0,0	55,9	0,0
Disulfure de diallyle	1,1	0,0	0,0
1,4-Dithiane-2,5-diol	1,6	10,9	0,0
Thiacétate de méthyle	0,0	0,6	0,0
Nitrate de méthyle	0,0	1,1	2,1
Acide acétique	0,3	9,6	0,0
Acide formique	0,0	37,9	0,0
Acétone	0,0	5,0	0,0
<i>n</i> -Butanol	7,3	10,3	316,7
<i>n</i> -Butanal	0,0	0,5	11,7
<i>n</i> -Hexanal	0,0	0,4	0,0

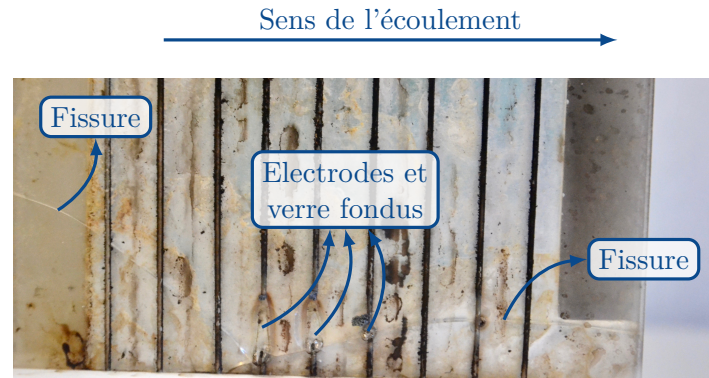


FIGURE 7.26 – Plaque de diélectrique cassée lors de l'essai avec le DMS du 12/02/2018.

nous avons constaté la présence de dépôts, surtout sur les électrodes, comme montré dans la figure 7.27. Certains de ces dépôts sont blancs, probablement de la poussière de la maltodextrine utilisée comme support pour l'atomisation. Une autre partie des dépôts sont noirs et ressemblent à du carbone. Nous constatons que ces dépôts blancs se concentrent plutôt sur les premières électrodes, plus proches de l'entrée du canal. Nous trouvons aussi ces dépôts blancs dans la zone entre le bord de l'électrode plane et la paroi du canal, où il n'y a pas de décharge, comme montré dans la figure 7.28. Nous pensons donc que les dépôts noirs se forment par l'exposition de la maltodextrine au plasma non-thermique, peut-être par des réactions d'oxydation.

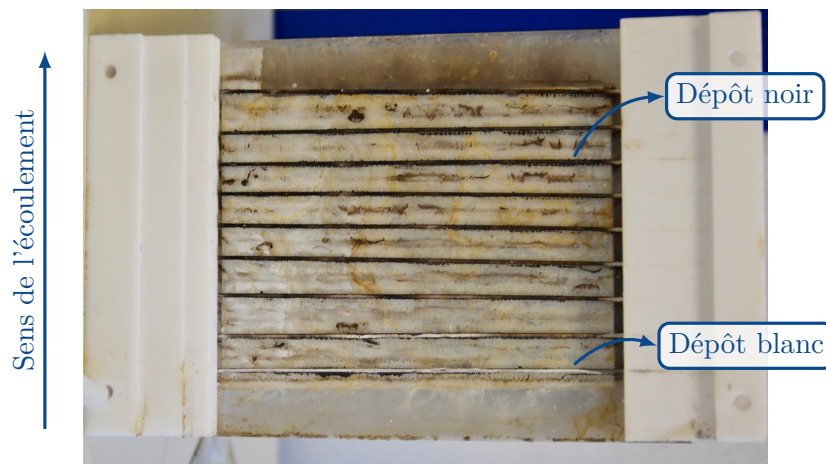


FIGURE 7.27 – Canal du module DBD avec des dépôts noirs et blancs sur les électrodes.

Dans la figure 7.28, nous voyons aussi des traces régulières distribuées le long des électrodes et d'une longueur de tout au plus 1 mm. Ces traces ont une forme d'éventail qui ressemble énormément à celle mise en évidence par des photographies de décharges à barrière diélectrique de surface prises avec des caméras rapides iCCD. Ces photographies peuvent être trouvées dans plusieurs travaux [22, 71, 164]. Ces traces sont formées du côté amont des électrodes et semblent d'autant plus marqués que l'électrode est proche de la sortie du canal, mais nous ne pouvons pas expliquer ces caractéristiques. La figure 7.29 en montre le détail.

Toujours dans la figure 7.28, nous pouvons voir des traces foncées entre les électrodes, parallèles à ceux-ci. Ces traces se trouvent à chaque fois à mi-chemin entre deux électrodes.

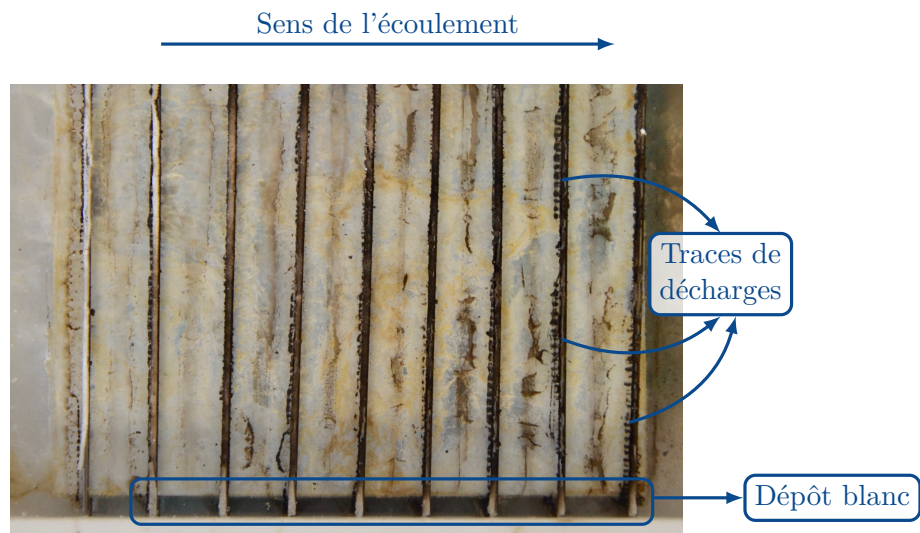


FIGURE 7.28 – Dépôts blancs dans la zone entre le bord de l'électrode plane et la paroi du canal et traces de décharges sur la plaque de verre.



FIGURE 7.29 – Détail des traces de décharges sur la plaque de verre.

Elles sont mises en évidence dans la figure 7.30, où nous voyons une plaque de diélectrique appartenant au module endommagé. Sur cette figure, nous pouvons distinguer les traces des électrodes, bien droites et allant jusqu'au bord gauche de la plaque. De chaque côté de chaque électrode, une tâche semble délimiter une zone d'action des décharges. Elles sont d'ailleurs symétriques, ne dépendant pas du côté par rapport à l'écoulement.



FIGURE 7.30 – Plaque de diélectrique utilisée dans le réacteur RECOVER, avec les traces des électrodes et des traces de dépôts qui délimitent la zone d'action des décharges.

Ces traces vont dans le sens de l'hypothèse que nous avons faite dans la section 5.4.2.2 : que l'action hydrodynamique de décharges contribue à disperser le contenu de la zone réactive, où les décharges ont effectivement lieu, sur toute la surface du diélectrique. Car en effet, nous pouvons très bien imaginer que de telles traces ont été produites par un jet parallèle à la surface du diélectrique et partant de l'électrode. Ce jet balayerait la surface du diélectrique jusqu'à rencontrer un jet opposé. La rencontre des deux jets produirait des circulations de l'écoulement qui favoriseraient le dépôt de particules en suspension, comme schématisé dans la figure 7.31.

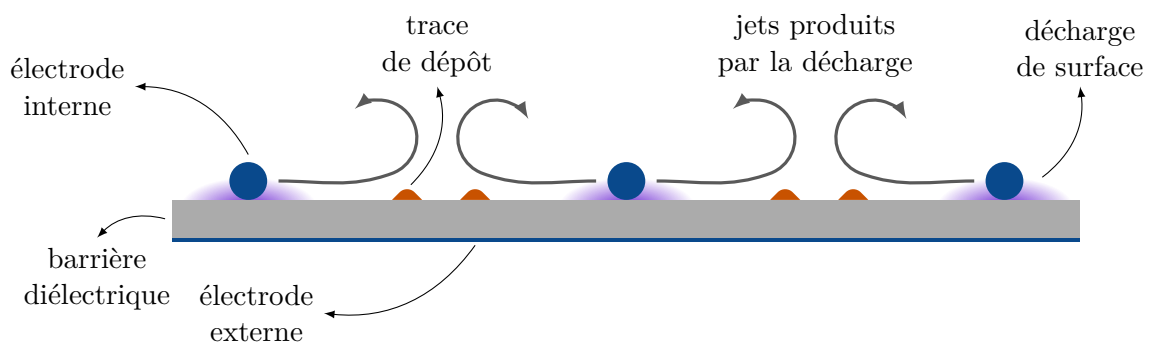


FIGURE 7.31 – Schéma des jets produits par l'action hydrodynamique des décharges qui pourraient donner origine aux traces de dépôt observées dans la figure 7.30.

La quantité de dépôts trouvés sur le module indique aussi la présence de forces électrostatiques importantes. Le réacteur étant placé à la verticale, ces surfaces sont parallèles à l'écoulement et à la force gravitationnelle. Ainsi, nous pouvons supposer l'existence de forces électrostatiques attirant les particules vers les surfaces des électrodes et du diélectrique.

7.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les essais réalisés avec le réacteur RECOVER en collaboration avec la société MANE. Nous avons présenté les méthodes expérimentales utilisées pour l'analyse chimique et pour l'analyse électrique, ainsi que l'unité pilote d'atomisation où le réacteur RECOVER a été installé et testé. Nous avons caractérisé le réacteur RECOVER, notamment en ce qui concerne l'énergie dissipée dans la décharge par impulsion et la puissance correspondante en fonction des paramètres contrôlables : l'amplitude et la fréquence de répétition des impulsions de tension. Nous avons ensuite rapporté les essais réalisés entre janvier et juin 2018 et discuté des résultats.

Nous avons vu les difficultés rencontrées pour interpréter les résultats des analyses chimiques, sensés mesurer l'efficacité du traitement avec le réacteur RECOVER. Nous montrons comment nous avons progressivement simplifié le protocole expérimental afin de contourner la variabilité des conditions en entrée du réacteur et le risque de condensation dans le réacteur et dans les dispositifs de prélèvement. Si ces difficultés d'analyse sont liées aux conditions industrielles dans lesquelles les essais ont été réalisés, elles ne remettent pas pour autant en question la capacité du réacteur RECOVER à opérer dans de telles conditions.

Malgré les difficultés d'analyse, les résultats obtenus nous permettent d'affirmer que le couplage plasma-catalyse mis en œuvre avec le réacteur RECOVER est très prometteur pour le traitement de faibles concentrations de COV présentes en sortie du procédé d'atomisation. Le catalyseur à lui seul a été capable d'éliminer par adsorption plus de 99 % des deux alcools utilisés lors des essais, le *n*-butanol et l'éthanol. Dans les conditions normales d'atomisation, le catalyseur a été peu efficace dans le traitement du DMS, sans doute à cause de sa volatilité plus importante qui rend plus difficile l'adsorption. En revanche, le catalyseur a été capable de complètement éliminer des sous-produits issus du traitement du DMS par plasma, tels que le SO₂, le DMSO, le DMSO₂, le DMDS, les acides formique et acétique et l'acétone. Cela montre une vraie synergie entre plasma et catalyseur.

Nous avons aussi comparé les résultats obtenus lors des essais avec le réacteur RECOVER et ceux obtenus lors des essais avec le réacteur LPGP, à plus petite échelle. Nous avons montré que le ratio entre énergie dissipée par impulsion et la longueur d'électrodes est similaire dans les deux cas. De même, les taux d'abattement obtenus pour l'éthanol sont proches, malgré la différence de concentration initiale entre les deux essais. Nous constatons ainsi qu'un réacteur à petite échelle peut être utilisé pour le dimensionnement d'un réacteur à échelle pilote, ce qui est important en vue des perspectives de montée en échelle du procédé.

Lors d'un essai avec le réacteur RECOVER, une des plaques de diélectrique s'est cassée, possiblement à cause de contraintes thermiques. Cet incident pourrait mettre en cause la capacité d'opération à pleine puissance ou sur des longues périodes du réacteur RECOVER tel qu'il a été designé. Néanmoins, il ne remettrait pas en cause son concept. Le problème des contraintes thermiques pourrait être aisément résolu en utilisant un matériau plus résistant aux chocs thermiques, comme l'alumine.

Enfin, nous avons examiné les traces de dépôts laissés sur le module endommagé. Ces dépôts, provenant de particules du support utilisé dans le procédé d'atomisation, exhibent certaines traces en forme d'éventail qui peuvent être associées aux décharges. D'autres traces, indiquent un transport de masse important à proximité de la surface du diélectrique,

sans doute entraîné par une action hydrodynamique des décharges.

Les difficultés analytiques ont limité les résultats qui ont pu être obtenus dans les délais qui nous ont été impartis. En vue d'une montée en échelle du procédé, nous devons mieux comprendre le rôle du catalyseur dans le traitement, notamment en faisant la part entre les réactions de surface éliminant effectivement les COV et la simple adsorption, potentiellement réversible. Nous devons aussi évaluer la capacité du plasma à régénérer le catalyseur une fois que celui-ci serait saturé. De telles investigations pourraient constituer une suite de ce travail. Mais d'ores et déjà, les essais décrits dans ce chapitre ont montré que, couplé à un catalyseur, le traitement par plasma non-thermique peut être une alternative viable pour le traitement de composés organiques volatils en sortie du procédé d'atomisation.

Chapitre 8

Essais numériques (CFD)

Dans ce chapitre, nous décrivons des essais numériques réalisés à l'aide de modèles de mécanique de fluides numérique ou CFD (*computational fluid mechanics*). Ces essais visent à mieux comprendre le rôle des échanges de masse à l'intérieur du réacteur dans l'efficacité du traitement. Dans ce but, nous réalisons des simulations du traitement de COV par plasma non-thermique dans les deux réacteurs utilisés dans cette thèse : le réacteur RECOVER et le réacteur LPGP.

Par la suite, nous décrivons les équations de conservation utilisées pour l'établissement des modèles numériques, ainsi que les géométries et conditions aux frontières des domaines utilisés. Nous exposons brièvement la méthode des volumes finis, base des simulations en mécanique des fluides numériques. Enfin, nous présentons et discutons les résultats obtenus pour les deux réacteurs.

8.1 Équations de conservation

L'écoulement de l'air dans le réacteur est considéré isotherme et nous ne tenons pas en compte les effets thermiques des décharges à barrière diélectrique. L'écoulement est donc décrit par les équations de conservation de masse et quantité de mouvement. Celles-ci s'écrivent sous la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} \quad (8.2)$$

où ρ est la densité du gaz, $\mathbf{u}$ le vecteur vitesse, p la pression, $\mathbf{T}$ le tenseur des contraintes visqueuses qui agissent sur le fluide et $\mathbf{g}$ la résultante des forces de volume. Si le fluide est considéré newtonien, le tenseur des contraintes visqueuses s'écrit :

$$\mathbf{T} = 2\mu \left[\mathbf{D} - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \quad (8.3)$$

avec $\mathbf{D}$ le tenseur des taux de déformation :

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right] \quad (8.4)$$

μ est la viscosité dynamique du fluide. Comme la vitesse de l'écoulement est relativement faible¹, nous considérons l'écoulement incompressible. Par ailleurs, nous considérons que les forces de volume sont nulles². Sous ces hypothèses, les équations 8.1 et 8.2 deviennent :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (8.5)$$

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (8.6)$$

Nous sommes aussi intéressés à la dynamique de la concentration de A, traitée comme un scalaire passif³ ϕ , dont le transport est gouvernée par l'équation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} \phi) - \nabla^2 (D \phi) = S_u + S_p \phi \quad (8.7)$$

D est le coefficient de diffusion de ϕ dans le fluide et $S_u + S_p \phi$ un terme source, avec une composante S_u constante et une composante $S_p \phi$ proportionnelle à ϕ .

Le terme source de l'équation 8.7 est utilisé pour modéliser les réactions qui causent une destruction de A par les décharges électriques. Comme décrit dans le chapitre 5, nous considérons que dans une zone réactive où les décharges ont lieu, une certaine fraction α_A de A est détruite à chaque impulsion de durée τ_p . Si nous considérons en outre que cette destruction se fait par une réaction du premier ordre dont k_A est la constante de vitesse, alors la fraction de A détruite s'écrit :

$$\alpha_A = 1 - \exp(-k_A \tau_p) \quad (8.8)$$

Si $k_A \tau_p \ll 1$, nous avons :

$$\alpha_A \approx k_A \tau_p \quad (8.9)$$

Ainsi, pendant la durée d'une impulsion, le terme source de l'équation 8.7 est égal à $-k_A \phi$ et nous avons donc :

$$S_u = 0 \quad (8.10)$$

$$S_p = -\alpha_A / \tau_p \quad (8.11)$$

Entre deux impulsions, nous supposons qu'aucune réaction n'a lieu et donc $S_u = S_p = 0$.

Dans le chapitre 5, nous estimé la valeur du paramètre $\varepsilon \alpha_A / N_{el}$ comme étant égale à $(0,94 \pm 0,08) \times 10^{-3}$ à partir des données expérimentales obtenues (voir figure 5.27). Comme discuté dans la section 5.4.2.2 du même chapitre, nous supposons que le contenu de la zone de la décharge est dispersé sur toute la surface du diélectrique sur une épaisseur $e_p = 0,25$ mm par une action hydrodynamique de la décharge. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur du diamètre d'une micro-décharge proposée par Eliasson *et*

1. Nombre de Mach inférieur à 0,3.

2. Dans le cas d'une DBD de surface de type AC, l'action du plasma sur l'écoulement ne devrait pas être négligée. Dans le cas des DBD de surface alimentées par des décharges nanoseconde, l'action des décharges sur l'écoulement se fait par des ondes de pression. Pour simplifier l'analyse numérique, nous négligeons l'effet de ces ondes de pression dans le mélange de l'écoulement.

3. Du fait de leurs faibles valeurs dans l'application envisagée ici, la concentration de A n'affecte pas l'écoulement du fluide. Elle peut donc être traitée comme un scalaire passif.

al. [41], 200 μm . Ainsi, que le volume sur lequel agissent les décharges est égal au volume de cette couche d'épaisseur e_p sur la surface du diélectrique⁴ :

$$V_f = \frac{\pi}{4} [d_{int}^2 - (d_{int} - 2e_p)^2] L_R \approx \pi d_{int} e_p L_R \quad (8.12)$$

Lors des essais en laboratoire décrits dans le chapitre 5, la longueur de la zone réactive correspond à la longueur du volume actif, $L_R = 50\text{ mm}$ et le diamètre interne du tube est $d_{int} = 10,4\text{ mm}$. Par définition, ε est le ratio entre le volume V_f et le volume total du réacteur V_R et s'écrit donc :

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V_R} \approx \frac{\pi d_{int} e_p}{\pi (d_{int}^2 - N_{el} d_{el}^2)/4} \approx \frac{4e_p}{d_{int}} = \frac{1\text{ mm}}{10,4\text{ mm}} = 0,096 \quad (8.13)$$

où N_{el} est le nombre d'électrodes internes et d_{el} leur diamètre. Nous obtenons ainsi :

$$\alpha_A/N_{el} = 0,94 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0,096} \approx 0,01 \quad (8.14)$$

Il est important de remarquer que cette valeur de α_A ne dépend du nombre d'électrodes que parce que nous considérons le volume d'action de la décharge indépendant de celui-ci. Il s'agit d'une valeur « apparente » en quelque sorte.

En ce qui concerne la durée de l'impulsion τ_p , nous retenons une valeur de 100 μs . Cette valeur est de l'ordre du temps nécessaire à la formation de l'ozone dans une micro-décharge d'après des simulations numériques de Eliasson et Kogelschatz [42]. De plus, nous montrerons dans la section 8.4.1.4 que la conversion est peu sensible à la durée de la l'impulsion.

8.1.1 Propriétés thermophysiques

Nous avons considéré l'air sec à une température constante de 293 K, avec une densité de 1,2 kg/m³. Un paramètre important était le coefficient de diffusion du scalaire ϕ , qui correspondrait en première approche au coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'air. D'après Gualtieri *et al.* [56], le nombre de Schmidt⁵ pour l'éthanol dans l'air serait égal à 1,50, ce qui correspond à un coefficient de diffusion moléculaire d'environ 0,1 cm²/s. Mais comme nous verrons par la suite, les résultats numériques ne peuvent reproduire les résultats expérimentaux que si le coefficient de diffusion de ϕ est nettement plus important que 0,1 cm²/s. L'explication la plus plausible serait un mélange turbulent dans le réacteur induit par les décharges. Cependant, un mélange turbulent aurait pour effet aussi l'apparition d'une viscosité turbulente qui va impacter l'écoulement dans le réacteur. Il faut donc tenir compte de cet effet, mais quelle viscosité turbulente utiliser, étant donnée un coefficient de diffusion turbulente de ϕ ? Nous adoptons, par simplicité, un nombre de Schmidt fixe et égal à l'unité. Cette hypothèse correspond à une analogie entre les processus de transfert de quantité de mouvement et de masse dans un écoulement turbulent et est souvent utilisée comme une première approche de modélisation [56,66]. Cependant, une éventuelle turbulence n'est prise en compte que par la définition de la viscosité de l'air et le coefficient de diffusion de ϕ dans l'écoulement, et l'écoulement est traité comme étant laminaire.

4. Par simplification, nous ne considérons pas la présence des électrodes dans cette couche, ce qui, en réalité, réduit son volume effectif.

5. Le nombre de Schmidt donne le rapport entre la viscosité cinématique et le coefficient de diffusion. Il est l'équivalent pour le transfert de masse du nombre de Prandtl, utilisé dans le transfert de chaleur.

8.1.2 Transport d'un scalaire passif

Sous l'hypothèse de que l'écoulement reste en régime stationnaire et que le scalaire transporté est passif, c'est-à-dire ne modifie pas l'écoulement, nous pouvons d'abord résoudre l'écoulement pour obtenir un champ de vitesses et ensuite résoudre séparément le transport du scalaire. L'intérêt c'est que la résolution de l'écoulement peut se faire avec des pas de temps plus importants que ceux imposés par la durée des impulsions τ_d . En effet, des pas de temps égaux ou inférieurs à τ_d sont nécessaires pour reproduire la dynamique de la concentration de A. De plus, nous pouvons utiliser la même solution de l'écoulement pour obtenir différentes solutions de l'équation du transport du scalaire passif, par exemple lorsque nous cherchons à varier la fréquence de répétition des impulsions⁶.

L'hypothèse d'un scalaire passif est raisonnable vu que A est présent à des concentrations très faibles, de l'ordre de 100 ppm, et donc ne modifie pas sensiblement les propriétés du fluide. D'un autre côté, l'hypothèse d'un écoulement stationnaire doit être vérifiée pour chaque débit d'entrée et chaque configuration. Nous avons par exemple remarqué qu'un débit de 8 L/min induit la formation de vortex périodiques à l'intérieur du réacteur LPGP, alors que l'écoulement reste stationnaire pour 1 L/min.

8.1.3 Hypothèses adoptées

Nous revenons ici sur les principales hypothèses adoptées. Nous considérons l'écoulement dans le réacteur comme étant isotherme, incompressible et laminaire. De plus, nous représentons l'effet de la décharge par un terme source dans l'équation de conservation de la concentration de A.

8.1.3.1 Écoulement isotherme

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les décharges à barrière diélectrique peuvent avoir des effets thermiques importants dans le réacteur. Des variations de température peuvent impacter l'écoulement et l'efficacité du traitement notamment par des variations de densité et viscosité du gaz. Des températures élevées peuvent aussi favoriser la destruction des COV, agissant sur les constantes de vitesse des réactions d'oxydation. L'hypothèse de température constante est raisonnable dans le cas d'un réacteur petit, comme le réacteur LPGP, où les pertes thermiques sont importantes. Elle l'est moins dans le cas du réacteur RECOVER, où les pertes thermiques sont faibles. Cependant, pour une première approche, nous avons décidé de négliger les effets thermiques dans le réacteur.

8.1.3.2 Écoulement incompressible

En ce qui concerne l'hypothèse d'un écoulement incompressible, nous savons que des décharges à barrière diélectrique de surface déclenchées par des impulsions nanoseconde engendrent des ondes de pression qui pourraient promouvoir des oscillations de pression et densité au sein du réacteur⁷. Cependant, la description de ces ondes de pression deman-

6. Sous hypothèse de que l'écoulement n'est pas modifié par la fréquence de répétition des impulsions.

7. Ces oscillations sont, d'ailleurs, mises en évidence par le bruit produit par les décharges qui est observé expérimentalement lors des différents essais que nous avons réalisés. Nous avons remarqué que ce bruit a la même fréquence que la fréquence de répétition des impulsions.

derait un pas de temps de l'ordre de, tout au plus, 0,1 μ s, augmentant considérablement le temps de calcul. De plus, elle demanderait des grands soins pour la définition des conditions de frontière, avec l'utilisation de conditions de type non-réfectif [139]. Ainsi, nous avons aussi négligé le traitement de ces ondes de pression et les variations de densité.

8.1.3.3 Écoulement laminaire

Nous aurions pu considérer la production de turbulence au sein du réacteur. Un mélange turbulent peut avoir un impact sur la performance du traitement. Cependant, pour considérer cette production de turbulence, il nous faudrait choisir un modèle de turbulence adapté et définir un nombre de Schmidt turbulent. De plus, il nous faudrait étudier le rôle des décharges dans la production de turbulence, avec l'établissement de termes sources pour le modéliser. Aucune de ces tâches n'est aisée. Nous avons donc décidé d'inclure tout effet turbulent dans la définition du coefficient de diffusion du composé A, comme décrit dans la section 8.1.1, et traiter, par ailleurs, l'écoulement comme étant laminaire.

8.1.3.4 Utilisation de termes source

Comme décrit dans la section 8.1, nous avons utilisé un terme source pour tenir compte de l'effet de la décharge sur la concentration de COV. Ce terme source considère la destruction de COV dans la décharge comme une réaction du premier ordre. Il s'agit d'une forte simplification des mécanismes cinétiques en jeu. Néanmoins, la prise en compte de ces mécanismes, comme pour la description des ondes de pression produites par les décharges, demanderait des pas de temps très courts et augmenterait significativement le temps de calcul. En général, des mécanismes cinétiques complets ne sont retenus que pour des études cinétiques 0D, comme dans les travaux de Blin-Simiand *et al.* [26] (pour la destruction de COV), Eliasson *et al.* [41] (pour la production d'ozone) et Bogaerts *et al.* [27] (pour la conversion de CO₂ et CH₄).

Lorsque des intervalles plus longues doivent être simulées, des termes sources sont utilisées pour représenter l'effet des décharges. Ces termes sources sont ajoutés aux équations de conservation de l'énergie, des espèces chimiques ou de la quantité de mouvement, dépendant du phénomène modélisé. Ils peuvent être estimés à partir de données expérimentales ou de modèles décrivant plus en détail le comportement de la décharge sur des échelles de temps plus petites, typiquement inférieures à 1 ms. Plusieurs travaux adoptent des démarches de ce type, comme ceux de Meziane *et al.* [115] (pour la conversion de NO) et de Castela *et al.* [30] (pour la combustion assistée par plasma). Cette approche est particulièrement répandue dans le domaine des actionneurs plasmas, pour l'étude de l'effet de ces actionneurs sur un écoulement [174, 206].

8.2 Géométries et conditions aux frontières

8.2.1 Réacteur LPGP

Dans le but de valider le modèle CFD, nous l'utilisons pour simuler la destruction d'éthanol dans le réacteur utilisé dans les essais en laboratoire, décrit dans le chapitre 5. Nous avons choisi d'utiliser la configuration d'électrodes S4 car cela nous permet de diviser le

domaine en 8 parts symétriques, et donc d'avoir un domaine de calcul le plus petit possible. Les dimensions du domaine utilisé sont montrées dans la figure 8.1. La disposition et les dimensions de la zone réactive et les conditions aux frontières adoptées sont aussi montrées dans la figure 8.1. Le modèle tridimensionnel obtenu est montré dans la figure 8.2.

Nous avons aussi réalisé quelques simulations avec les configurations S1a et S2, avec une et deux électrodes respectivement. Le domaine a été divisé en 2 et 4 parties symétriques, de façon analogue à la configuration S4. Ainsi, la seule dimension que change d'une configuration à l'autre est l'angle entre les deux surfaces radiales du domaine, qui passe de 45° pour S4 à 90° pour S2 et 180° pour S1a.

8.2.2 Réacteur RECOVER

Le domaine utilisé pour la modélisation du réacteur RECOVER a été défini à partir de la géométrie du réacteur, décrite dans le chapitre 6. Nous utilisons un seul canal, dont les conditions de symétrie nous permettent de ne retenir qu'une moitié. Les dimensions du domaine utilisé sont montrées dans la figure 8.3. La disposition et les dimensions de la zone réactive et les conditions aux frontières adoptées sont aussi montrées dans la figure 8.3. Si pour des raisons pratiques un domaine tridimensionnel est utilisé, l'écoulement est traité comme étant bidimensionnel⁸, la vitesse et les concentrations étant constantes dans la direction x . La figure 8.4 montre le modèle tridimensionnel obtenu, correspondant à la moitié d'un canal du réacteur.

8.2.3 Description des conditions aux frontières

Tableau 8.1 – Conditions aux frontières.

Type	u_x, u_y, u_z	p	ϕ
Entrée	$u_y = u_0, u_x = u_z = 0$	$\frac{\partial p}{\partial y} = 0$	$\phi = \phi_e$
Sortie	$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\partial u_y}{\partial y} = \frac{\partial u_z}{\partial y} = 0$	$p = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$
Symétrie	$\frac{\partial u_x}{\partial n} = \frac{\partial u_y}{\partial n} = \frac{\partial u_z}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial p}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$
Parois	$u_x = u_y = u_z = 0$	$\frac{\partial p}{\partial n} = 0$	$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$

Le tableau 8.1 montre les conditions aux frontières pour les différentes variables du modèle CFD : les composantes du vecteur vitesse u_x, u_y, u_z , la pression p et ϕ la concentration de A. L'opérateur $\partial/\partial n$ représente le gradient dans la direction normale à la frontière. La vitesse u_0 en entrée est calculée à partir du débit d'air en entrée : 1 L NTP/min (1,07 L/min à 20 °C) dans le cas du réacteur LPGP et de 20 à 120 m³/h dans le cas du réacteur RECOVER⁹. La concentration d'entrée ϕ_e est égale à 100 ppm.

8. OpenFOAM ne traite que de domaines tridimensionnels. Un écoulement bidimensionnel peut être résolu en utilisant une maille avec une seule cellule dans une des directions.

9. Il faut remarquer que les domaines simulés correspondent respectivement à 1/8 et 1/18 des volumes

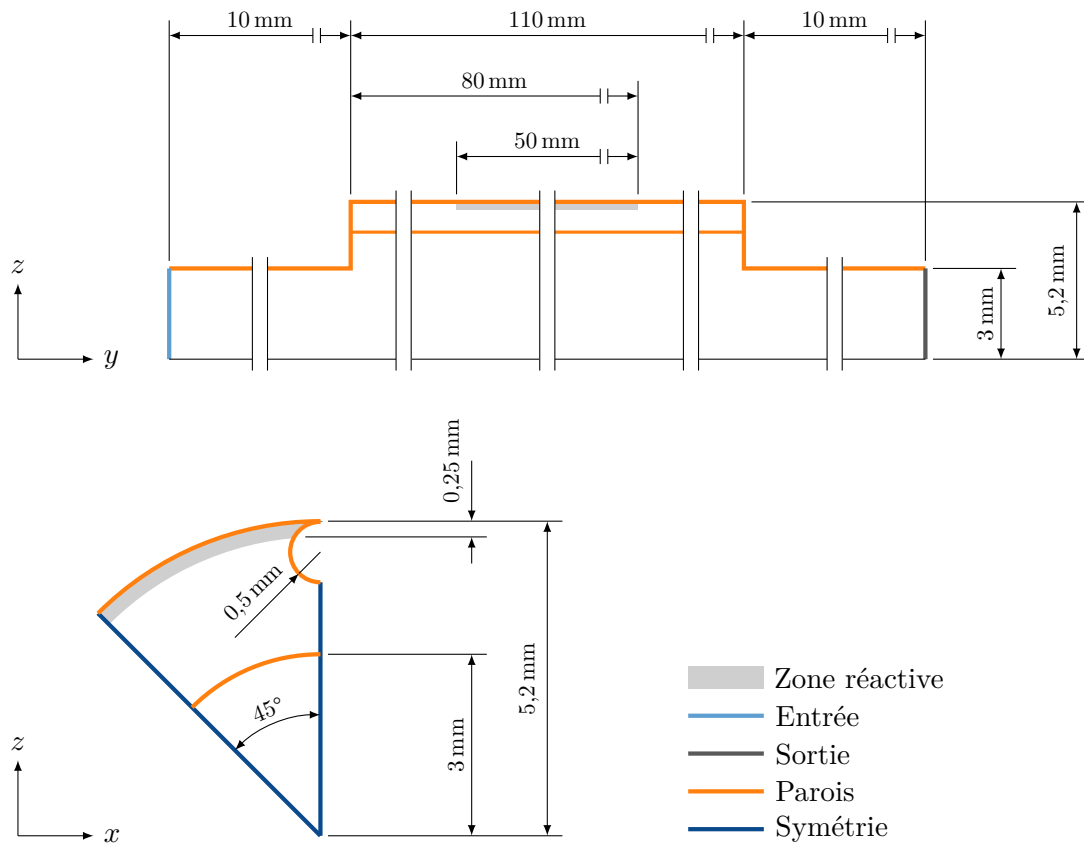


FIGURE 8.1 – Dimensions du domaine tridimensionnel correspondant à 1/8 du réacteur avec la configuration S4 et conditions aux frontières utilisées.

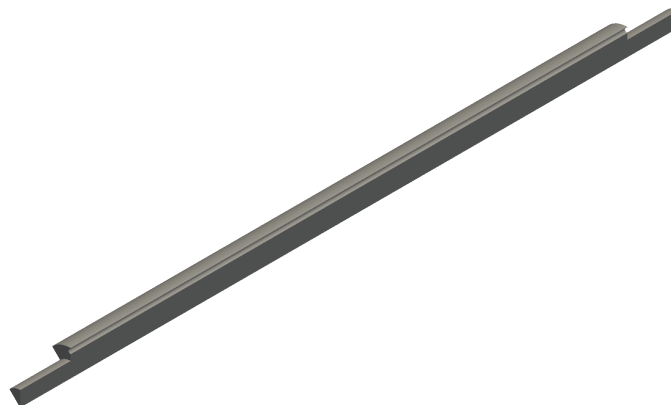


FIGURE 8.2 – Modèle tridimensionnel du domaine correspondant à 1/8 du réacteur avec la configuration S4 en projection isométrique.

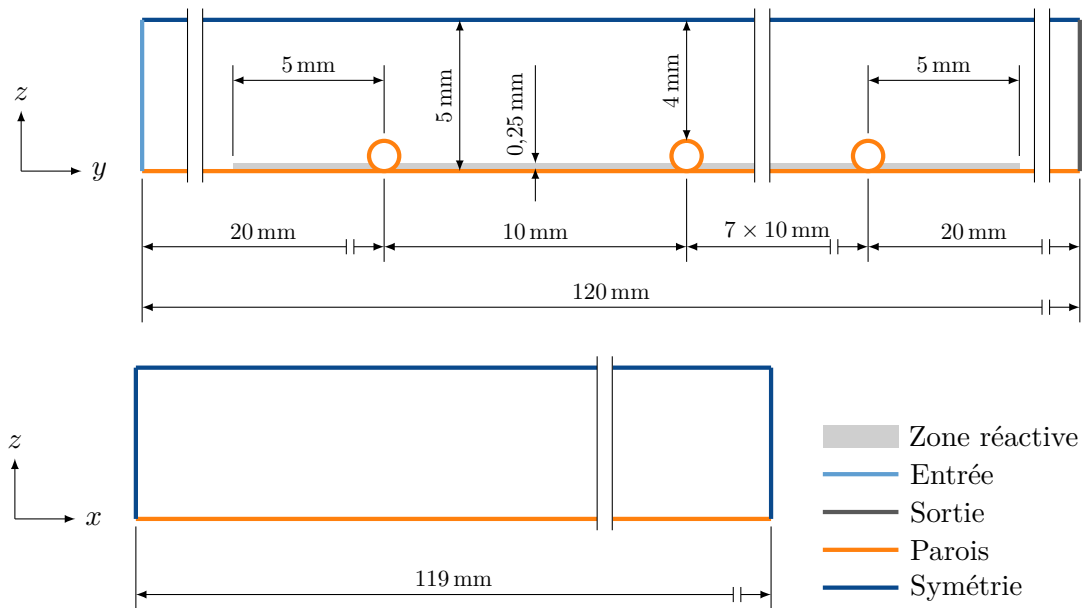


FIGURE 8.3 – Dimensions du domaine 3D correspondant à 1/2 d'un canal du réacteur RECOVER et conditions aux frontières utilisées.

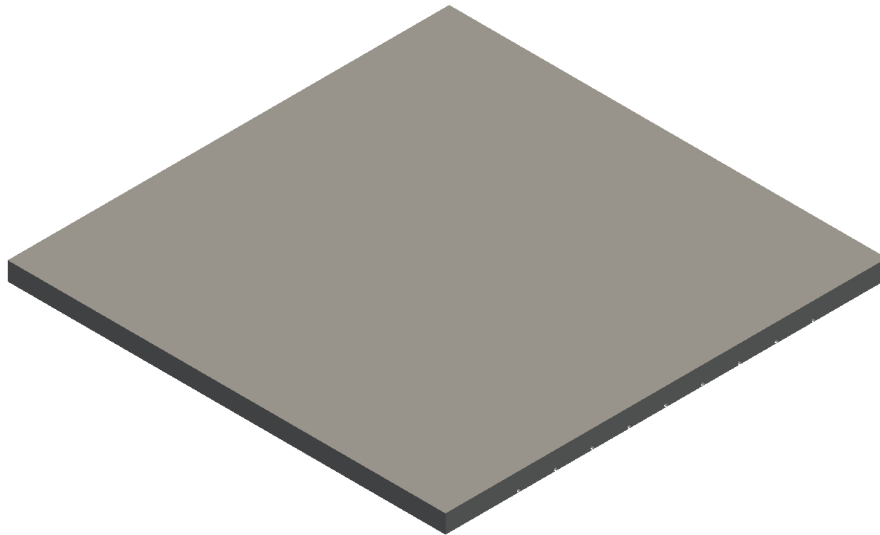


FIGURE 8.4 – Modèle tridimensionnel du domaine correspondant à 1/2 d'un canal du réacteur RECOVER en projection isométrique.

8.3 Méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis permet de transformer des équations différentielles partielles en équations algébriques. Ces équations algébriques s'obtiennent par la discrétisation du domaine en un nombre fini de volumes de contrôle, correspondant à des cellules d'un maillage, sur lesquels sont appliquées les équations de conservation dans leur forme intégrale. Par exemple, pour un scalaire ϕ quelconque, la forme intégrale de l'équation de conservation est :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho \phi \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS = \int_S D (\nabla \phi) \cdot \mathbf{n} dS + \int_V q_\phi dV \quad (8.15)$$

Le premier terme à gauche de l'équation 8.15 correspond à l'accumulation de ϕ dans le volume V . Le second terme correspond au flux convectif de ϕ par les frontières de V , notées S et dont les vecteurs normaux sont notés $\mathbf{n}$. À droite de l'équation, le premier terme correspond au flux de diffusion avec coefficient de diffusion D . Enfin, le dernier terme correspond à un terme source q_ϕ .

Un domaine tridimensionnel est, en général, discrétisé en polyèdres. Le plus souvent, des hexaèdres ou des tétraèdres sont utilisés. Les intégrales de surface associées aux flux convectifs et de diffusion peuvent s'écrire comme la somme des produits entre flux moyens $\bar{f}_k$ et les surfaces S_k de chaque face k du volume de contrôle. Les flux moyens peuvent, à leur tour, être approximés par les valeurs de flux au centre de la face, notés f_k :

$$\int_S f dS = \sum_k \bar{f}_k S_k \approx \sum_k f_k S_k \quad (8.16)$$

Si la valeur f_k est connue, l'équation 8.16 s'agit d'une approximation du deuxième ordre [70]. Autrement, f_k doit être obtenue par interpolation. Pour le terme convectif, nous pouvons écrire grâce à l'équation 8.16 :

$$\int_S \rho \phi \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS \approx \sum_k (\rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{n})_k \phi_k S_k = \sum_k F_k \phi_k \quad (8.17)$$

où F_k est le flux massique qui traverse la face k et ϕ_k la valeur de ϕ au centre de la même face. De même, pour le flux de diffusion :

$$\int_S D (\nabla \phi) \cdot \mathbf{n} dS \approx \sum_k D_k (\nabla \phi)_k \cdot \mathbf{n}_k S_k \quad (8.18)$$

Quant aux intégrales de volume, nous pouvons approximer la valeur moyenne d'une quantité par sa valeur au centre du volume de contrôle, notées avec l'indice P . Ainsi, pour le terme source nous avons :

$$\int_V q_\phi dV = \bar{q}_\phi \Delta V \approx (q_\phi)_P \Delta V \quad (8.19)$$

De même, pour le terme d'accumulation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV \approx \frac{(\rho \phi)_P^{n+1} - (\rho \phi)_P^n}{\Delta t} \Delta V \quad (8.20)$$

totaux des réacteurs LPGP et RECOVER. Ainsi, pour le calcul de la vitesse d'entrée, les débits nominaux sont divisés par 8 et 18, respectivement.

Ici, à titre d'illustration, nous utilisons la méthode d'Euler [63] pour la discrétisation de la dérivée temporelle, mais d'autres méthodes peuvent être utilisées. L'équation de conservation sous forme algébrique s'écrit :

$$\frac{(\rho\phi)_P^{n+1} - (\rho\phi)_P^n}{\Delta t} \Delta V + \sum_k F_k \phi_k = \sum_k D_k (\nabla\phi)_k \cdot \mathbf{n}_k S_k + (q\phi)_P \Delta V \quad (8.21)$$

La solution de l'équation algébrique tend vers la solution de l'équation différentielle partielle lorsque les pas de temps Δt et le volume des volumes de contrôle ΔV tendent vers zéro. En revanche, lorsque ces deux paramètres tendent vers zéro, le nombre d'équations du système linéaire à résoudre augmente, augmentant ainsi le temps de calcul. Ainsi, Δt et ΔV doivent être sélectionnés par un compromis entre la précision de la solution et le temps de calcul. En général, cela se fait avec des études de convergence temporelle et spatiale.

Dans cette thèse, nous utilisons la méthode des volumes finis telle qu'implémentée dans la bibliothèque OpenFOAM v4.0 [54, 186]. Nous présentons l'implémentation plus en détail dans l'annexe C. De plus, aussi dans l'annexe C, nous présentons des études de convergence réalisées pour les réacteurs LPGP et RECOVER.

8.4 Résultats

Dans cette section nous présentons les résultats des simulations numériques des réacteurs LPGP et RECOVER.

8.4.1 Réacteur LPGP

8.4.1.1 Écoulement dans le réacteur

Les figures 8.5 et 8.6 montrent les composantes axiales u_y du vecteur vitesse $\mathbf{u}$, sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode et sur la section transversale du réacteur à une distance de 65 mm de l'entrée pour différentes valeurs de viscosité cinématique, respectivement. Dans tous les cas, nous pouvons constater la présence d'un jet important en entrée, causé par l'expansion du diamètre interne du tube, avec des vitesses logiquement plus faibles à la proximité des parois du tube. En revanche, nous pouvons voir que pour les valeurs de viscosité cinématique plus élevées, l'écoulement tend à se développer plus rapidement. Cet effet est mis en évidence dans les figures 8.7 et 8.8, qui montrent les profils de la composante axiale de la vitesse u_y et de la pression p dans les directions radiale (r) et axiale (y). Cependant, une fois l'écoulement développé, les profils de vitesse sont indépendants de la viscosité.

D'un autre côté, nous voyons dans la figure 8.8 que la pression sur l'axe du réacteur augmente significativement avec la viscosité cinématique. Cet effet pourrait être utilisé pour démontrer expérimentalement une éventuelle action de mélange des décharges au sein du réacteur¹⁰.

10. Pour cela, il faut éventuellement tenir aussi compte de possibles variations de température au sein du réacteur.

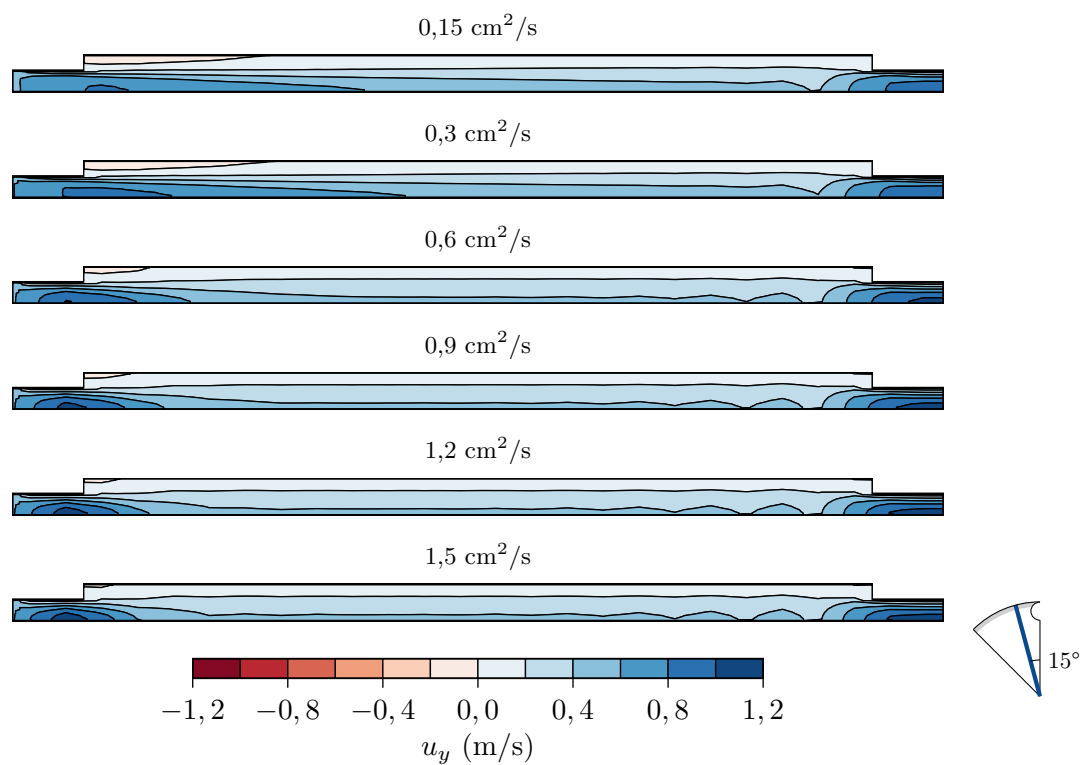


FIGURE 8.5 – Composante axiale du vecteur vitesse sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode pour différentes valeurs de viscosité cinématique.

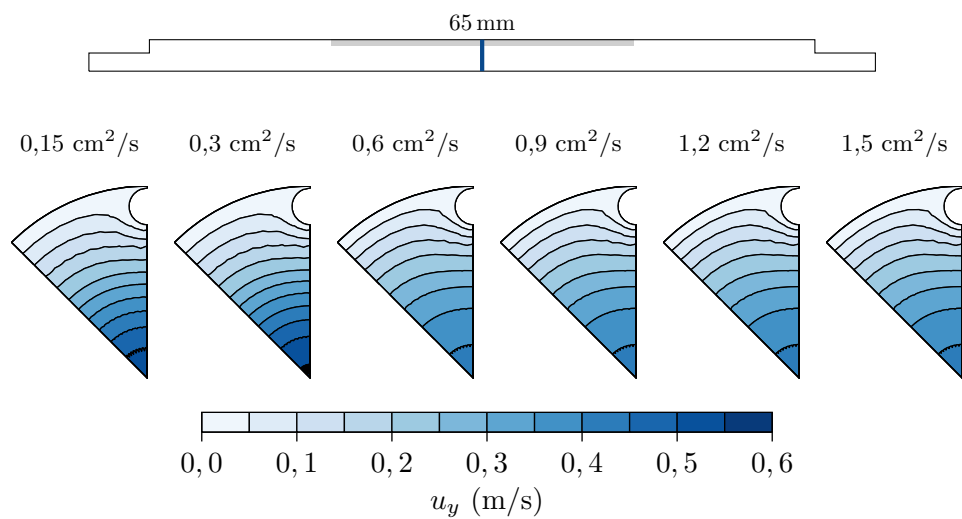


FIGURE 8.6 – Composante axiale du vecteur vitesse sur la section transversale du réacteur à 65 mm de l'entrée pour différentes valeurs de viscosité cinématique.

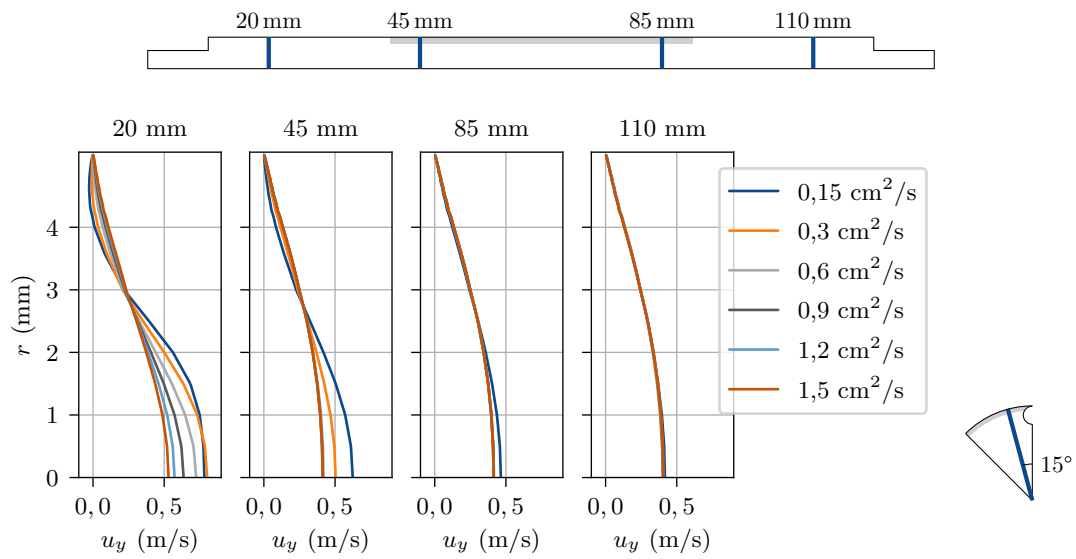


FIGURE 8.7 – Profils radiaux de la composante axiale de la vitesse u_y obtenus avec les différentes mailles. Les profils sont extraits à 20 mm, 45 mm, 85 mm et 110 mm à partir de l'entrée, avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode.

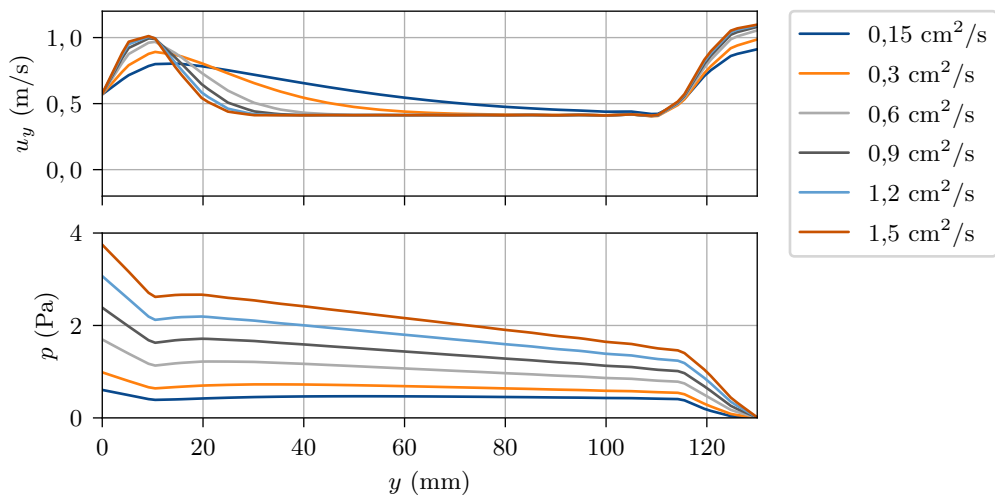


FIGURE 8.8 – Profils axiaux de la composante axiale de la vitesse u_y et de pression p obtenus avec les différentes mailles.

Il est aussi important de remarquer que la zone de décharge, étant proche de la paroi, est une zone où la vitesse est très faible, voire nulle, contrairement à ce que se passe dans une décharge en configuration de volume. Ainsi, le contenu de la zone de décharge n'est pas renouvelé par convection dans la direction axiale, mais plutôt par des échanges avec la zone environnante. Cet aspect sera analysé plus en détail par la suite.

8.4.1.2 Effet du coefficient de diffusion sur la concentration

La figure 8.9 montre les concentrations moyennes de A en sortie pour différentes valeurs de coefficient de diffusion adoptées, allant de $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ à $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$. Nous pouvons voir que ces concentrations tendent à être indépendantes du coefficient de diffusion du polluant pour les faibles fréquences. En revanche, pour les fréquences élevées, le coefficient de diffusion a un fort impact sur les concentrations en sortie. Plus le coefficient de diffusion est faible, moins la conversion de A sera importante. Ce résultat est en cohérence avec le modèle décrit dans le chapitre 5, une augmentation du coefficient de diffusion correspondant à une diminution du temps caractéristique de l'échange de matière τ_k , et donc à une augmentation du ratio $N = \tau/\tau_k$.

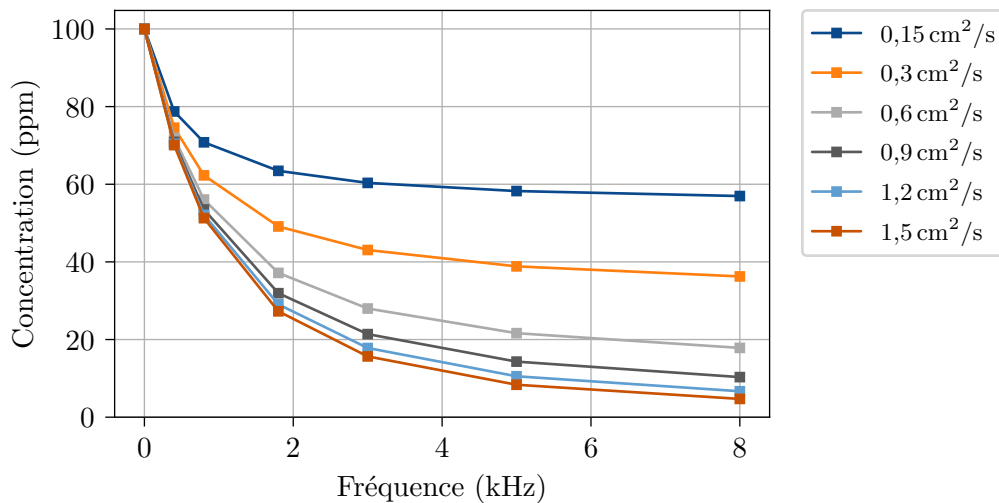


FIGURE 8.9 – Concentration moyennes en sortie en fonction de la fréquence de répétition des impulsions pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.

L'utilisation des simulations numériques permet de mieux comprendre le rôle joué par le coefficient de diffusion. Les figures 8.10 et 8.11 montrent les concentration de polluant (ϕ) respectivement sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode et sur la section transversale du réacteur à une distance de 65 mm de l'entrée pour différentes valeurs du coefficient de diffusion. Nous pouvons voir que, sans surprise, l'augmentation du coefficient de diffusion tend à rendre la concentration de polluant plus homogène. Cet effet est plus claire dans la figure 8.12, qui montre les profils radiaux de concentration de polluant sur quatre positions : 45 mm, 65 mm, 85 mm et 110 mm. Les trois premières se situent dans la zone de la décharge, qui s'étend de 40 mm à 90 mm comme montré dans la figure 8.1. Plus le coefficient de diffusion est faible, plus les gradients de concentration entre les zones de la décharge et la zone centrale du réacteur sont importants. De plus, plus le coefficient de diffusion est faible, plus faible est la concentration moyenne dans la

zone de la décharge diminue, comme montrée dans la figure 8.13. Avec des concentrations plus faibles dans la zone de la décharge, la conversion devient moins efficace si l'ordre de la réaction est égale ou supérieure à 1. En particulier, dans notre modèle, nous avons adopté l'hypothèse de qu'une certaine fraction α_A des polluants présents dans la zone de décharge est détruite à chaque impulsion. Ainsi, il est évident que si la concentration est plus faible, chaque impulsion détruira moins de molécules de polluant. Cet effet est relativement plus fort aux fréquences plus élevées.

8.4.1.3 Effet de la fréquence de répétition sur la concentration

Les figures 8.14 et 8.15 montrent les concentration de polluant pour différentes valeurs de fréquence de répétition et un coefficient de diffusion de $1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$. Nous voyons clairement dans la figure 8.14 que l'augmentation de la fréquence de répétition réduit la concentration ϕ en sortie du réacteur. Mais nous voyons aussi dans la figure 8.15 que la concentration dans la zone de la décharge, proche de la paroi interne du tube, devient de plus en plus faible avec l'augmentation de la fréquence.

8.4.1.4 Effet de la durée de l'impulsion

Dans la figure 8.16 nous comparons les concentration moyennes en sortie en fonction de la fréquence obtenues pour différentes valeurs de durée de l'impulsion¹¹ τ_d . Il est évident que d'après la figure que ce paramètre n'a pas d'influence significative dans la conversion. La fraction de α_A détruite par chaque impulsion restant constante, ce résultat montre que les échanges de matière entre la zone de la décharge et le reste du réacteur n'interviennent pas dans la courte période des impulsions, comme déjà suggéré par Eliasson *et al.* [41] dans le contexte de la production d'ozone dans les DBD.

8.4.1.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure 8.17 montre une comparaison entre résultats expérimentaux et numériques. Les simulations réalisées avec un coefficient de diffusion de $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$, surestiment significativement la concentration de polluant en sortie du réacteur, notamment aux fréquences plus élevées. Nous avons identifié un coefficient de diffusion apparent $D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ comme donnant le meilleur ajustement, d'ailleurs remarquable, entre résultats expérimentaux et numériques, comme montré dans la figure 8.17.

Nous avons poussé l'investigation à deux autres configurations de surface décrites dans le chapitre 5, S1a et S2, dans le but de voir l'impact du nombre d'électrodes sur ce coefficient de diffusion apparent. Pour ces deux configurations, la valeur $D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ permet de retrouver les résultats expérimentaux avec les simulations numériques, comme montrée dans la figure 8.18.

Ce coefficient de diffusion plus important pourrait être engendré par une action hydrodynamique de la décharge, favorisant le mélange au sein du réacteur, comme démontré par Zhao *et al.* [200] pour un écoulement externe.

11. Le même pas de temps de $1 \mu\text{s}$ a été utilisé pour toutes les simulations.

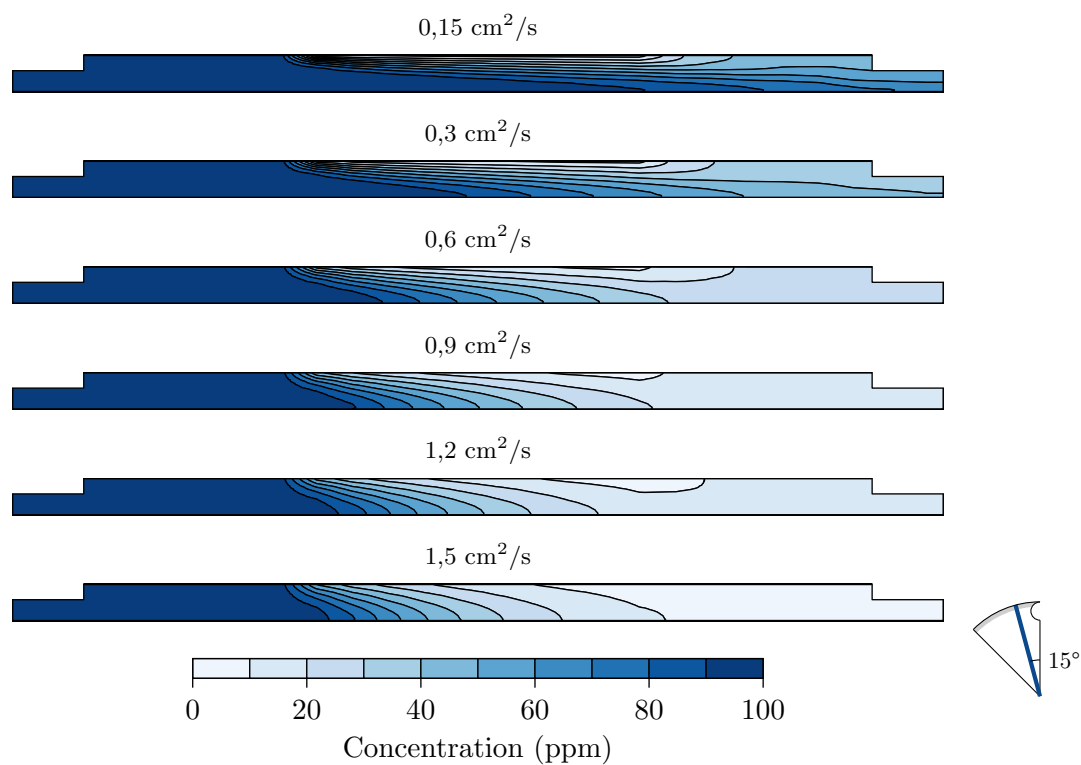


FIGURE 8.10 – Concentration de polluant sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode pour différentes valeurs de coefficient de diffusion ($f = 5000 \text{ Hz}$).

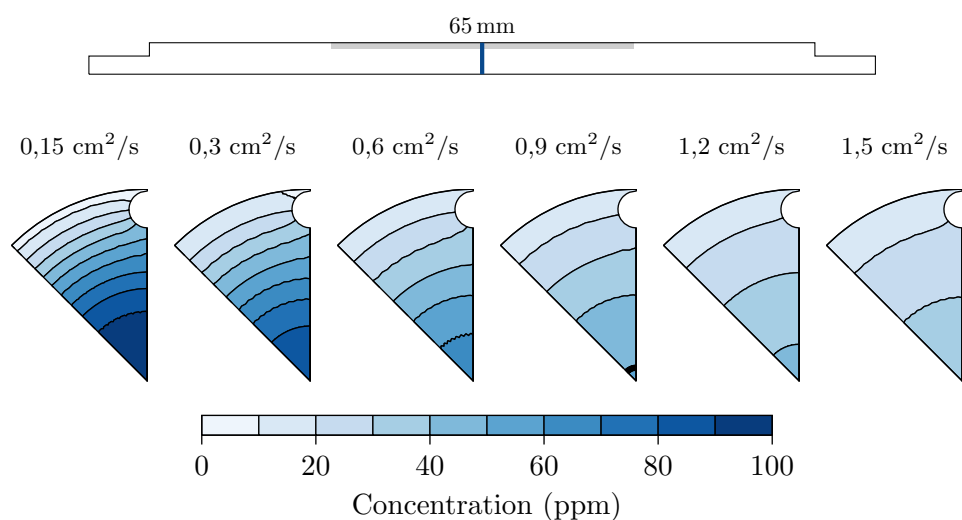


FIGURE 8.11 – Concentration de polluant sur la section transversale du réacteur à 65 mm à de l'entrée pour différentes valeurs de coefficient de diffusion ($f = 5000 \text{ Hz}$).

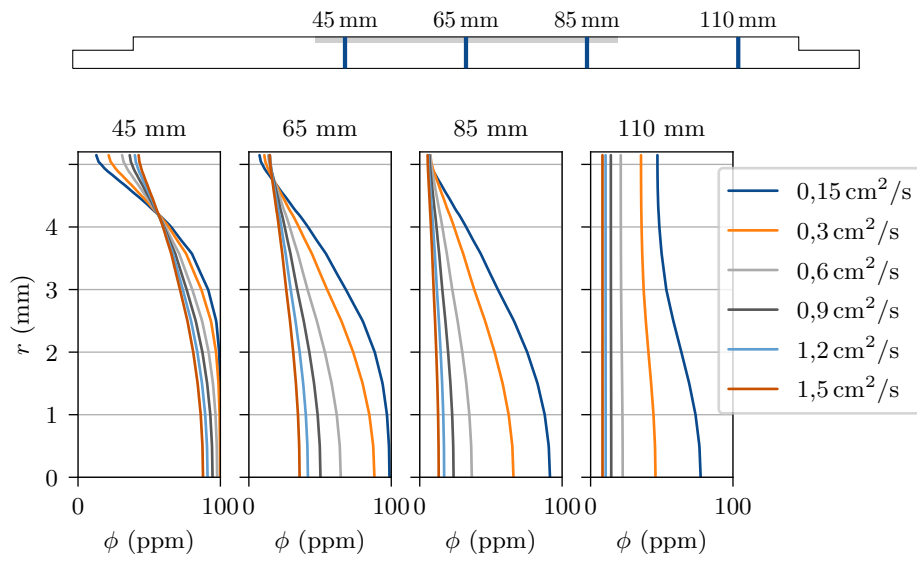


FIGURE 8.12 – Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques pour différentes valeurs de coefficient de diffusion ($f = 5000$ Hz).

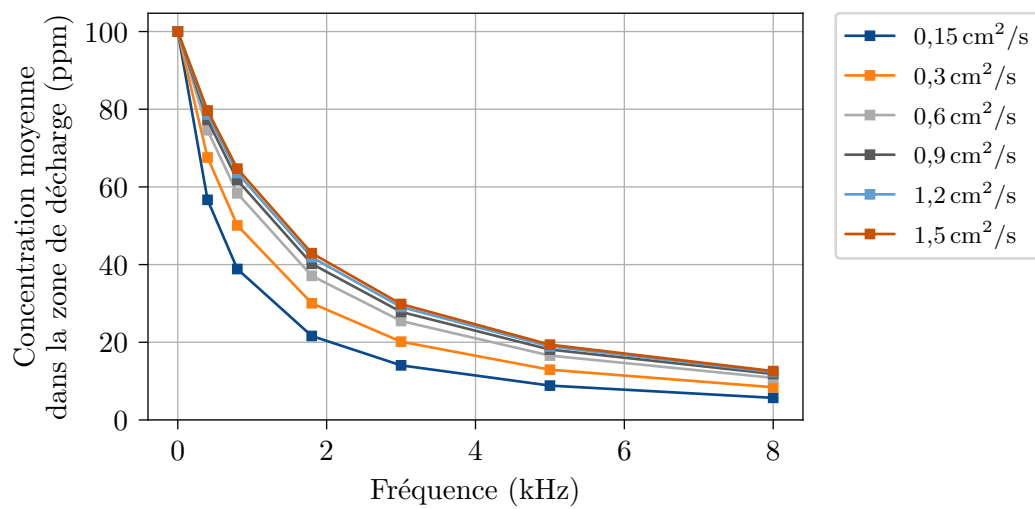


FIGURE 8.13 – Concentration moyenne dans la zone de décharge en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de coefficient de diffusion.

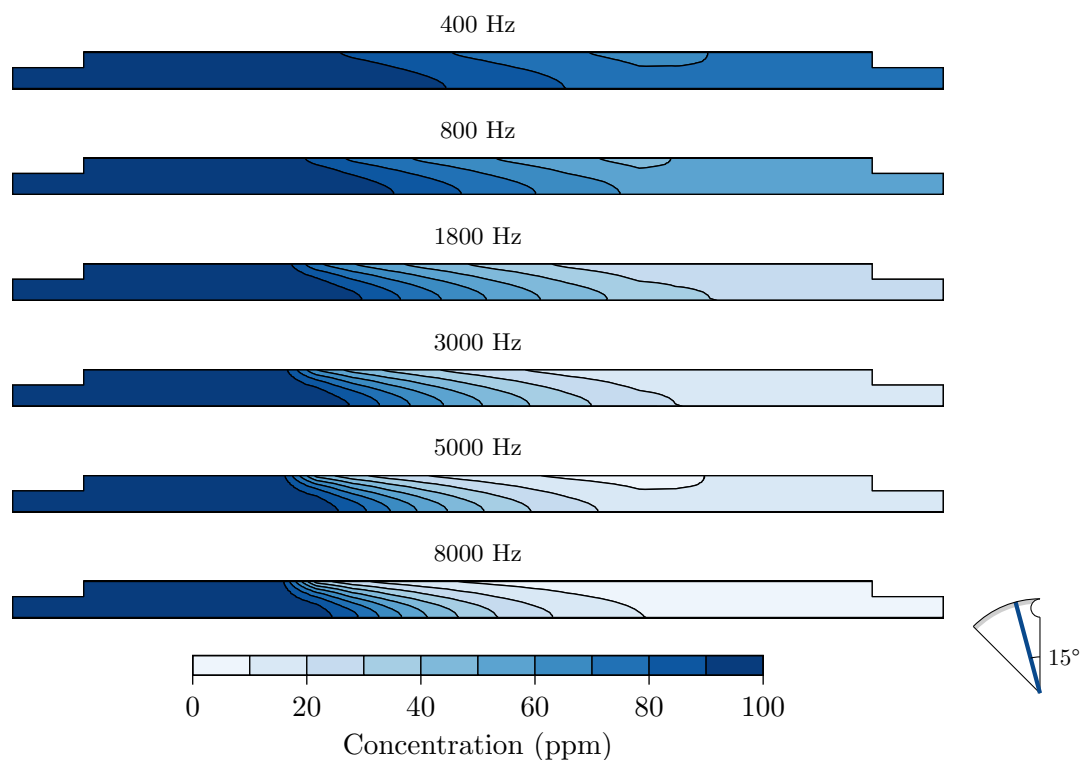


FIGURE 8.14 – Concentration de polluant sur un plan avec une inclinaison de 15° par rapport au plan de l'électrode pour différentes valeurs de fréquence de répétition des impulsions ($D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$).

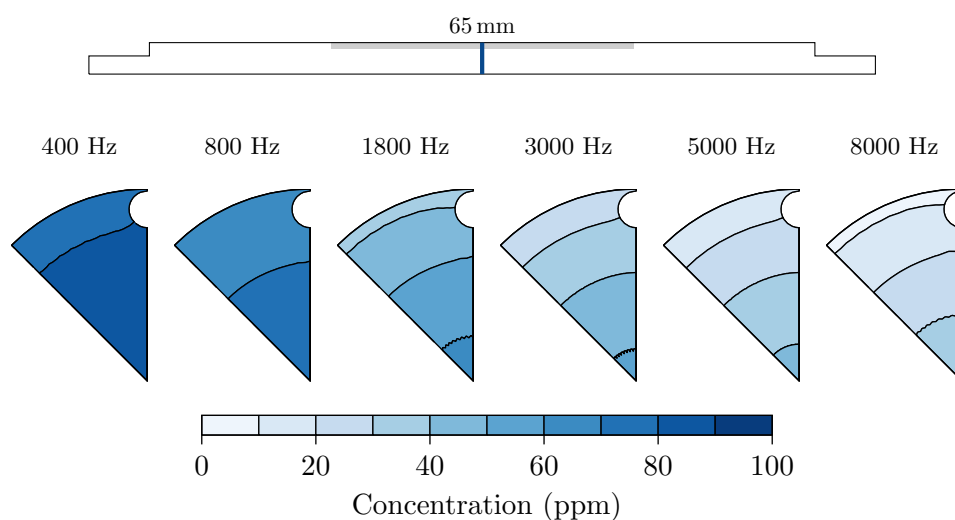


FIGURE 8.15 – Concentration de polluant sur la section transversale du réacteur à 65 mm à de l'entrée pour différentes valeurs de fréquence de répétition des impulsions ($D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$).

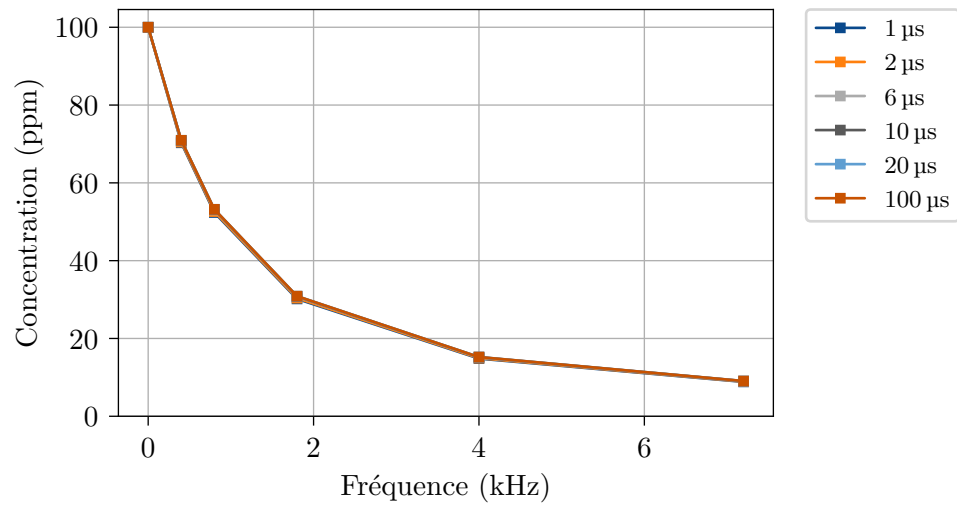


FIGURE 8.16 – Concentration moyennes en sortie en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de durée de l'impulsion τ_d .

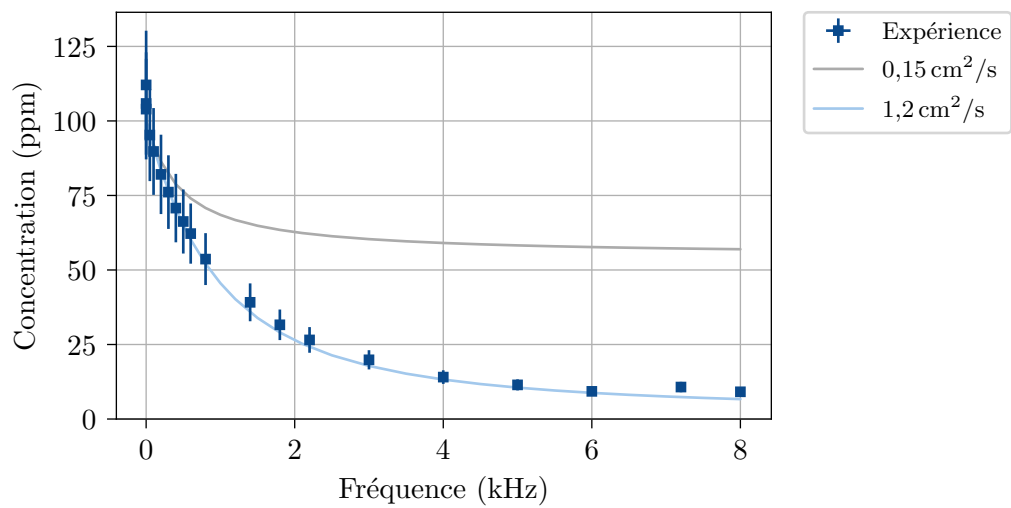
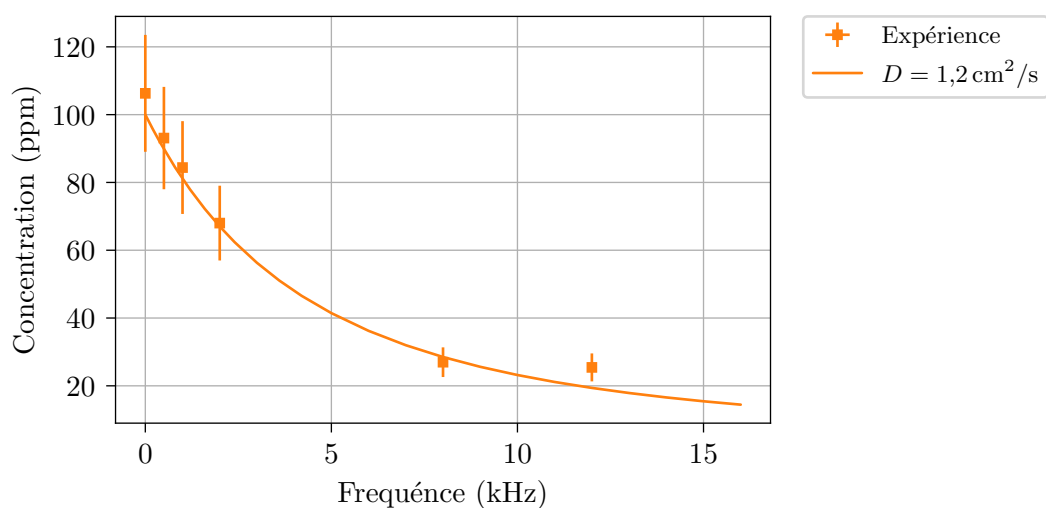
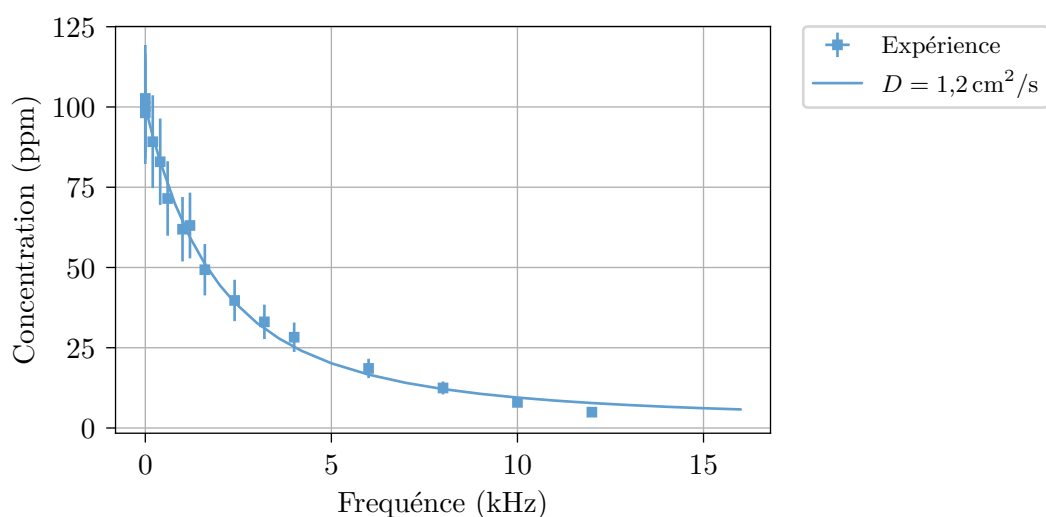


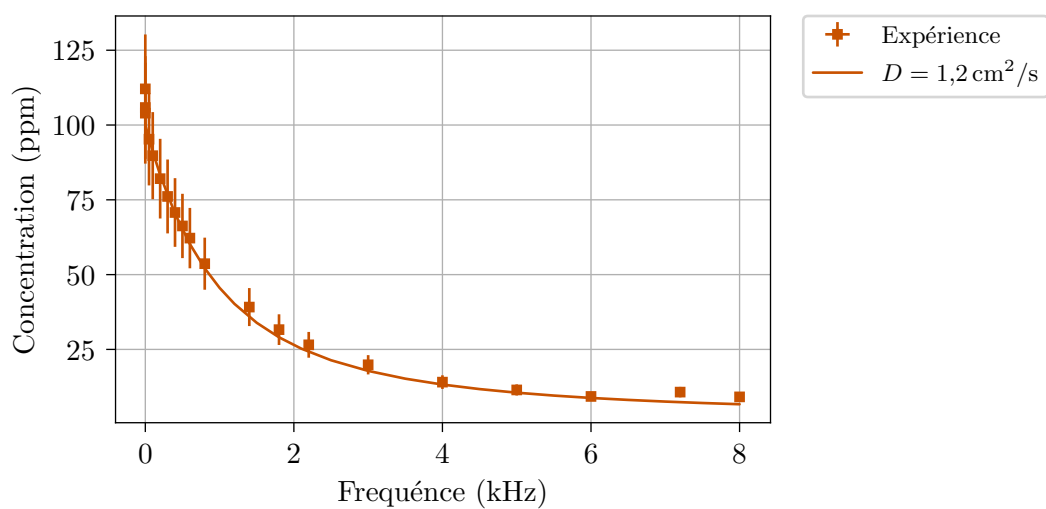
FIGURE 8.17 – Comparaison entre résultats expérimentaux et numériques, ces derniers obtenus pour deux valeurs de coefficient de diffusion : 0,15 cm²/s et 1,2 cm²/s.



(a) S1a



(b) S2



(c) S4

FIGURE 8.18 – Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques pour les configurations d'électrodes S1a, S2 et S4.

8.4.1.6 Validité du modèle à deux zones

Dans le chapitre 5, nous avons développé un modèle analytique basé sur deux zones pour expliquer le comportement du réacteur LPGP. Nous y avons montré avec ce modèle que l'opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle doit suivre une relation linéaire avec la période de répétition des impulsions τ_p (équation 5.17). Nous pouvons donc écrire :

$$-\frac{1}{\ln(\phi_s/\phi_e)} = \frac{1}{\alpha_A \varepsilon \tau} \tau_p + \frac{1}{N} \quad (8.22)$$

La figure 8.19 montre qu'avec les simulations numériques, nous obtenons effectivement des droites. L'ajustement d'une fonction linéaire aux résultats de la simulation nous permet d'obtenir un coefficient $R^2 > 0,999$. De plus la valeur de $1/N$ est essentiellement constante, comme nous pouvons constater graphiquement. Cela est cohérent avec les résultats obtenus dans le chapitre 5 (figure 5.32).

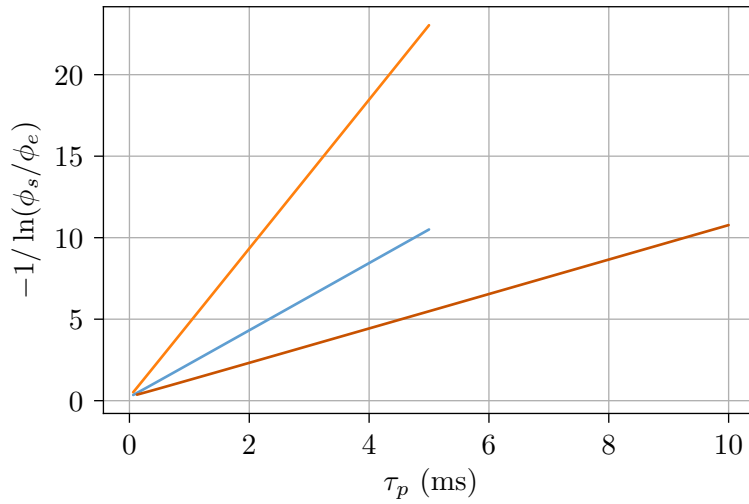


FIGURE 8.19 – Opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle en fonction de la période de répétition des impulsions τ_p .

Le tableau 8.2 résume les paramètres utilisés comme données d'entrée du modèle (α_A , ε^{12} , τ et D) et les paramètres ajustés ($\alpha_A \varepsilon \tau$ et N). Nous pouvons voir que la valeur ajustée pour $\alpha_A \varepsilon \tau$ est assez proche de la valeur calculée par le produit de ces trois variables, mais l'écart augmente avec le nombre d'électrodes de la configuration et la valeur de $\alpha_A \varepsilon \tau$. De plus, si α_A et $\alpha_A \varepsilon \tau$ augmentent linéairement avec le nombre d'électrodes, la valeur de N ne varie pas de plus de 7 % entre deux configurations.

8.4.2 Réacteur RECOVER

Nous avons réalisé des simulations numériques pour plusieurs valeurs de fréquence de répétition des impulsions, allant de 460 Hz à 5300 Hz, plage d'opération du réacteur RECOVER. Suite aux résultats obtenus avec le réacteur LPGP, nous ne pouvons pas inférer avec certitude une valeur pour le coefficient de diffusion apparent D dans le réacteur RECOVER. Ainsi, nous avons réalisé des simulations pour différentes valeurs de D et de

12. Calculé selon l'équation 8.13 avec les valeurs appropriées de N_{el} pour chaque configuration.

Tableau 8.2 – Paramètres utilisés pour l’ajustement des simulations numériques aux résultats expérimentaux pour les configurations S1a, S2 et S4.

Config.	D (cm ² /s)	α_A	ε	τ (ms)	$\alpha_A \varepsilon \tau$ (ms)		N
					théorique	ajusté	
S1a	1,2	0,01	0,094	235	0,22	0,22	4,5
S2	1,2	0,02	0,093	233	0,43	0,49	4,7
S4	1,2	0,04	0,092	228	0,84	0,95	4,4

débit, dans le but de déterminer comment ces deux paramètres impactent la valeur de N .

Nous calculons α_A pour le réacteur RECOVER à partir de la valeur de α_A déterminée pour le réacteur LPGP dans l’équation 8.14. La valeur de α_A correspond à la fraction de polluant présente dans la zone réactive qui est détruite à chaque impulsion. Admettant le nombre de molécules détruites par impulsion par longueur d’électrode constant, nous pouvons écrire :

$$\left(\frac{\alpha_A \varepsilon V_R \phi_e}{L_{el} N_{el}} \right)_{\text{RECOVER}} = \left(\frac{\alpha_A \varepsilon V_R \phi_e}{L_{el} N_{el}} \right)_{\text{LPGP}} \quad (8.23)$$

De là, nous pouvons obtenir la valeur $\alpha_A \varepsilon = (1,63 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ pour le réacteur RECOVER. Puisque $\varepsilon = 1/20 = 0,05$, d’après le modèle de zone réactive montré dans la figure 8.3, nous obtenons $\alpha_A \approx 0,033$. Cette valeur de α_A est utilisée comme donnée d’entrée dans les simulations qui suivent ¹³.

8.4.2.1 Écoulement dans le réacteur

L’écoulement dans le réacteur dépend, logiquement, du débit d’entrée et de la viscosité cinématique, liée au coefficient de diffusion D par le nombre de Schmidt unitaire.

Le principal effet d’une augmentation du débit est l’augmentation de la vitesse de l’écoulement à l’intérieur du réacteur et une réduction du temps de passage. Par ailleurs, l’augmentation du débit peut aussi modifier la structure de l’écoulement, comme montré dans la figure 8.20. Cette figure montre la composante axiale du vecteur vitesse normalisée u_y/u_0 au sein du réacteur pour les différentes valeurs de débit évaluées avec un coefficient de diffusion ¹⁴ de 1,2 cm²/s. Nous remarquons que, si la structure de l’écoulement reste similaire dans tous les cas, avec des zones de faible vitesse entre les électrodes, certains changements peuvent être observés avec l’augmentation du débit. En aval de chaque électrode, une zone où u_y est légèrement négative s’étend avec l’augmentation du débit, indiquant la présence d’une recirculation. De plus, la distance nécessaire au développement de l’écoulement, à la fois en entrée du canal et après la dernière électrode, augmente aussi avec le débit.

L’augmentation du coefficient de diffusion, et donc de la viscosité cinématique, a un effet important sur la structure de l’écoulement. La figure 8.21 montre la composante axiale

13. Ces simulations ont été réalisés avant que nous n’ayons une estimation de la valeur de α_A à partir de données expérimentales obtenues lors des essais avec le réacteur RECOVER. La comparaison entre les données expérimentales et les simulations numériques sera réalisée dans la section 8.4.2.5.

14. Il s’agit de la valeur correspondant aux résultats du réacteur LPGP.

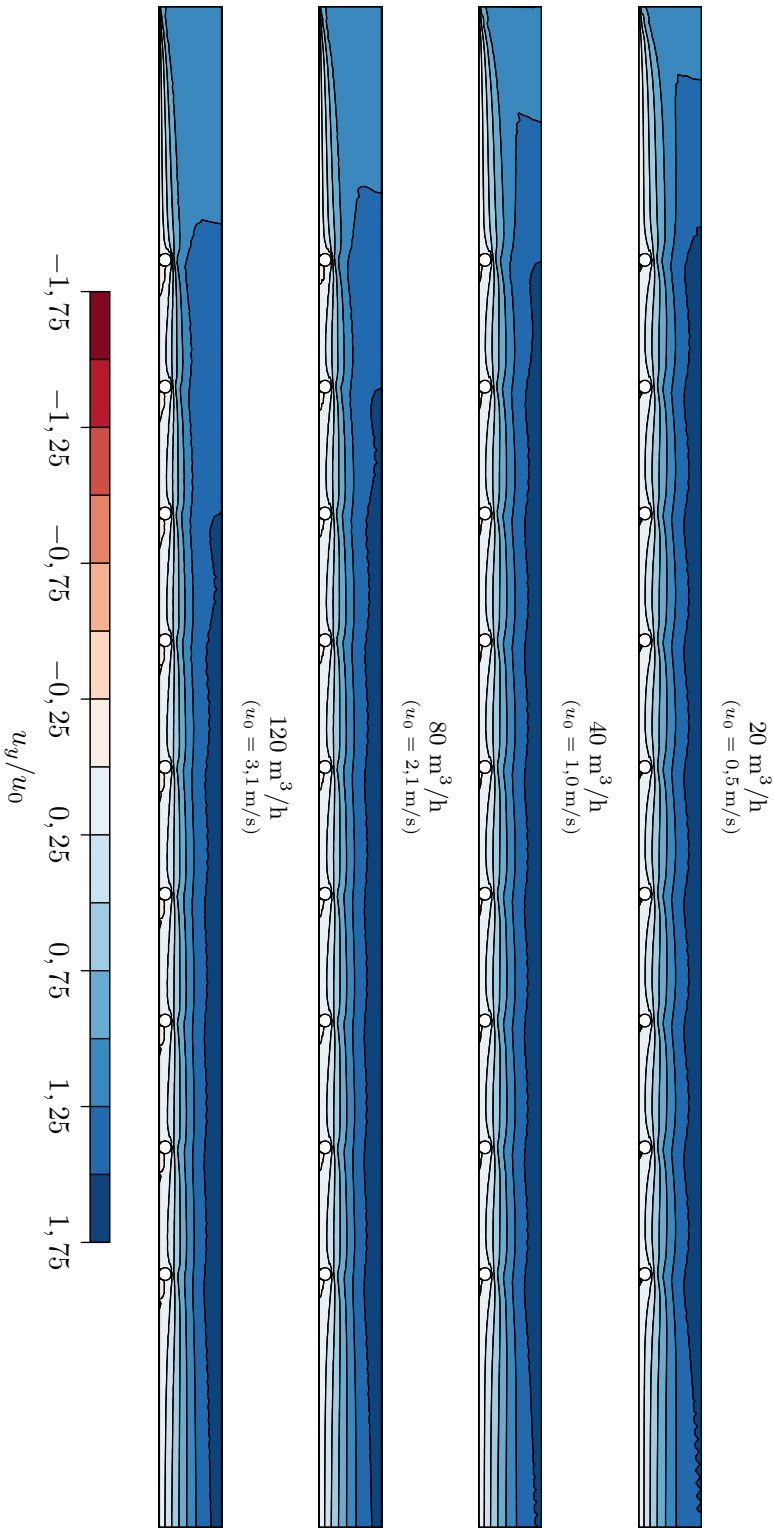


FIGURE 8.20 – Composante axiale du vecteur vitesse u_y au sein du réacteur pour les différentes valeurs de débit évaluées, allant de $20 \text{ m}^3/\text{h}$ à $120 \text{ m}^3/\text{h}$, pour une viscosité cinématique de $1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$.

du vecteur vitesse normalisée u_y/u_0 pour différentes valeurs du coefficient de diffusion et un débit de $120\text{ m}^3/\text{h}$. Nous pouvons voir que les gradients de vitesse dans la direction perpendiculaire à la paroi du canal sont plus importants lorsque la viscosité cinématique est faible. Il en est de même pour l'extension des zones où la composante u_y est négative. Ces zones correspondent effectivement à des zones de recirculation, comme mis en évidence dans la figure 8.22, qui montre les lignes de courant correspondantes à la figure 8.21 entre les positions 35 mm et 95 mm.

Les zones de recirculation sont aussi mises en évidence dans la figure 8.23. Cette figure montre les profils verticaux de la composante axiale du vecteur vitesse u_y . Nous pouvons voir que pour les viscosités plus faibles, notamment $0,15\text{ cm}^2/\text{s}$ et $0,3\text{ cm}^2/\text{s}$, la valeur de u_y est négative près de la paroi. Nous pouvons y voir aussi que les profils de u_y diffèrent peu pour des viscosités à partir de $0,6\text{ cm}^2/\text{s}$.

Dans la figure 8.24 nous voyons les profils de la composante u_y de la vitesse et de pression le long de l'axe du canal. Nous voyons que l'écoulement s'accélère autour de $y = 20\text{ mm}$, correspondant à la position de la première électrode. Cette accélération est due à la réduction de la section transversale du canal causée par les électrodes et est d'autant plus grande que la viscosité est élevée. La chute de pression est, elle aussi, d'autant plus grande que la viscosité est élevée.

8.4.2.2 Concentration en sortie

Les figures 8.25, 8.26 et 8.27 montrent la concentration de polluant dans le réacteur RECOVER pour différentes valeurs de débit, coefficient de diffusion et fréquence, respectivement. Nous pouvons voir dans la figure 8.25 que la concentration dans l'axe du canal est d'autant moins impactée par les décharges que le débit est élevé. Dans la figure 8.26, nous notons un comportement similaire à celui observé pour la composante axiale de la vitesse u_y (figure 8.21) : les gradients perpendiculaires à la paroi du canal sont d'autant plus importants que le coefficient de diffusion est faible. De plus, nous pouvons remarquer que dans ce cas les concentrations sont plus faibles à proximité des électrodes, comme nous avons observé pour le réacteur LPGP dans la section 8.4.1.2. Enfin, nous pouvons voir dans la figure 8.27 que, logiquement, l'effet des décharges sur la concentration au sein du réacteur est d'autant plus marqué que la fréquence est élevée.

La figure 8.28 montre l'évolution de la concentration moyenne de polluant en sortie ϕ_s en fonction de la fréquence de répétition des impulsions pour différents débits et coefficients de diffusion. La figure 8.28a, obtenue pour $D = 1,2\text{ cm}^2/\text{s}$, montre que, comme indiqué par la figure 8.25, la concentration en sortie diminue avec la diminution du débit. De même, la figure 8.28b, obtenue pour $Q = 20\text{ m}^3/\text{h}$, montre que le coefficient de diffusion a aussi un effet important sur la concentration en sortie. Avec l'augmentation du coefficient de diffusion, celle-ci diminue d'autant plus que la fréquence de répétition des impulsions est importante. Comme nous verrons dans la section 8.4.2.3, les courbes obtenues dans les figures 8.28a et 8.28b peuvent être décrites par le modèle analytique développé dans le chapitre 5.

8.4.2.3 Validation du modèle à deux zones

Tel que pour les simulations avec le réacteur LPGP, nous montrons dans la figure 8.29 l'opposé de l'inverse du logarithme de la fraction résiduelle en fonction de la période de

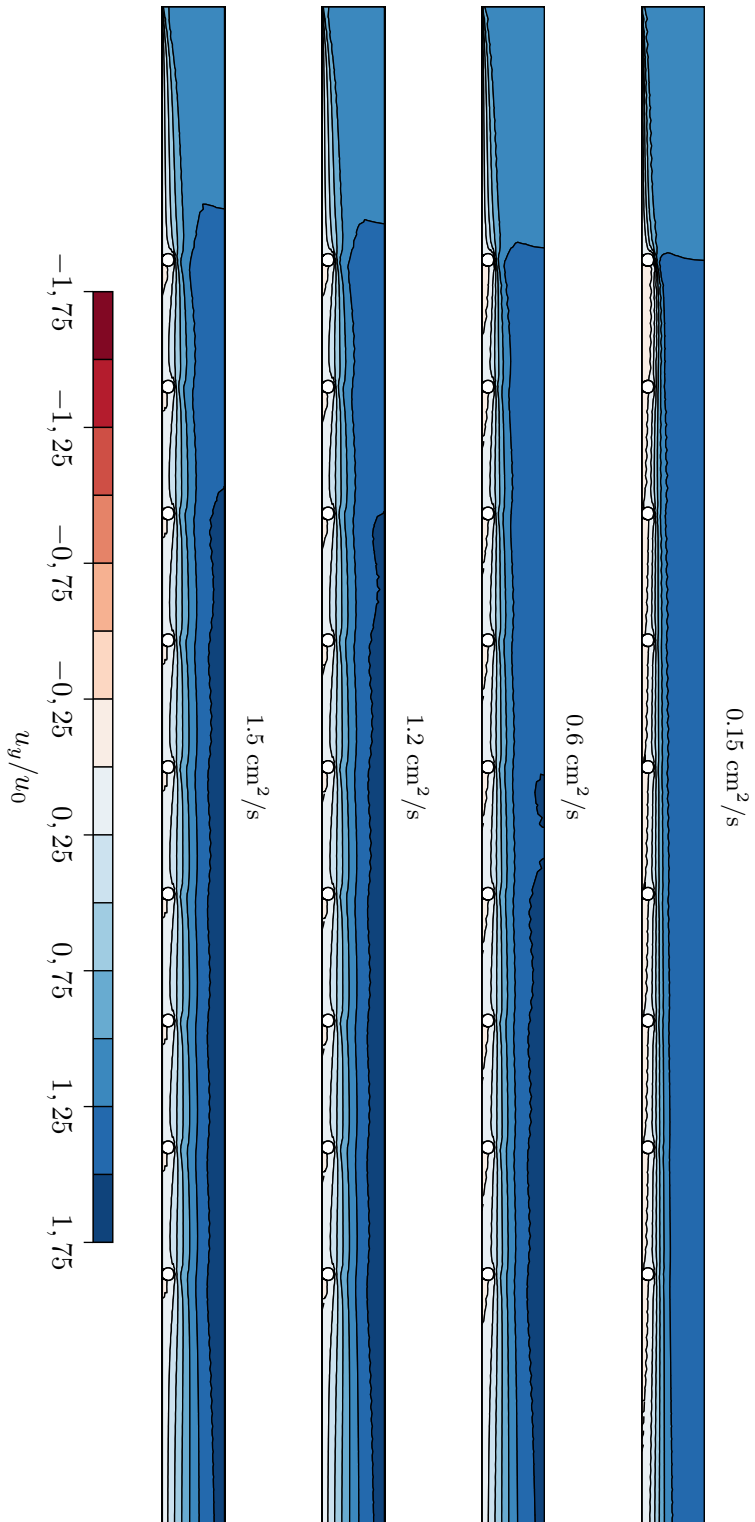


FIGURE 8.21 – Composante axiale du vecteur vitesse u_y au sein du réacteur pour les différentes valeurs du coefficient de diffusion, allant de $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ à $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$, pour un débit de $120 \text{ m}^3/\text{h}$ ($u_0 = 3,1 \text{ m/s}$).

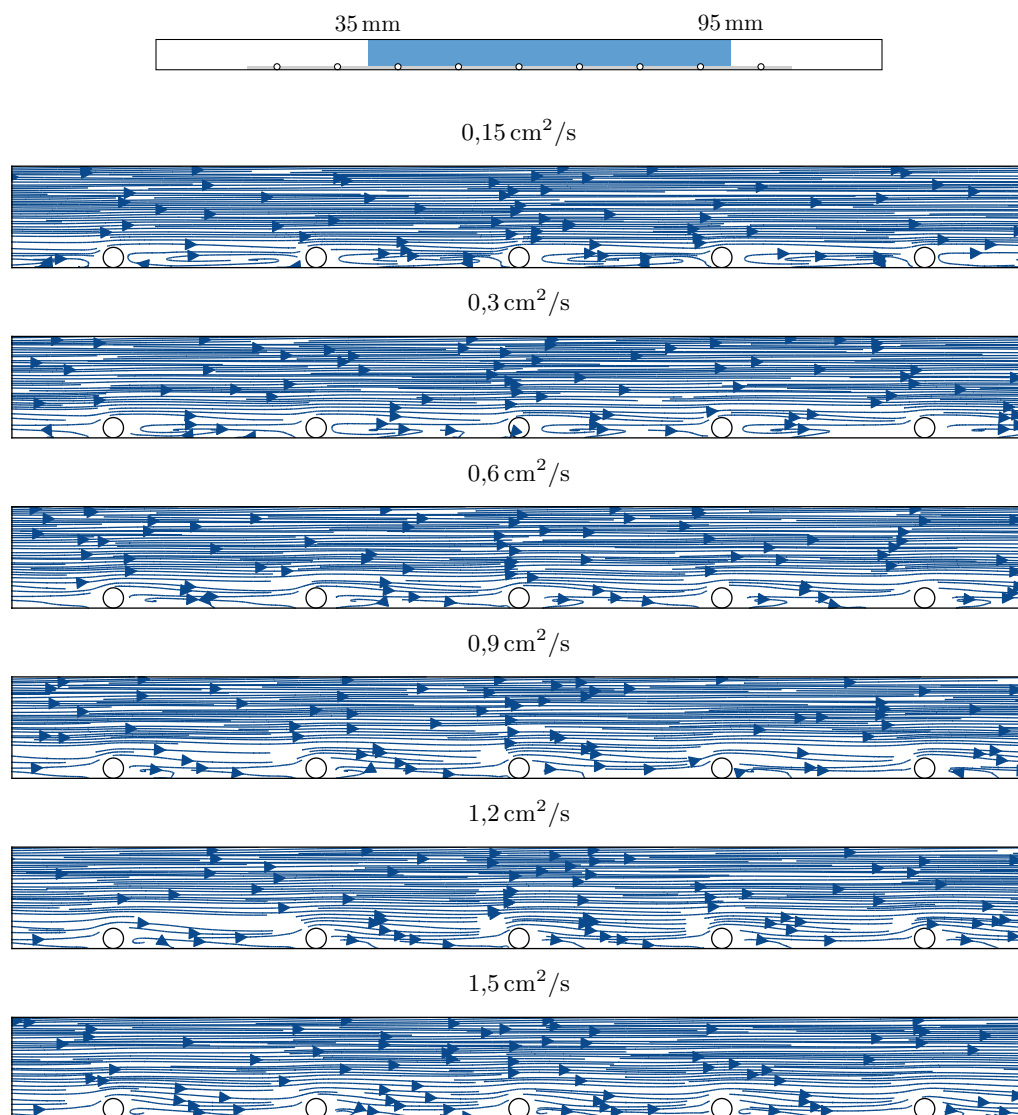


FIGURE 8.22 – Lignes de courant au sein du réacteur pour les différentes valeurs de viscosité cinématique, allant de 0,15 cm²/s à 1,5 cm²/s, pour un débit de 120 m³/h, entre les positions 35 mm et 95 mm.

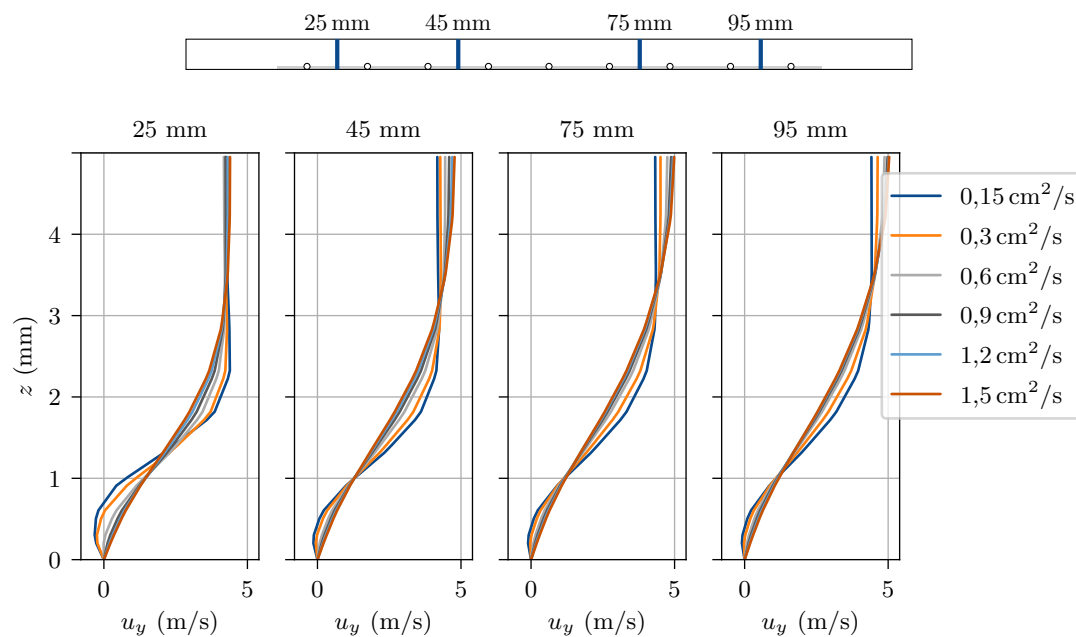


FIGURE 8.23 – Profils verticaux de la composante u_y de la vitesse obtenus avec les différents valeurs de viscosité cinématique pour un débit de 120 m³/h. Les profils sont extraits à 25 mm, 45 mm, 75 mm et 95 mm à partir de l'entrée.

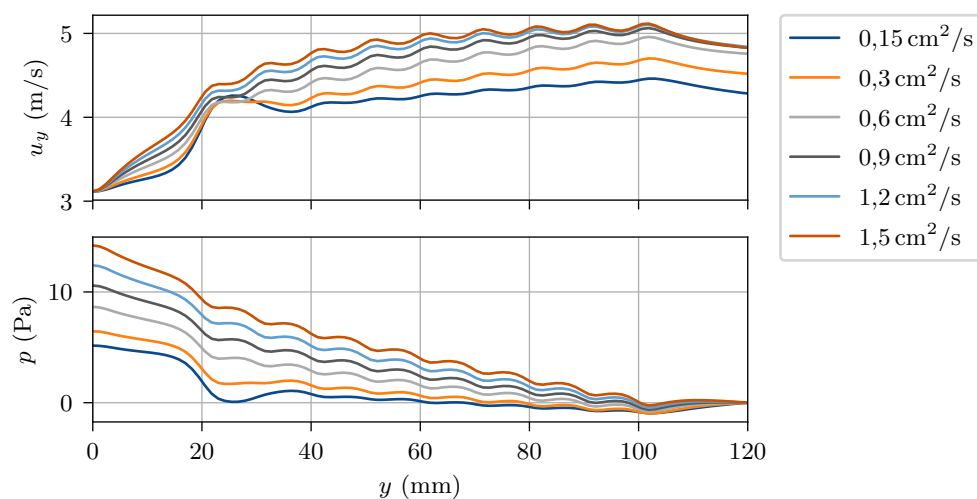


FIGURE 8.24 – Profils axiaux de les profils de la composante u_y de la vitesse et de pression obtenus avec les différents valeurs de viscosité cinématique pour un débit de 120 m³/h.

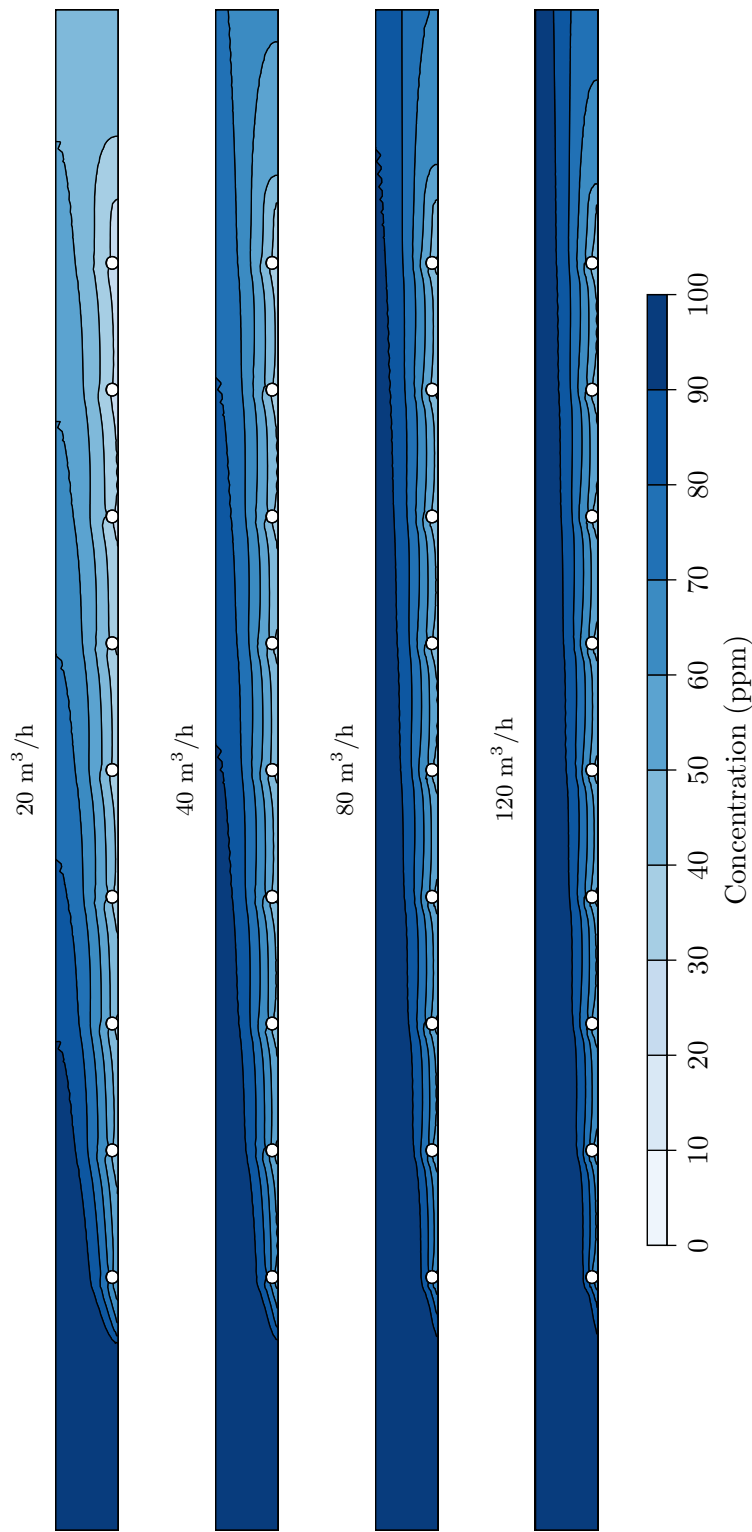


FIGURE 8.25 – Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions ($D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $f = 5300 \text{ Hz}$).

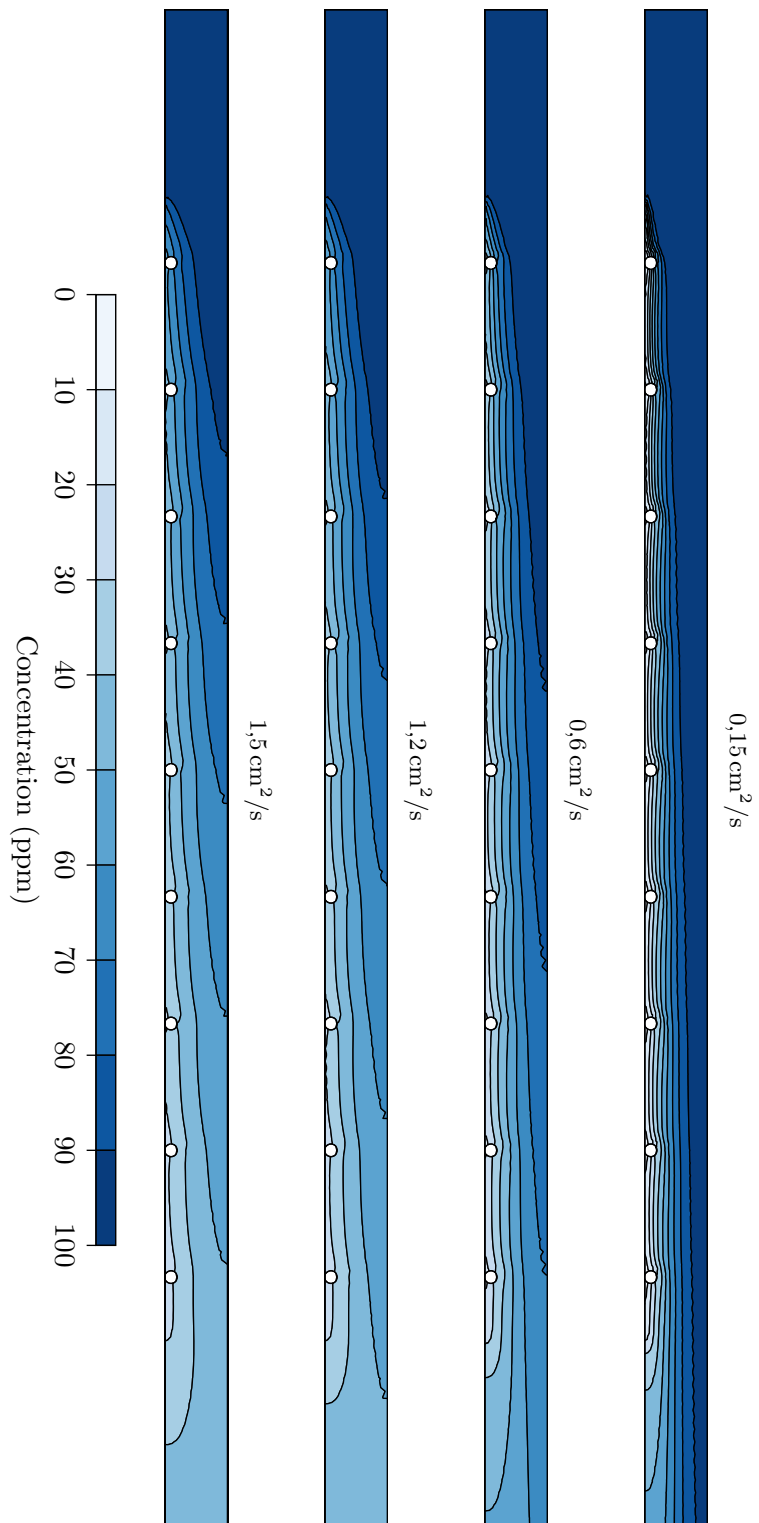


FIGURE 8.26 – Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions ($f = 5300 \text{ Hz}$, $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}$).

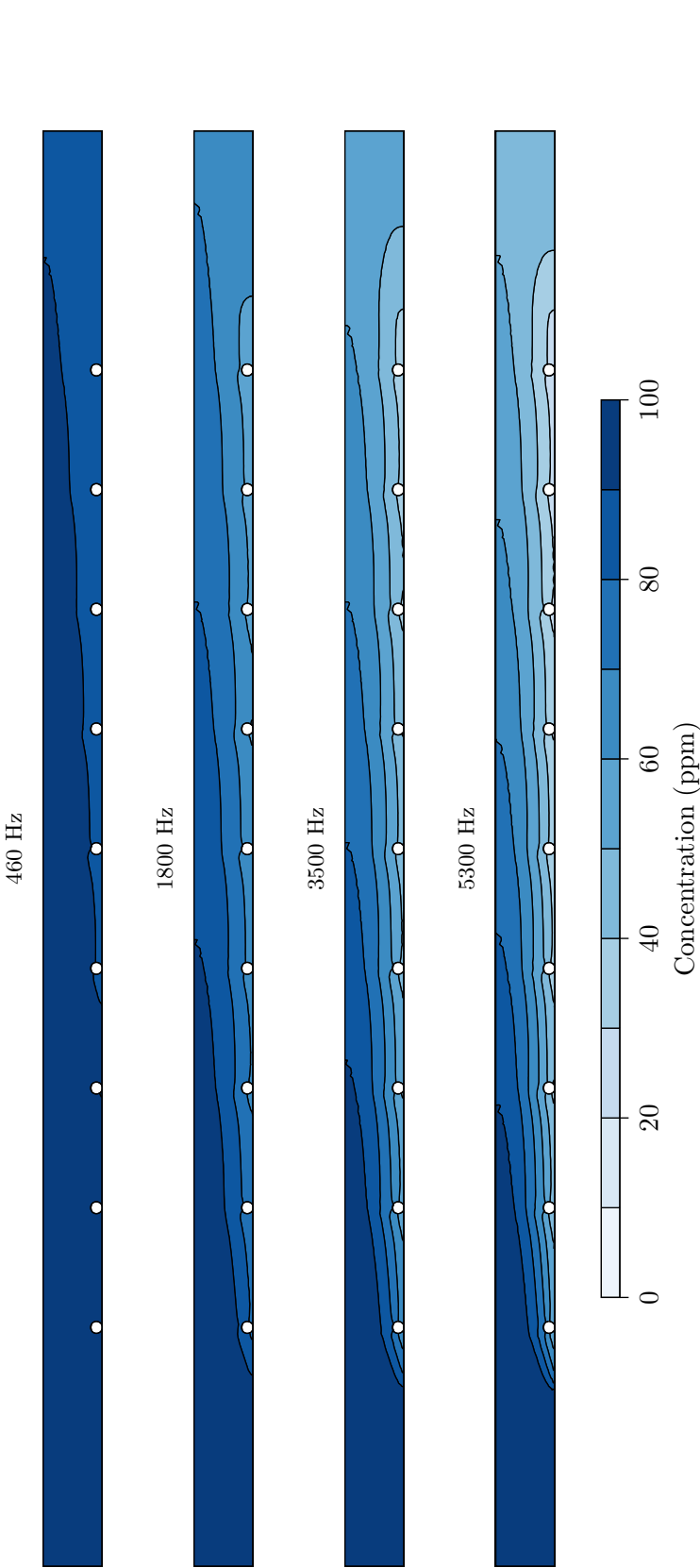
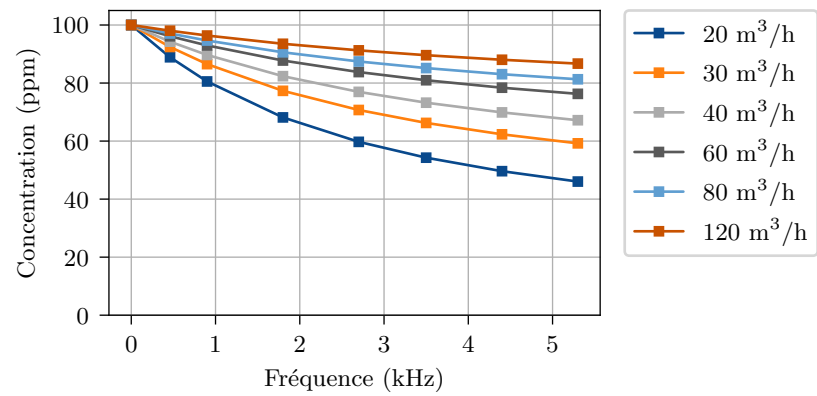
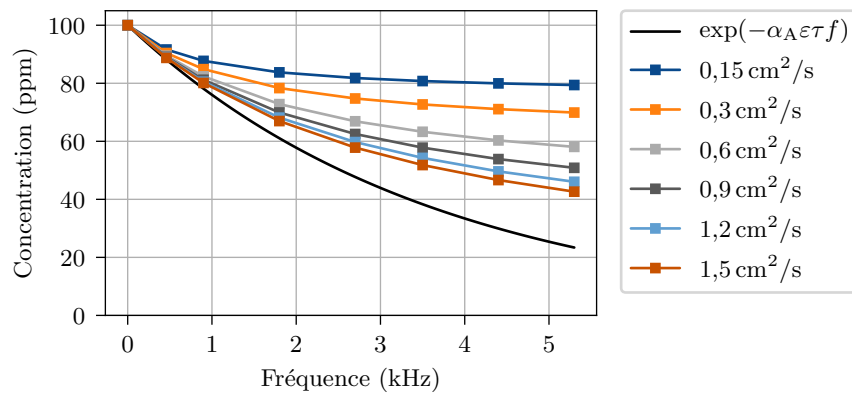


FIGURE 8:27 – Concentration de polluant pour différentes valeurs de la fréquence de répétition des impulsions ($D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}$).

(a) $D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ (b) $Q = 20 \text{ m}^3/\text{h}$ FIGURE 8.28 – Concentration moyenne de polluant en sortie ϕ_s en fonction de la fréquence de répétition des impulsions.

répétition des impulsions τ_p correspondant aux valeurs montrées dans la figure 8.28. Nous y voyons des droites, en accord avec l'équation 5.17, et donc avec le modèle analytique à deux zones. De plus, nous y voyons clairement l'effet de l'augmentation du débit (8.29a) ou du coefficient de diffusion (8.29b). Lorsque le débit augmente, le temps de passage dans le réacteur diminue, et donc la valeur de $1/\alpha_A \varepsilon \tau$, la pente de la droite $\tau_p \times -1/\ln(\phi_s/\phi_e)$, augmente. Lorsque le coefficient de diffusion augmente, l'échange entre les deux zones, augmente. Ainsi, N augmente et $1/N$, la valeur où chaque droite intercepte l'axe des ordonnées, diminue.

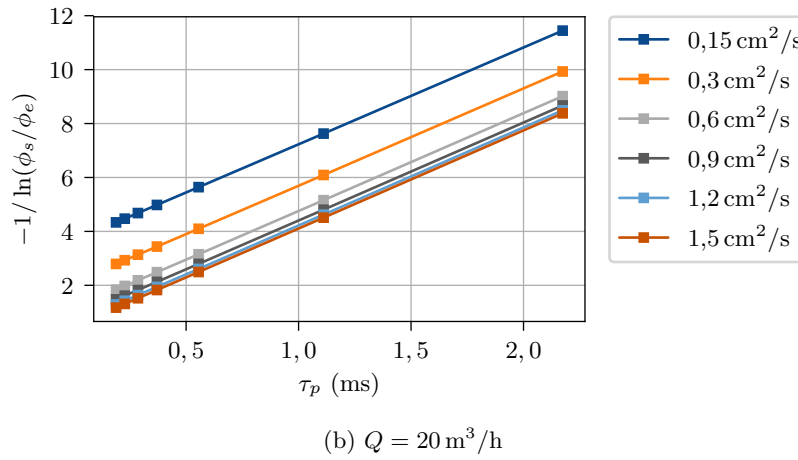
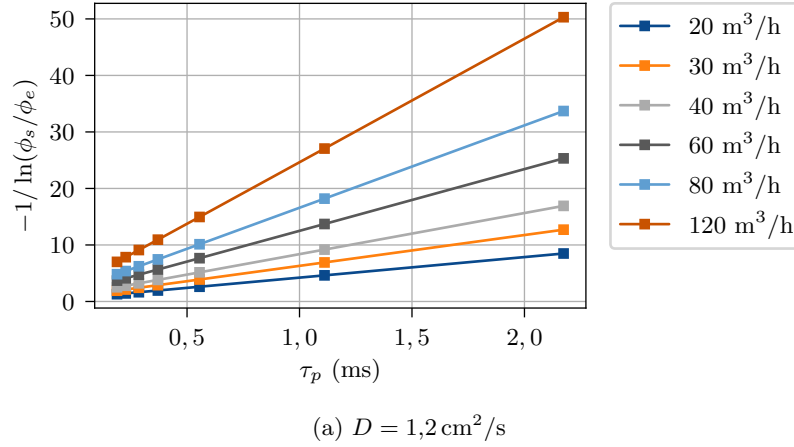


FIGURE 8.29 – Concentration moyenne de polluant en sortie ϕ_s en fonction de la fréquence de répétition des impulsions.

La figure 8.30 montre les valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ obtenues à partir des pentes des droites $\tau_p \times -1/\ln(\phi_s/\phi_e)$ en fonction de τ pour différents coefficients de diffusion. La valeur théorique calculée avec $\alpha_A \varepsilon = 1,63 \times 10^{-3}$ est aussi montrée et est en parfait accord avec les valeurs obtenues par les simulations.

En ce qui concerne les valeurs de N , nous avons remarqué que les valeurs obtenues à partir des droites $\tau_p \times -1/\ln(\phi_s/\phi_e)$ sont une fonction du produit $D\tau$, indépendamment du débit Q et du coefficient de diffusion D . Nous pouvons voir dans la figure 8.31 les valeurs de N obtenues avec différents débits entre $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pour différents coefficients de diffusion. Ces valeurs de N semblent effectivement être une fonction de $D\tau$. Nous verrons dans la section 8.4.2.4 que N est aussi fonction du diamètre hydraulique du

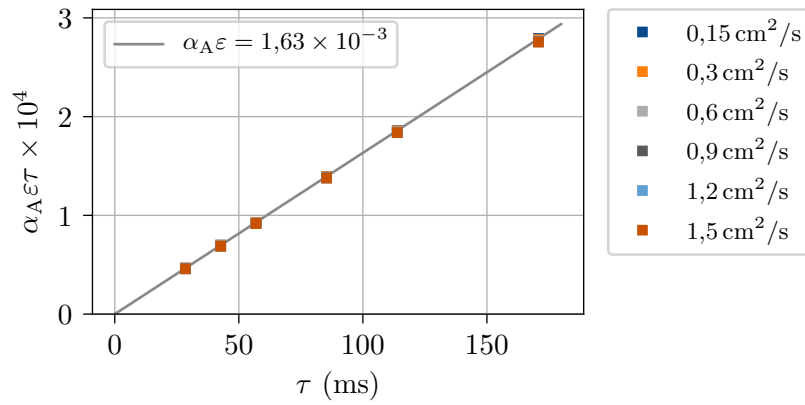


FIGURE 8.30 – Valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ en fonction de τ pour différents coefficients de diffusion et valeur théorique calculée avec $\alpha_A \varepsilon = 1,63 \times 10^{-3}$.

canal d_h .

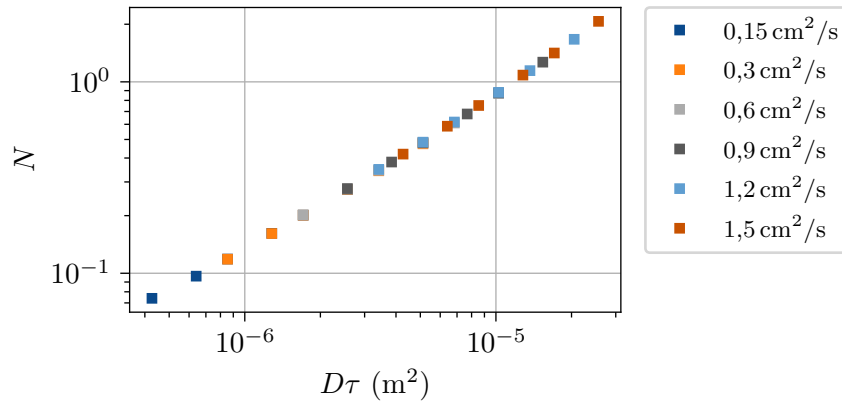


FIGURE 8.31 – Valeurs de N en fonction de $D\tau$ pour différents coefficients de diffusion.

8.4.2.4 Effet de la hauteur du canal

Un des principaux paramètres de design du réacteur RECOVER est la hauteur du canal où sont placés les électrodes et où le plasma est généré. Dans le but de mieux comprendre l'impact de ce paramètre sur la performance du traitement, nous avons réalisé des simulations avec différentes hauteurs de canal. En plus de la hauteur H de 10 mm retenue dans la réalisation du réacteur RECOVER et utilisée dans les simulations précédentes, nous avons réalisé des simulations avec des hauteurs de 7,5 mm et 5 mm. Comme dans la section 8.4.2.3, nous avons obtenu les valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ et N à partir des droites $\tau_p \times -1/\ln(\phi_s/\phi_e)$.

La figure 8.32 montre que les valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ sont fonction de τ/d_h , où d_h est le diamètre hydraulique du canal¹⁵. En effet, avec l'augmentation de d_h , le volume du réacteur augmente et ε diminue, le volume de la zone réactive restant constant. Pour une hauteur

15. Dans le cas des plaques parallèles, $d_h = 2H$

$H = 10$ mm, nous avons $\alpha_A \varepsilon = 1,63 \times 10^{-3}$, de façon que la valeur théorique pour $\alpha_A \varepsilon d_h$ est :

$$\alpha_A \varepsilon d_h = 3,26 \times 10^{-2} \text{ mm} \quad (8.24)$$

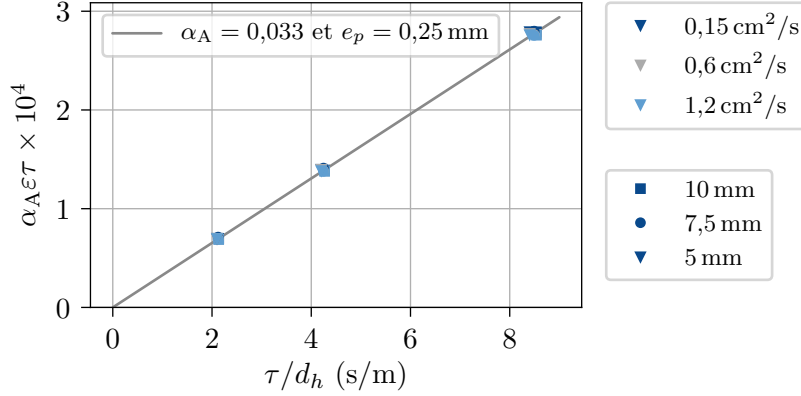


FIGURE 8.32 – Valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ en fonction de τ/d_h pour différents coefficients de diffusion et hauteurs de canal et valeur théorique calculée avec $\alpha_A \varepsilon d_h = 3,26 \times 10^{-2}$ mm.

Nous avons remarqué que la valeur de N dépend aussi de d_h et est une fonction de $d_h^2/D\tau$, comme montré dans la figure la figure 8.33. Nous obtenons par ailleurs la corrélation suivante :

$$N = 19,22 \left(\frac{d_h^2}{D\tau} \right)^{-0,84} \quad (8.25)$$

Cette corrélation peut être écrite sous la forme d'une corrélation pour le nombre de Sherwood, qui donne le rapport entre les transferts de masse par convection et par diffusion au travers d'une surface. Il est l'équivalent du nombre de Nusselt utilisé pour les transferts de chaleur et s'écrit [66] dans le cas d'un canal :

$$Sh = k d_h / D \quad (8.26)$$

où k est le coefficient d'échange à travers la surface. D'après la définition de N (équation 5.8), nous pouvons obtenir la relation :

$$Sh = N \frac{V_R}{A} \frac{d_h}{D\tau} \quad (8.27)$$

Comme pour notre géométrie $V_R/A = d_h/4$, nous obtenons enfin :

$$Sh = N \left(\frac{1}{4} \frac{d_h^2}{D\tau} \right) = 19,22 \left(\frac{d_h^2}{D\tau} \right)^{0,16} \quad (8.28)$$

Nous pouvons noter que $d_h^2/D\tau$ correspond au produit du nombre de Reynolds, du nombre de Schmidt et de d_h/L :

$$\frac{d_h^2}{D\tau} = \left(\frac{d_h u}{\nu} \right) \left(\frac{\nu}{D} \right) \left(\frac{d_h}{L} \right) = \frac{Re.Sc}{L/d_h} \quad (8.29)$$

Nous obtenons donc :

$$Sh = 4.8 \left(\frac{Re.Sc}{L/d_h} \right)^{0,16} \quad (8.30)$$

Il faut remarquer que cette corrélation est de la même forme et fait intervenir les mêmes paramètres que la corrélation proposé par Sieder et Tate pour un écoulement dans un tube avec un profil de vitesse complètement développé et un profil de masse en développement [66] :

$$Sh = 1.86 \left(\frac{Re.Sc}{L/d_h} \right)^{0,33} \quad (8.31)$$

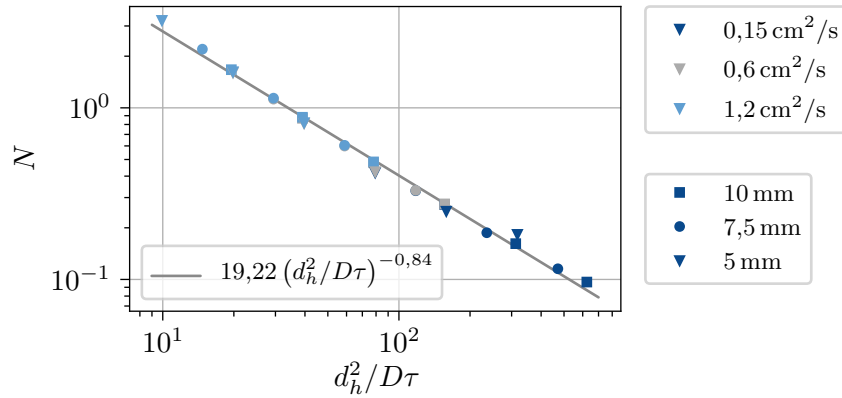


FIGURE 8.33 – Valeurs de N en fonction de $d_h^2/D\tau$ pour différents coefficients de diffusion et hauteurs de canal et valeur théorique calculée avec $N = 19,22 (d_h^2/D\tau)^{-0,84}$.

L'intérêt de corrélations comme les équations 8.30 et 8.24 c'est qu'elles nous permettent d'obtenir les valeurs de α_A et N à appliquer au modèle analytique à deux zones sans passer par le modèle numérique, beaucoup plus complexe et gourmand en temps de calcul.

8.4.2.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous pouvons comparer les résultats numériques obtenus avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 7. En particulier, dans le tableau 7.7, nous avons vu que les résultats expérimentaux obtenus lors des essais correspondaient à une valeur N de $0,6 \pm 0,1$ et à des valeurs de $\alpha_A \varepsilon \tau$ de $(0,11 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ et $(6 \pm 10) \times 10^{-3}$ pour l'éthanol et le DMS, respectivement.

Nous pouvons calculer la valeur de D correspondant à $N = 0,6 \pm 0,1$ à partir de l'équation 8.25. Le temps de passage τ pour un débit de $23 \pm 3 \text{ m}^3/\text{h}$ (tableau 7.3) et un volume couvert par les électrodes externes $V_R = 945 \text{ cm}^3$ (tableau 6.6) est égal à $150 \pm 20 \text{ ms}$. Avec un diamètre hydraulique de 20 mm , nous obtenons $D = 0,4 \pm 0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est plus grande que la valeur du coefficient de diffusion moléculaire de l'éthanol, $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$, mais plus faible que celle ajustée aux résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur LPGP, égale à $1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$. Cela pourrait indiquer, par exemple, que la géométrie du réacteur RECOVER limite, par rapport à celle du réacteur LPGP, l'échange de matière engendré par les décharges entre la zone réactive et le reste du réacteur.

À partir du temps de passage du réacteur, nous obtenons aussi des valeurs expérimentales de $\alpha_A \varepsilon$ pour l'éthanol, $(0,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$. Cette valeur est à comparer avec celle utilisée pour les simulations avec le réacteur RECOVER et dérivée des données expérimentales obtenues avec le réacteur LPGP par l'équation 8.23, $(1,63 \pm 0,01) \times 10^{-3}$. Cette valeur est bien supérieure à la valeur de $(0,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$. Cela pourrait s'expliquer par l'amplitude

de tension plus faible utilisée lors des essais avec le réacteur RECOVER, qui impliquerait une moindre destruction de polluants par impulsion. Les deux valeurs sont, cependant, du même ordre de grandeur.

Enfin, si nous considérons la valeur de $\varepsilon = 0,05$ utilisée lors des simulations, nous obtenons des valeurs de α_A de $0,015 \pm 0,006$ et $0,8 \pm 0,1$ pour l'éthanol et le DMS, respectivement. La valeur pour l'éthanol est du même ordre de grandeur de celle utilisée pour le réacteur LPGP, égale à 0,01. Celle pour le DMS en revanche, est beaucoup plus élevée, mais souffre d'une grande incertitude.

La valeur de α_A obtenue pour l'éthanol est aussi cohérente avec l'ordre de grandeur du temps de vie de ce composé dans la décharge. Pour rappel, $\alpha_A = 0,015 \pm 0,006$ indique que, à chaque impulsion, $1,5 \pm 0,6\%$ de l'éthanol dans la zone réactive est détruit par la décharge. Si nous considérons que la décharge dure $\tau_d \approx 100 \mu\text{s}$, et vu que le taux d'abattement est faible, nous avons [183] :

$$\alpha_A \approx \frac{\tau_d}{\tau_c} \quad (8.32)$$

où τ_c est le temps de vie du composé A dans la décharge. Nous arrivons ainsi à $\tau_c \approx 6,7 \text{ ms}$. Dans le tableau 3.4 nous avons estimé le temps de vie de l'éthanol à 20 ms sous l'action du radical O et 3 ms sous l'action du radical OH dans la décharge, valeurs du même ordre de grandeur de τ_c obtenu à partir de α_A .

8.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi des modèles de mécanique de fluides numérique pour le traitement de COV par plasma non-thermique avec les deux réacteurs utilisés dans cette thèse : le réacteur LPGP et le réacteur RECOVER.

Les simulations numériques réalisées avec le réacteur LPGP ont montré que le transport de masse au sein du réacteur joue un rôle fondamental dans le traitement en déterminant les concentrations de polluant dans la zone d'action de la décharge. Si ce transport est trop faible, la concentration dans la zone réactive restera faible, et donc les décharges seront moins efficaces dans la destruction des molécules polluantes.

Nous avons aussi montré que, pour retrouver avec les simulations numériques les résultats expérimentaux obtenus lors des essais avec le réacteur LPGP, un coefficient de diffusion de $1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ était nécessaire comme donnée d'entrée. Ce coefficient de diffusion est plus de dix fois supérieur au coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'air. Il ne peut être expliqué que par l'existence d'un phénomène analogue à un transport turbulent. Le nombre de Reynolds dans le réacteur étant assez faible, de l'ordre de 140, il s'agit là d'un indice de que ce transport est engendré par l'action hydrodynamique des décharges.

Les concentrations moyennes en sortie obtenues par les simulations numériques sont en accord avec le modèle analytique à deux zones décrit dans le chapitre 5, tant avec le réacteur RECOVER qu'avec le réacteur LPGP. Ce résultat est intéressant car le modèle analytique est beaucoup plus simple à mettre en œuvre que le modèle numérique.

En comparant les simulations numériques et le modèle à deux zones, nous avons établi un lien entre le coefficient de diffusion D et le paramètre N sous la forme d'une corrélation entre le nombre de Sherwood et le nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt

(considéré égal à l'unité) et le ration entre longueur et diamètre hydraulique du réacteur. Cette corrélation est très similaire aux corrélations empiriques qui peuvent être trouvées dans la littérature pour des réacteurs tubulaires [66]. Cela nous suggère que des corrélations analogues peuvent être trouvées pour des réacteurs mettant en jeu des plasmas non-thermiques.

Enfin, nous avons comparé les simulations numériques et les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur RECOVER à l'échelle pilote. Nous avons montré que les paramètres utilisés comme données d'entrée pour les simulations et ceux obtenus expérimentalement sont du même ordre de grandeur, ce qui est encourageant.

Conclusion

Dans ce chapitre final, nous résumons les principales contributions de cette thèse et suggérons quelques perspectives ouvertes par ces contributions.

Contributions

Essais pilote avec le réacteur RECOVER

La littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique contient quelques exemples de réalisations à l'échelle pilote, mais celles-ci ne sont pas nombreuses. Or, ce type de réalisation est fondamental pour que les traitement par plasma non-thermique cesse d'être une technologie « prometteuse » pour devenir une technologie répandue à l'échelle industrielle. Dans cette thèse nous avons développé un réacteur efficace qui, couplé à un catalyseur, a donné des résultats très encourageants. En particulier, nous avons montré que les sous-produits organiques issus du traitement par plasma d'un composé soufré étaient plus facilement éliminés par le catalyseur que le composé initial. Ce résultat est d'autant plus important que les sous-produits sont un des inconvénients majeurs du traitement de COV par plasma non-thermique.

Modèle de régression linéaire

Nous avons développé un modèle de régression linéaire capable d'estimer l'ordre de grandeur du rendement énergétique d'un traitement par plasma non-thermique. Ce développement s'est basé sur une révision statistique de la littérature sur le traitement de COV par plasma non-thermique qui, à notre connaissance, a été entreprise pour la première fois. Le modèle résultant est d'une grande valeur pour le pré-dimensionnement ou l'évaluation comparative d'un procédé de traitement par plasma non-thermique. De plus, ce modèle compile d'une façon simple un grand nombre de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Modèle analytique à deux zones

Nous avons développé un modèle analytique basé sur la division d'un réacteur en deux zones, dans une desquelles agit le plasma non-thermique. Ce modèle met en évidence l'importance du transfert de masse au sein du réacteur, qui peut éventuellement devenir le processus limitant du traitement. Avec lui, nous pouvons reproduire des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en laboratoire, avec le réacteur LPGP, ou lors des essais

pilote, avec le réacteur RECOVER. De plus, il a l'avantage de permettre l'identification de ses paramètres à partir des données expérimentales par une régression linéaire et de reproduire la décroissance exponentielle observée pour des faibles taux d'abatement dans la plupart des travaux.

Modèle CFD

Nous avons développé un modèle de mécanique des fluides numérique (CFD) pour simuler le traitement de COV par les deux réacteurs utilisés dans cette thèse, le réacteur LPGP et le réacteur RECOVER. Avec des simulations, nous avons montré que, pour reproduire les résultats expérimentaux obtenus avec les réacteurs LPGP et RECOVER, le coefficient de diffusion moléculaire n'est pas suffisamment élevé. Le nombre de Reynolds de l'écoulement étant assez faible, il s'agit d'un indice de que des processus d'échange de matière engendrés par les décharges électriques sont à l'œuvre. Par ailleurs, nous avons montré que des résultats identiques sont obtenus avec le modèle analytique à deux zones et le modèle CFD.

Perspectives

Essais pilote avec le réacteur RECOVER

Lors des essais avec le réacteur RECOVER, nous avons rencontré de difficultés analytiques qui ont compliqué l'évaluation de la performance du procédé de traitement. Suite à cela, nous avons dû réaliser un gros travail de mise au point expérimentale, ce qui ne nous a pas laissé du temps pour exécuter plus que quelques essais. Cependant, aujourd'hui, le réacteur est installé sur l'unité d'atomisation de la société MANE et la procédure expérimentale est bien établie. Ainsi, plusieurs essais peuvent être envisagés, visant à :

- confirmer les résultats obtenus sur l'éthanol et le DMS ;
- évaluer l'évolution de la performance du catalyseur, notamment en ce qui concerne sa saturation, sa régénération par le plasma non-thermique et son vieillissement ;
- évaluer l'impact du temps de passage dans le catalyseur sur l'efficacité du traitement ;
- évaluer l'efficacité du traitement sur certains mélanges complexes de COV, typiquement à l'origine de problématiques d'odeur.

De plus, le réacteur RECOVER pourra accueillir au moins un module DBD supplémentaire, tel qu'il était prévu dans le design initial, à fin de traiter un débit d'air plus important. Enfin, la construction d'un modèle à petite échelle du réacteur RECOVER pourrait simplifier la réalisation de certains essais, notamment ceux qui demandent le montage, le démontage ou la modification du réacteur.

Modèle de régression linéaire

Le modèle de régression linéaire a été établi à partir d'une base de données qui se veut évolutive. Cette base pourrait être mise à disposition de la communauté scientifique et maintenue régulièrement. Les paramètres du modèle de régression pourraient alors être mis à jour pour prendre en compte de nouveaux résultats expérimentaux. De plus, ce type

de modèle pourrait être utilisé pour d'autres applications des plasmas non-thermiques où des données sont abondantes, comme la production d'ozone, la conversion de CO_2 ou le reformage du méthane.

Modèle analytique à deux zones

Le modèle analytique à deux zones doit être validé par d'autres résultats expérimentaux, idéalement dédiés à cette validation. Pour cela, ces essais doivent explorer non seulement le régime à faible énergie spécifique, où l'action de la décharge est le processus limitant. Ces essais doivent aussi explorer le régime à énergie spécifique plus importante, où le transfert de masse vers la zone réactive serait limitant. Une campagne expérimentale poussée et systématique pourrait mener à l'établissement de corrélations pour l'obtention des paramètres du modèle pour certaines configurations de réacteur plus classiques. De telles corrélations, souvent utilisées dans d'autres domaines du génie de procédés, seraient de grande utilité pour le dimensionnement d'un procédé de traitement par plasma non-thermique. En outre le modèle pourrait être complexifié, si besoin, en tenant compte de la température ou de la pression dans le réacteur ou de mécanismes chimiques plus détaillés, par exemple.

Modèle CFD

Le modèle de mécanique des fluides numérique doit lui aussi être validé par plus de résultats expérimentaux. Pour cela, pourraient être utilisées des grandeurs autres que concentrations de polluant en sortie. Par exemple, une mesure de chute de pression pourrait donner des indices d'une augmentation de la viscosité de l'écoulement associée à un plus grand mélange dans le réacteur, potentiellement associé à l'action hydrodynamique des décharges. Des mesures de transferts thermiques pourraient aussi être utiles, l'échange de chaleur entre le gaz et le diélectrique dépendant aussi du degré de mélange dans le réacteur.

Le modèle utilisé ici peut être détaillé pour prendre en compte des phénomènes que nous n'avons pas traité dans cette thèse. Parmi ces phénomènes nous pouvons citer l'effet thermique des décharges, la turbulence, la formation et la destruction de produits intermédiaires, la production d'ozone ou la propagation d'ondes de pression dans le réacteur. Des simulations détaillées sur des échelles de temps plus petites peuvent aussi être réalisées en vue d'une meilleure compréhension de l'effet hydrodynamique des décharges.

Bibliographie

- [1] Aerox. <https://www.aeroxinjector.com/en/>. Consulté le : 18/04/2018.
- [2] Airphaser. <http://airphaser.com>. Consulté le : 18/04/2018.
- [3] A. A. Abdelaziz, T. Seto, M. Abdel-Salam, and Y. Otani. Performance of a surface dielectric barrier discharge based reactor for destruction of naphthalene in an air stream. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:115201, 2012.
- [4] A. A. Abdelaziz, T. Seto, M. Abdel-Salam, and Y. Otani. Influence of N₂/O₂ mixtures on decomposition of naphthalene in surface dielectric barrier discharge based reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34(6):1371–1385, 2014.
- [5] ADEME. *Les Composés Organiques Volatils: Réduction des émissions de COV dans l'industrie*. Dunod, Paris, 2013.
- [6] G. A. Adnew, C. Meusinger, N. Bork, M. Gallus, M. Kyte, V. Rodins, T. Rosenørn, and M. S. Johnson. Gas-phase advanced oxidation as an integrated air pollution control technique. *AIMS Environmental Science*, 3(1):141–158, 2016.
- [7] P. Affonso Nóbrega, A. Gaunand, and V. Rohani. Applying chemical engineering concepts to non-thermal plasma reactors. *Plasma Science and Technology*, 20(065512):1–11, 2018.
- [8] P. Affonso Nóbrega, V. Rohani, F. Cauneau, and L. Fulcheri. Chemical engineering approach applied to non-thermal plasma reactors. In *International Symposium on Plasma Chemistry 23*, pages 1–4, Montreal, 2017.
- [9] D. Almarcha, M. Almarcha, E. Jimenez-coloma, L. Vidal, and I. Barrutiabengoa. Treatment Efficiency by means of a Nonthermal Plasma Combined with Heterogeneous Catalysis of Odoriferous Volatile Organic Compounds Emissions from the Thermal Drying of Landfill Leachates. *Journal of Engineering*, 2014(831584):1–9, 2014.
- [10] K. B. Andersen. *Chemical assessment of non-thermal plasma for reduction of odour emissions from pig houses*. Thèse de doctorat, Aarhus University, 2013.
- [11] K. B. Andersen, J. A. Beukes, and A. Feilberg. Non-thermal plasma for odour reduction from pig houses – A pilot scale investigation. *Chemical Engineering Journal*, 223:638–646, 2013.
- [12] ASME. Procedure for Estimation and Reporting of Uncertainty Due to Discretization in CFD Applications. *Journal of Fluids Engineering*, 130(078001):1–4, 2008.
- [13] A. A. Assadi, A. Bouzaza, C. Vallet, and D. Wolbert. Use of DBD plasma, photocatalysis, and combined DBD plasma/photocatalysis in a continuous annular reactor for isovaleraldehyde elimination - Synergetic effect and byproducts identification. *Chemical Engineering Journal*, 254:124–132, 2014.

- [14] A. A. Assadi, A. Bouzaza, and D. Wolbert. Comparative study between laboratory and large pilot scales for VOC's removal from gas streams in continuous flow surface discharge plasma. *Chemical Engineering Research and Design*, 106:308–314, 2016.
- [15] R. Atkinson. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34:2063–2101, 2000.
- [16] R. Atkinson and J. Arey. Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds. *Accounts of Chemical Research*, 31(9):574–583, 1998.
- [17] O. Aubry and J. M. Cormier. Improvement of the Diluted Propane Efficiency Treatment Using a Non-thermal Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29:13–25, 2009.
- [18] M. Bahri, F. Haghighat, S. Rohani, and H. Kazemian. Metal organic frameworks for gas-phase VOCs removal in a NTP-catalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 320:308–318, 2017.
- [19] S. Baldus, D. Schröder, N. Bibinov, V. Schulz-von der Gathen, and P. Awakowicz. Atomic oxygen dynamics in an air dielectric barrier discharge: a combined diagnostic and modeling approach. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(27):275203, 2015.
- [20] C. Barakat, P. Gravejat, O. Guaitella, F. Thevenet, and A. Rousseau. Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO₂ under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147:302–313, 2014.
- [21] N. Benard and E. Moreau. Electrical and mechanical characteristics of surface AC dielectric barrier discharge plasma actuators applied to airflow control. *Experiments in Fluids*, 55(1846):1–43, 2014.
- [22] N. Benard, N. Zouzou, A. Claverie, J. Sotton, and E. Moreau. Optical visualization and electrical characterization of fast-rising pulsed dielectric barrier discharge for airflow control applications. *Journal of Applied Physics*, 111(3):033303, 2012.
- [23] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, and J. R. Vacher. Plasma reactivity and plasma-surface interactions during treatment of toluene by a dielectric barrier discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(4):429–466, 2008.
- [24] N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, and C. Postel. Influence of Temperature on the Removal of Toluene by Dielectric Barrier Discharge. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 1(1):64–70, 2007.
- [25] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, F. Jorand, C. Postel, and J.-R. Vacher. Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD: importance of temperature and role of nitrogen metastable states. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(122003):1–5, 2009.
- [26] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, and L. Magne. Removal of formaldehyde by a pulsed dielectric barrier discharge in dry air in the 20°C to 300°C temperature range. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(195202):1–12, 2016.
- [27] A. Bogaerts, C. De Bie, R. Snoeckx, and T. Kozák. Plasma based CO₂ and CH₄ conversion: A modeling perspective. *Plasma Processes and Polymers*, 14(e160070):1–21, 2017.
- [28] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V. K. Pareek, and S. Wang. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 310:537–559, 2017.

- [29] A. Calogirou, B. R. Larsen, C. Brussol, M. Duane, and D. Kotzias. Decomposition of Terpenes by Ozone during Sampling on Tenax. *Analytical Chemistry*, 68(9):1499–1506, 1996.
- [30] M. Castela, B. Fiorina, A. Coussement, O. Gicquel, N. Darabiha, and C. O. Laux. Modelling the impact of non-equilibrium discharges on reactive mixtures for simulations of plasma-assisted ignition in turbulent flows. *Combustion and Flame*, 166:133–147, 2016.
- [31] C. L. Chang and T. S. Lin. Decomposition of toluene and acetone in packed dielectric barrier discharge reactors. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 25(3):227–243, 2005.
- [32] S. Chapman. A theory of upper-atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26):103–125, 1930.
- [33] A. S. Chiper, N. Blin-Simiand, M. Heninger, H. Mestdagh, P. Boissel, F. Jorand, J. Lemaire, J. Leprovost, S. Pasquiers, G. Popa, and C. Postel. Detailed Characterization of 2-Heptanone Conversion by Dielectric Barrier Discharge in N₂ and N₂/O₂ Mixtures. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(1):397–407, 2010.
- [34] G. Correale. *Nanosecond dielectric barrier discharge plasma actuator*. Thèse de doctorat, Technische Universiteit Delft, 2016.
- [35] G. Costa, A. A. Assadi, S. G.-a. Ghaida, A. Bouzaza, and D. Wolbert. Study of butyraldehyde degradation and by-products formation by using a surface plasma discharge in pilot scale : Process modeling and simulation of relative humidity effect. *Chemical Engineering Journal*, 307:785–792, 2017.
- [36] V. Desauziers. Analyse des COV en traces dans l’air, 2009.
- [37] B. Dhandapani and S. T. Oyama. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11:129–166, 1997.
- [38] D. Dobslaw, A. Schulz, C. Dobslaw, and K.-h. Engesser. VOC removal and odor abatement by a low-cost plasma enhanced biotrickling filter process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5:5501–5511, 2017.
- [39] B. Dou, J. Li, W. Liang, T. Zhu, Y. Li, Y. Jin, and L. He. Volatile Organic Compounds (VOCs) Removal by Using Dielectric Barrier Discharge. *2008 2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, pages 3945–3948, 2008.
- [40] B. Drazenovic. Céramique semi-conductrice, 2014. Brevet Européen EP2331480B1.
- [41] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20(11):1421–1437, 1987.
- [42] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 19(2):309–323, 1991.
- [43] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(6):1063–1077, 1991.
- [44] EN 13725:2003/AC:2006. Qualité de l’air - Détermination de la concentration d’une odeur par olfactométrie dynamique, 2006.
- [45] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and L. Magne. Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(10):1–16, 2013.

- [46] Z. Falkenstein and J. J. Coogan. Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen - oxygen and water - air mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(5):817–825, 1999.
- [47] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, New York, 2008.
- [48] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(2):R1–R24, 2005.
- [49] M. S. Gandhi, A. Ananth, Y. Sun, J.-I. Song, and K.-H. Park. Time dependence of ethylene decomposition and byproducts formation in a continuous flow dielectric-packed plasma reactor. *Chemosphere*, 91(5):685–691, 2013.
- [50] M. S. Gandhi, Y. S. Mok, S. B. Lee, and H. Park. Effect of various parameters for butane decomposition under ambient temperature in a dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5):786–794, 2013.
- [51] S. G.-A. Ghaida, A. A. Assadi, G. Costa, A. Bouzaza, and D. Wolbert. Association of surface dielectric barrier discharge and photocatalysis in continuous reactor at pilot scale: butyraldehyde oxidation, by-products identification and ozone valorization. *Chemical Engineering Journal*, 292:276–283, 2016.
- [52] V. I. Gibalov and G. J. Pietsch. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(20):2618–2636, 2000.
- [53] S. Gligorovski. Nitrous acid (HONO): An emerging indoor pollutant. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 314:1–5, 2016.
- [54] C. J. Greenshields. OpenFOAM User Guide, 2018.
- [55] O. Guaïtella. *Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2010.
- [56] C. Gualtieri, A. Angeloudis, F. Bombardelli, S. Jha, and T. Stoesser. On the Values for the Turbulent Schmidt Number in Environmental Flows. *Fluids*, 2(17):1–27, 2017.
- [57] T. Guo, X. Li, J. Li, Z. Peng, L. Xu, and J. Dong. On-line quantification and human health risk assessment of organic by-products from the removal of toluene in air using non-thermal plasma. *Chemosphere*, 194:139–146, 2018.
- [58] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4):722–733, 2005.
- [59] A. M. Harling, D. J. Glover, J. C. Whitehead, and K. Zhang. Novel method for enhancing the destruction of environmental pollutants by the combination of multiple plasma discharges. *Environmental Science and Technology*, 42(12):4546–4550, 2008.
- [60] A. M. Harling, D. J. Glover, J. C. Whitehead, and K. Zhang. The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants. *Applied Catalysis B : Environmental*, 90:157–161, 2009.
- [61] K. Hassouni, F. Massines, and J.-M. Pouvesle. Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques. In *Plasmas Froids: Génération, caractérisation et technologies*, pages 49–108. Publications de l'Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2004.

- [62] T. Hastie, R. Tibshirani, and J. Friedman. *The Elements of Statistical Learning*. Springer, New York, 2001.
- [63] C. Hirsch. *Numerical computation of internal and external flows - Volume 1*. Elsevier, 2 ed. edition, 2007.
- [64] M. Holub, R. Brandenburg, H. Grosch, S. Weinmann, and B. Hansel. Plasma Supported Odour Removal from Waste Air in Water Treatment Plants : An Industrial Case Study. *Aerosol and Air Quality Research*, 14:697–707, 2014.
- [65] J. Hu, N. Jiang, J. Li, K. Shang, N. Lu, and Y. Wu. Degradation of benzene by bipolar pulsed series surface/packed-bed discharge reactor over MnO_2 - TiO_2 /zeolite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 293:216–224, 2016.
- [66] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 6 ed. edition, 2007.
- [67] Infuser. Clean air solutions for industries. <https://infuser.eu/climatic/>. Consulté le : 06/06/2018.
- [68] J. Jarrige. *Etude expérimentale des décharges électriques Impulsionnelles nanoseconde à pression atmosphérique. Application au traitement des effluents gazeux et à la décontamination de surface*. Phd thesis, Université de Rouen, 2008.
- [69] J. Jarrige and P. Vervisch. Decomposition of gaseous sulfide compounds in air by pulsed corona discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(3):241–255, 2007.
- [70] H. Jasak. *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. PhD Thesis, Imperial College, 1996.
- [71] H. Jiang, T. Shao, C. Zhang, W. Li, P. Yan, and X. Che. Experimental Study of Q-V Lissajous Figures in Nanosecond-Pulse Surface Discharges. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20(4):1101–1111, 2013.
- [72] H. Jiang, T. Shao, C. Zhang, P. Yan, Z. Niu, and Y. Zhou. Effect of Grounded Electrode's Width on Electrical Characteristics of Nanosecond-pulse Surface DBD. In *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pages 1030–1033, 2013.
- [73] N. Jiang, L. Guo, K. Shang, N. Lu, J. Li, and Y. Wu. Discharge and optical characterizations of nanosecond pulse sliding dielectric barrier discharge plasma for volatile organic compound degradation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(155206):1–10, 2017.
- [74] N. Jiang, J. Hu, J. Li, K. Shang, N. Lu, and Y. Wu. Plasma-catalytic degradation of benzene over Ag-Ce bimetallic oxide catalysts using hybrid surface/packed-bed discharge plasmas. *Applied Catalysis B : Environmental*, 184:355–363, 2016.
- [75] N. Jiang, J. Li, K. Shang, N. Lu, and Y. Wu. Enhanced Degradation of Benzene in Surface/Packed-Bed Hybrid Discharge System: Optimization of the Reactor Structure and Electrical Parameters. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(4):657–664, 2016.
- [76] N. Jidenko, E. Bourgeois, and J.-P. Borra. Temperature profiles in filamentary dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(295203):1–9, 2010.
- [77] Q. Jin, B. Jiang, J. Han, and S. Yao. Hexane decomposition without particle emission using a novel dielectric barrier discharge reactor filled with porous dielectric balls. *Chemical Engineering Journal*, 286:300–310, 2016.

- [78] J.-O. Jo, S. B. Lee, D. L. Jang, and Y. S. Mok. Plasma-Catalytic Ceramic Membrane Reactor for Volatile Organic Compound Control. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 41(10):3021–3029, 2013.
- [79] I. Jögi, E. Levoll, and J. Raud. Plasma oxidation of NO in O₂:N₂ mixtures: The importance of back-reaction. *Chemical Engineering Journal*, 301(2):149–157, 2016.
- [80] M. S. Johnson, E. J. K. Nilsson, E. A. Svensson, and S. Langer. Gas-Phase Advanced Oxidation for Effective, Efficient in Situ Control of Pollution. *Environmental Science and Technology*, 48(15):8768–8776, 2014.
- [81] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, et al. SciPy: Open source scientific tools for Python. <http://www.scipy.org/>, 2001–. Consulté le : 12/07/2018.
- [82] M. S. Kamal, S. A. Razzak, and M. M. Hossain. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. *Atmospheric Environment*, 140:117–134, 2016.
- [83] O. Karatum and M. A. Deshusses. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, 294:308–315, 2016.
- [84] J. Karuppiah, L. Sivachandiran, R. Karvembu, and C. Subrahmanyam. Catalytic nonthermal plasma reactor for the abatement of low concentrations of isopropanol. *Chemical Engineering Journal*, 165(1):194–199, 2010.
- [85] H.-H. Kim, Y.-H. Lee, A. Ogata, and S. Futamura. Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition. *Catalysis Communications*, 4:347–351, 2003.
- [86] H.-H. Kim, A. Ogata, S. Futamura, and A. Tio. Effect of Different Catalysts on the Decomposition of VOCs Using Flow-Type Plasma-Driven Catalysis. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 34(3):984–995, 2006.
- [87] H.-H. Kim, Y. Teramoto, N. Negishi, and A. Ogata. A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review. *Catalysis Today*, 256:13–22, 2015.
- [88] O. Koeta. *Élimination de polluants par plasmas froids et association à la catalyse : Acétaldéhyde et Phénol*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2015.
- [89] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary, and F. Jorand. Decomposition of acetaldehyde in atmospheric pressure filamentary nitrogen plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32(5):991–1023, 2012.
- [90] U. Kogelschatz. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1–46, 2003.
- [91] U. Kogelschatz. Ozone and beyond: the marvelous development of dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(51001), 2017.
- [92] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli. Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. *Journal de Physique IV*, 7(C4):C4–47–C4–66, 1997.
- [93] E. Koller. *Traitement des Pollutions Industrielles*. Dunod, 2 ed. edition, 2009.
- [94] R. Koppmann. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2007.
- [95] M. Kotsonis. Diagnostics for characterisation of plasma actuators. *Measurement Science and Technology*, 26(092001):1–30, 2015.
- [96] J. Kriegseis. *Performance Characterization and Quantification of Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators*. Thèse de doctorat, Technischen Universität Darmstadt, 2011.

- [97] J. Kriegseis, B. Möller, S. Grundmann, and C. Tropea. Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators. *Journal of Electrostatics*, 69(4):302–312, 2011.
- [98] J. H. Kroll and J. H. Seinfeld. Chemistry of secondary organic aerosol : Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42:3593–3624, 2008.
- [99] M. Lazaridis. *First Principles of Meteorology and Air Pollution*. Environmental Pollution. Springer Netherlands, 2011.
- [100] S. Liu and M. Neiger. Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(11):1632–1638, 2001.
- [101] Y. N. Liu, L. Braci, S. Cavadias, and S. Ognier. Post-discharge treatment of air effluents polluted by butyl-mercaptan: the role of nitrate radical. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(095202):1–8, 2011.
- [102] E. H. Lock, A. V. Saveliev, and L. A. Kennedy. Methanol and Dimethyl Sulfide Removal by Pulsed Corona Part I: Experiment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26(6):527–542, 2006.
- [103] B. Loeb. The Problem of the Mechanism of Static Spark Discharge. *Reviews of Modern Physics*, 8, 1936.
- [104] S. Lovascio, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, and S. Pasquiers. Experimental Study and Kinetic Modeling for Ethanol Treatment by Air Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(2):279–301, 2015.
- [105] L. Magne, S. Pasquiers, K. Gadonna, P. Jeanney, N. Blin-Simiand, F. Jorand, and C. Postel. OH kinetic in high-pressure plasmas of atmospheric gases containing C₂H₆ studied by absolute measurement of the radical density in a pulsed homogeneous discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(165203):1–17, 2009.
- [106] M. Magureanu, N. B. Mandache, and V. I. Parvulescu. Chlorinated organic compounds decomposition in a dielectric barrier discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(6):679–690, 2007.
- [107] P. Malte and D. Pratt. The role of energy-releasing kinetics in NO_x formation: Fuel-lean, jet-stirred co-air combustion. *Combustion Science and Technology*, 9(5-6):221–231, 1974.
- [108] T. C. Manley. The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. *Journal of The Electrochemical Society*, 84(1):83–96, 1943.
- [109] L. Mao, Z. Chen, X. Wu, X. Tang, S. Yao, X. Zhang, B. Jiang, J. Han, Z. Wu, H. Lu, and T. Nozaki. Plasma-catalyst hybrid reactor with CeO₂/γ-Al₂O₃ for benzene decomposition with synergetic effect and nano particle by-product reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 347:150–159, 2018.
- [110] J. M. Meek. A Theory of Spark Discharge. *Physical Review*, 57(1940), 1940.
- [111] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, and H.-E. Wagner. *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. CRC Press, nov 2012.
- [112] N. Mericam-Bourdet. *Recherche d’optimisation énergétique d’un réacteur plasma froid de traitement d’effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique*. Thèse de doctorat, Supélec, 2012.
- [113] N. Mericam-Bourdet, M. Kirkpatrick, D. Frochot, E. Odic, and F. Tuvache. Eco-efficient electrical and innovative technology development for indoor air and gas exhaust treatment in industry. *ECEE 2011 Summer Study*, pages 715–723, 2011.

- [114] C. Meusinger, A. B. Bluhme, J. L. Ingemar, A. Feilberg, S. Christiansen, C. Andersen, and M. S. Johnson. Treatment of reduced sulphur compounds and SO₂ by Gas Phase Advanced Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 307:427–434, 2017.
- [115] M. Meziane, O. Eichwald, J. P. Sarrette, O. Ducasse, M. Yousfi, and F. Marchal. Electro-hydrodynamics and kinetic modelling of polluted air flow activated by multi-tip-to-plane corona discharge. *Journal of Applied Physics*, 113(153302):1–9, 2013.
- [116] A. Mizuno. Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 49:A1–A15, 2007.
- [117] Y. S. Mok and I.-S. Nam. Modeling of pulsed corona discharge process for the removal of nitric oxide and sulfur dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 85(1):87–97, 2002.
- [118] Molecular Products Limited. Technical Data Sheet - Moleculite - Version 7. <http://www.molecularproducts.com/wp-content/uploads/2017/01/Moleculite-TDS-v7.pdf>, 2017. Consulté le : 20/08/2018.
- [119] E. Moreau. Airflow control by non-thermal plasma actuators. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(3):605–636, 2007.
- [120] E. Moreau, A. Debien, N. Bénard, T. Jukes, R. Whalley, K. Choi, A. Berendt, J. Podli, and J. Mizeraczyk. Surface Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators. *ERCOFTAC Bulletin*, 94:5–10, 2013.
- [121] R. Munoz, E. C. Sivret, G. Parcsi, R. Lebrero, X. Wang, I. H. M. Suffet, and R. M. Stuetz. Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Research*, 44:5129–5149, 2010.
- [122] NASA. NASA Ozone Watch: Ozone Facts. <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/SH.html>, 2016. Consulté le 31/01/2018.
- [123] S. Nemschokmichal, R. Tschiersch, H. Höft, R. Wild, M. Bogaczyk, M. M. Becker, D. Loffhagen, L. Stollenwerk, M. Kettlitz, R. Brandenburg, and J. Meichsner. Impact of volume and surface processes on the pre-ionization of dielectric barrier discharges: advanced diagnostics and fluid modeling. *The European Physical Journal D*, 72(5):89, May 2018.
- [124] E. C. Neyts. Plasma-Surface Interactions in Plasma Catalysis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(1):185–212, 2016.
- [125] D. B. Nguyen and W. G. Lee. Effects of self-heating in a dielectric barrier discharge reactor on CHF₃ decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 294:58–64, 2016.
- [126] H. Nizard, P. Jeanney, S. Bentaleb, B. Drazenovic, P. Tardiveau, and S. Pasquiers. Point-to-Plane Discharge on an Anisotropic Ceramic-Matrix Composite Layer at Atmospheric Pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39(11):2188–2189, 2011.
- [127] C. Norsic, J.-M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, and E. Fourré. Non thermal plasma assisted catalysis of methanol oxidation on Mn, Ce and Cu oxides supported on γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 304:563–572, 2016.
- [128] A. Ogasawara, J. Han, K. Fukunaga, J. Wang, D. Wang, T. Namihiro, M. Sasaki, H. Akiyama, and P. Zhang. Decomposition of Toluene Using Nanosecond-Pulsed-Discharge Plasma Assisted with Catalysts. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 43(10):3461–3469, 2015.
- [129] A. Ogata, K. Saito, H. H. Kim, M. Sugasawa, H. Aritani, and H. Einaga. Performance of an ozone decomposition catalyst in hybrid plasma reactors for volatile organic compound removal. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30(1):33–42, 2010.

- [130] K. Okazaki and T. Nozaki. Ultrashort pulsed barrier discharges and applications. *Pure and Applied Chemistry*, 74(3):447–452, 2002.
- [131] R. Ono and T. Oda. Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(1):176–182, 2007.
- [132] K. L. Pan, D. L. Chen, G. T. Pan, S. Chong, and M. B. Chang. Removal of phenol from gas streams via combined plasma catalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52:108–120, 2017.
- [133] S. Pancheshnyi, S. Biagi, M. C. Bordage, G. J. M. Hagelaar, W. L. Morgan, A. V. Phelps, and L. C. Pitchford. The LXCat project: Electron scattering cross sections and swarm parameters for low temperature plasma modeling. *Chemical Physics*, 398(1):148–153, 2012.
- [134] S. Pasquiers, W. Faider, N. Blin-Simiand, L. Magne, P. Jeanney, and F. Jorand. Role of Nitrogen Metastable States in Non-Thermal Plasma Conversion of Volatile Organic Compounds. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 6(2):149–155, 2012.
- [135] J. Perktold, S. Seabold, and J. Taylor. About Statsmodels. <http://www.statsmodels.org/dev/about.html>. Consulté le : 16/05/2018.
- [136] G. Petitpas, J. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-aguilar, R. Metkemeijer, and L. Fulcheri. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:2848–2867, 2007.
- [137] R. Peyrous, P. Pignolet, and B. Held. Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22:1658–1667, 1989.
- [138] U. Platt and J. Stutz. Atmospheric Chemistry. In *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*, Physics of Earth and Space Environments, chapter 2, pages 5–77. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [139] T. Poinso and D. Veynante. *Theoretical and Numerical Combustion*. Edwards, 3 ed. edition, 2012.
- [140] N. A. Popov. Fast gas heating in a nitrogen-oxygen discharge plasma : I. Kinetic mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(285201):16, 2011.
- [141] M. Prantsidou and J. C. Whitehead. The Chemistry of Gaseous Dodecane Degradation in a BaTiO₃ Packed-Bed Plasma Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35:159–172, 2015.
- [142] H. Qi, Y. Liu, Z. Fan, and C.-S. Ren. Effects of Airflows on Nanosecond Pulsed Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 43(10):3662–3667, 2015.
- [143] RAE Systems. *The PID Handbook*. 3 ed. edition, 2013.
- [144] M. Ragazzi, P. Tosi, E. Cristina, V. Torretta, and M. Schiavon. Effluents from MBT plants : Plasma techniques for the treatment of VOCs. *Waste Management*, 34(11):2400–2406, 2014.
- [145] A. Rohatgi. WebPlotDigitizer. <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. Consulté le : 29/06/2018.
- [146] L. A. Rosocha and R. A. Korzekwa. Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier and Pulsed-Corona Electrical Discharges. In E. M. Van Veldhuizen, editor, *Electrical discharges for environmental purposes*, pages 245–278. Nova Science Publishers, 1999.

- [147] J. J. Ruan, W. Li, Y. Shi, Y. Nie, X. Wang, and T. E. Tan. Decomposition of simulated odors in municipal wastewater treatment plants by a wire-plate pulse corona reactor. *Chemosphere*, 59(3):327–333, 2005.
- [148] H. Sadat, N. Dubus, V. Le Dez, J. Tatibouët, and J. Barrault. A simple model for transient temperature rise and fall in a dielectric barrier discharge reactor after ignition and shut down. *Journal of Electrostatics*, 68(1):27–30, 2010.
- [149] H. Sadat, N. Dubus, L. Pinard, J. M. Tatibouët, and J. Barrault. Conduction heat transfer in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor. *Applied Thermal Engineering*, 29(5-6):1259–1263, 2009.
- [150] H. Sadat, N. Dubus, and J. M. Tatibouët. Temperature runaway in a pulsed dielectric barrier discharge reactor. *Applied Thermal Engineering*, 37:324–328, 2012.
- [151] W. A. Saoud, A. A. Assadi, M. Guiza, A. Bouzaza, W. Aboussaoud, A. Ouederni, I. Soutrel, D. Wolbert, and S. Rtimi. Study of synergetic effect, catalytic poisoning and regeneration using dielectric barrier discharge and photocatalysis in a continuous reactor: Abatement of pollutants in air mixture system. *Applied Catalysis B : Environmental*, 213:53–61, 2017.
- [152] J.-P. Sawerysyn. Chimie multiphasique du formaldéhyde dans la troposphère. *Air Pur*, 74:22–28, 2008.
- [153] M. Schiavon, M. Scapinello, P. Tosi, M. Ragazzi, V. Torretta, and E. Cristina. Potential of non-thermal plasmas for helping the biodegradation of volatile organic compounds (VOCs) released by waste management plants. *Journal of Cleaner Production*, 104:211–219, 2015.
- [154] M. Schiavon, M. Schiorlin, V. Torretta, R. Brandenburg, and M. Ragazzi. Non-thermal plasma assisting the bio-filtration of volatile organic compounds. *Journal of Cleaner Production*, 148:498–508, 2017.
- [155] M. Schiorlin, E. Marotta, M. Rea, and C. Paradisi. Comparison of toluene removal in air at atmospheric conditions by different corona discharges. *Environmental Science and Technology*, 43(24):9386–9392, 2009.
- [156] M. Schmidt, M. Schiorlin, and R. Brandenburg. Studies on the electrical behaviour and removal of toluene with a dielectric barrier discharge. *Open Chemistry*, 13(1):477–483, 2015.
- [157] T. Shao, H. Jiang, C. Zhang, P. Yan, and M. I. Lomaev. Time behaviour of discharge current in case of nanosecond-pulse surface dielectric barrier discharge. *EPL (Europhysics Letters)*, 101(45002), 2013.
- [158] T. Shao, C. Zhang, Y. Yu, Z. Fang, and P. Yan. Temporal evolution of nanosecond-pulse dielectric barrier discharges in open air. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(5):55005, 2012.
- [159] M. Shrivastava, C. D. Cappa, J. Fan, A. H. Goldstein, A. B. Guenther, J. L. Jimenez, C. Kuang, A. Laskin, S. T. Martin, N. L. Ng, T. Petaja, J. R. Pierce, P. J. Rasch, P. Roldin, J. H. Seinfeld, J. Shilling, J. N. Smith, J. A. Thornton, R. Volkamer, J. Wang, D. R. Worsnop, R. A. Zaveri, A. Zelenyuk, and Q. Zhang. Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics*, 55:509–559, 2017.
- [160] L. Sivachandiran, J. Karuppiah, and C. Subrahmanyam. DBD plasma reactor for oxidative decomposition of chlorobenzene. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10:1–13, 2012.

- [161] R. Snoeckx and A. Bogaerts. Plasma technology - a novel solution for CO₂ conversion? *Chemical Society Reviews*, 46(19):5805–5863, 2017.
- [162] M. Sobacchi, a.V. Saveliev, A. Fridman, A. Gutsol, and L. Kennedy. Experimental assessment of pulsed corona discharge for treatment of VOC emissions. *Plasma chemistry and plasma processing*, 23(2):347–370, 2003.
- [163] B. Sportisse. *Fundamentals in Air Pollution: From Process to Modelling*. Springer, 2010.
- [164] A. Y. Starikovskii, A. A. Nikipelov, M. M. Nudnova, and D. V. Roupasov. SDBD plasma actuator with nanosecond pulse-periodic discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 18:034015, 2009.
- [165] R. Storn and K. Price. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. *Journal of Global Optimization*, 11:341–359, 1997.
- [166] C. Subrahmanyam, M. Magureanu, A. Renken, and L. Kiwi-minsker. Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma - Part 1. A novel dielectric barrier discharge reactor containing catalytic electrode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65:150–156, 2006.
- [167] C. Subrahmanyam and A. Renken. Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma - Part II. Optimized catalytic electrode and operating conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65:157–162, 2006.
- [168] S. Sultana, A. M. Vandenbroucke, C. Leys, N. D. Geyter, and R. Morent. Abatement of VOCs with Alternate Adsorption and Plasma-Assisted Regeneration: A Review. *Catalysts*, 5:718–746, 2015.
- [169] K. Takaki, J. Nishimura, and S. Koide. Decomposition of Ethylene Using Dual-Polarities Pulsed Dielectric Barrier Discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 43(10):3476–3482, 2015.
- [170] K. Takashima, Y. Zuzeeck, W. R. Lempert, and I. V. Adamovich. Characterization of a surface dielectric barrier discharge plasma sustained by repetitive nanosecond pulses. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(5):055009, 2011.
- [171] F. Thevenet. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment : a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(224011):1–14, 2014.
- [172] J. Townsend. The Conductivity Produced in Gases by the Motion of Negatively-charged Ions. *Nature*, 62:340–341, 1900.
- [173] G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, M. D. Hurley, M. Goto, and M. Kawasaki. Mechanism of the reaction of OH radicals with acetone and acetaldehyde at 251 and 296 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(2):2189–2193, 2002.
- [174] T. Unfer and J.-P. Boeuf. Modelling of a nanosecond surface discharge actuator. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42:194017, 2009.
- [175] Union Européenne. Directive 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles, 2010.
- [176] UNIQAIR. Home. <https://www.uniqair.com/>. Consulté le : 18/04/2018.
- [177] UNIQAIR. PLASMA-INJECTOR™ Sustainable odor control. <https://www.uniqair.com/wp-content/uploads/2018/04/180316-Brochure-Uniqair-Plasma-Injector-cold-plasma-odor-control.pdf>. Consulté le : 18/04/2018.

- [178] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, and H. Van Langenhove. Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere*, 68:1821–1829, 2007.
- [179] A. M. Vandenbroucke, M. Mora, C. Jiménez-sanchidrián, F. J. Romero-salguero, N. De Geyter, C. Leys, and R. Morent. TCE abatement with a plasma-catalytic combined system using MnO_2 as catalyst. *Applied Catalysis B, Environmental*, 156-157:94–100, 2014.
- [180] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, and C. Leys. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of Hazardous Materials*, 195:30–54, 2011.
- [181] J. Villermaux. Deformation of Chromatographic Peaks Under the Influence of Mass Transfer Phenomena m. *Journal of Chromatographic Science*, 12:822–831, 1974.
- [182] J. Villermaux. Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography. *Journal of Chromatography*, 406:11–26, 1987.
- [183] J. Villermaux. *Génie de la Réaction Chimique*. TEC & DOC, 2 ed. edition, 1993.
- [184] B. Wang, C. Chi, M. Xu, C. Wang, and D. Meng. Plasma-catalytic removal of toluene over $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ catalysts in an atmosphere dielectric barrier discharge. *Chemical Engineering Journal*, 322:679–692, 2017.
- [185] Z. S. Wei, H. Q. Li, J. C. He, Q. H. Ye, Q. R. Huang, and Y. W. Luo. Removal of dimethyl sulfide by the combination of non-thermal plasma and biological process. *Bioresource Technology*, 146:451–456, 2013.
- [186] H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, and C. Fureby. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computer in Physics*, 12:620–631, 1998.
- [187] J. C. Whitehead. Plasma-catalysis : the known knowns , the known unknowns and the unknown unknowns. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(243001):1–24, 2016.
- [188] J. M. Williamson, D. D. Trump, P. Bletzinger, and B. N. Ganguly. Comparison of high-voltage ac and pulsed operation of a surface dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:4400–4406, 2006.
- [189] J. Wu, Y. Huang, Q. Xia, and Z. Li. Decomposition of Toluene in a Plasma Catalysis System with NiO , MnO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , and CuO Catalysts. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33:1073–1082, 2013.
- [190] Z. Wu, J. Wang, J. Han, S. Yao, S. Xu, and P. Martin. Naphthalene Decomposition by Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45(1):154–161, 2017.
- [191] Z. Wu, Z. Zhu, X. Hao, W. Zhou, J. Han, X. Tang, S. Yao, and X. Zhang. Enhanced oxidation of naphthalene using plasma activation of TiO_2 /diatomite catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 347:48–57, 2018.
- [192] N. Xu, W. Fu, C. He, and L. Cao. Benzene Removal Using Non-thermal Plasma with CuO/AC Catalyst: Reaction Condition Optimization and Decomposition Mechanism. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, pages 1387–1402, 2014.
- [193] X. Xu, J. Wu, W. Xu, M. He, M. Fu, and L. Chen. High-efficiency non-thermal plasma-catalysis of cobalt incorporated mesoporous MCM-41 for toluene removal. *Catalysis Today*, 281:527–533, 2017.

- [194] K. Yan, E. J. M. Van Heesch, A. J. M. Pemen, and P. A. H. J. Huijbrechts. From chemical kinetics to streamer corona reactor and voltage pulse generator. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(1):107–137, 2001.
- [195] S. Yao, S. Weng, Q. Jin, H. Lu, Z. Wu, X. Zhang, and J. Han. Mechanism of Decane Decomposition in a Pulsed Dielectric Barrier Discharge Reactor. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 44(11):2660–2666, 2016.
- [196] Z. Ye, J.-M. Giraudon, N. De Geyter, R. Morent, and J.-F. Lamonier. The Design of MnO_x Based Catalyst in Post-Plasma Catalysis Configuration for Toluene Abatement. *Catalysts*, 8(91):1–32, 2018.
- [197] M. Zadeh. *Étude d’une pompe active EHD basée sur la mise en œuvre de décharges de surface pour le traitement des effluents gazeux d’origine industrielle*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [198] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, and Y. Li. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials : A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338:102–123, 2017.
- [199] Z. Zhang, Z. Jiang, and W. Shangguan. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application : A state-of-the-art review. *Catalysis Today*, 264:270–278, 2016.
- [200] Z.-J. Zhao, Y. D. Cui, J.-M. Li, J.-G. Zheng, and B. C. Khoo. On the boundary flow using pulsed nanosecond DBD plasma actuators. *Modern Physics letter*, 32(1840035):1–5, 2018.
- [201] C. Zheng, X. Zhu, X. Gao, L. Liu, Q. Chang, and Z. Luo. Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):2761–2768, 2014.
- [202] C. Zhu, Y. Liu, J. Lu, Z. Yang, Y. Li, and T. Chen. Decomposition of Ethanethiol Using Dielectric Barrier Discharge Combined with 185 nm UV-Light Technique. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35(2):355–364, 2015.
- [203] X. Zhu, X. Gao, X. Yu, C. Zheng, and X. Tu. Catalyst screening for acetone removal in a single-stage plasma-catalysis system. *Catalysis Today*, 256:108–114, 2015.
- [204] X. Zhu, X. Gao, C. Zheng, Z. Wang, M. Ni, and X. Tu. Plasma-catalytic removal of a low concentration of acetone in humid conditions. *RSC Advances*, 4:37796–37805, 2014.
- [205] X. Zhu, S. Zhang, Y. Yang, C. Zheng, J. Zhou, and X. Gao. Enhanced performance for plasma-catalytic oxidation of ethyl acetate over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3+\delta}$ catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, 213:97–105, 2017.
- [206] Y. Zhu, Y. Wu, W. Cui, Y. Li, and M. Jia. Modelling of plasma aerodynamic actuation driven by nanosecond SDBD. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(355205):16, 2013.

Annexe A

Traitement des données des essais en laboratoire

Dans ce qui suit, nous décrirons et analyserons les méthodes utilisées pour le traitement des principales mesures réalisées lors des essais en collaboration avec l'équipe DIREBIO du LPGP :

- les mesures d'énergie dissipée dans la décharge, à partir des signaux de courant et tension ;
- les concentrations d'éthanol et acétaldéhyde, avec le GC-FID ;
- les mesures d'ozone et dioxyde de carbone, avec les analyseurs de gaz ;

Nous décrirons aussi le calcul de l'énergie spécifique, un important paramètre pour le traitement de COV par plasma non-thermique et pour les procédés plasma en général.

A.1 Les mesures d'énergie dissipée

Pour évaluer la performance du traitement par les DBD, il est fondamental de connaître l'énergie dissipée dans la décharge. Pour les décharges à barrière diélectrique alimentées par des impulsions nanoseconde, le calcul de l'énergie dissipée par chaque impulsion se fait par l'intégration temporelle du produit entre les signaux de courant et tension [95] :

$$E_p = \int_0^{\tau_p} I(t)V(t)dt \quad (\text{A.1})$$

où $\tau_p = 1/f$ est la période de répétition des impulsions. Des exemples de signaux de courant et tension pour chaque configuration sont montrés dans la figure A.1.

L'intégration du produit des signaux de courant et tension (équation A.1), appelée ici méthode I, donne cependant des valeurs négatives pour l'énergie par impulsion dans certains cas, notamment ceux où le courant est faible (par exemple dans les cas S1a ou S1b). Or, une énergie dissipée par impulsion négative est impossible car le plasma ne peut pas générer de l'énergie. Nous pouvons suspecter que ces énergies négatives sont causées par des erreurs de mesure du signal de courant. Cette erreur s'accumule avec l'intégration du produit $I(t)V(t)$ dans le temps. La figure A.2 montre les signaux de tension $V(t)$, courant $I(t)$, puissance $P(t) = V(t)I(t)$ et énergie $E(t)$ pour des cas où l'énergie à la fin de

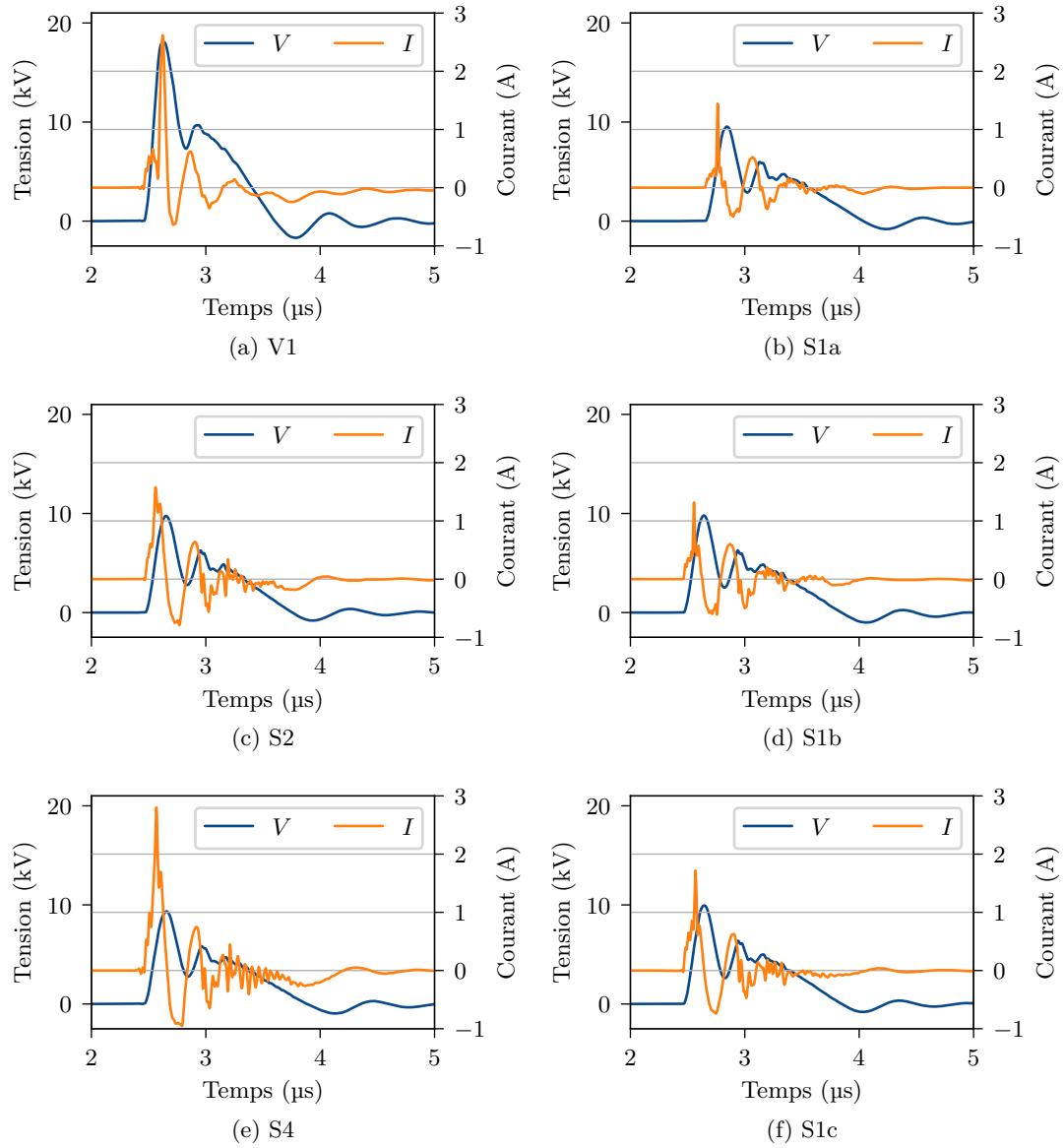


FIGURE A.1 – Exemples de signaux de courant et tension pour les différentes configurations.

l'impulsion est négative, avec et sans décharge. L'énergie est donnée par :

$$E(t) = \int_0^t I(t)V(t)dt \quad (\text{A.2})$$

Dans les deux cas, l'énergie dissipée à la fin de l'impulsion est négative.

Pour contourner ce problème, une autre méthode a été développée (méthode II). Elle consiste à séparer le courant en deux composantes : une composante de base, présente même en absence de décharge, et une composante due à la décharge. Cette composante de base est en général associée à un courant de déplacement capacitif [4, 73, 113, 158]. Seulement, le courant mesuré en absence de décharge ne correspond pas forcément à un courant de déplacement. La figure A.3 montre la comparaison entre le courant de déplacement I_d calculé pour une capacité de 5,4 pF avec l'équation A.3 et le courant mesuré I en absence de décharge pour la configuration S1b. La tendance est la même pour toutes les configurations, quoique plus importante lorsque la capacité électrique du réacteur est plus faible. Les deux courbes ne se superposent pas, indiquant la présence d'autres composantes que le courant de déplacement dans le courant mesuré.

$$I_d = C \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.3})$$

La question qui se pose est donc : comment déterminer la composante de base du courant, notée I_b afin de le séparer de la composante de la décharge ? L'approche utilisée consiste à identifier la fonction de transfert entre le courant de base I_b et le signal de tension. Nous supposons que le circuit correspond à un système avec fonction de transfert :

$$H(s) = \frac{I_b(s)}{V(s)} = \frac{a_3 s^3 + a_2 s^2 + a_1 s + a_0}{s^3 + b_2 s^2 + b_1 s + b_0} \quad (\text{A.4})$$

Nous utilisons la méthode des moindres carrés associée à un algorithme d'optimization globale de type génétique proposée dans [165] et implémenté¹ dans la bibliothèque SciPy [81] pour Python. La fonction coût à être minimisée est donnée par :

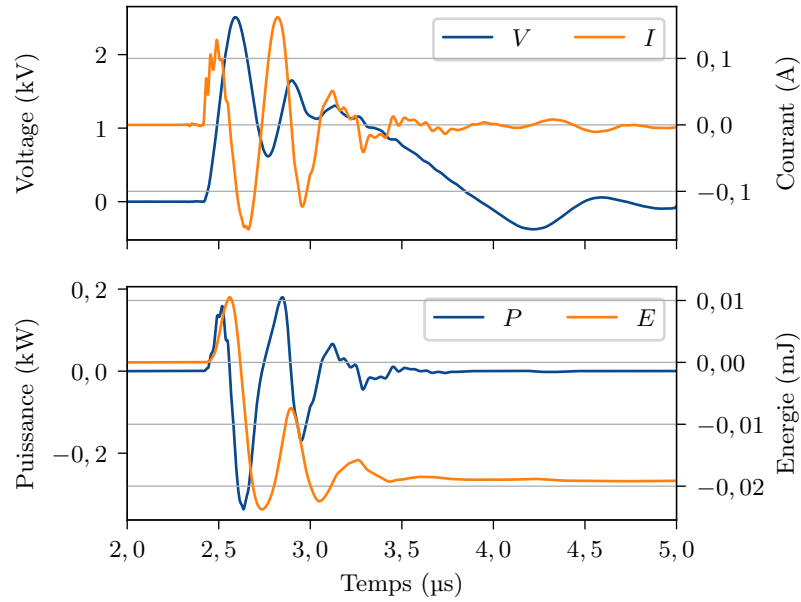
$$F(\mathbf{p}) = \int_{t_0}^{t_f} [I(t) - I_b(t, \mathbf{p})]^2 dt \quad (\text{A.5})$$

t_0 et t_f sont les limites de l'intervalle pour lequel le courant I a été mesuré. $\mathbf{p}$ est le vecteur de paramètres donné par : Le courant de base $I_b(t, \mathbf{p})$ est obtenu par intégration numérique du système linéaire défini par la fonction de transfert $H(s)$. L'intégrale de l'équation A.5 est obtenue numériquement par la méthode des trapèzes.

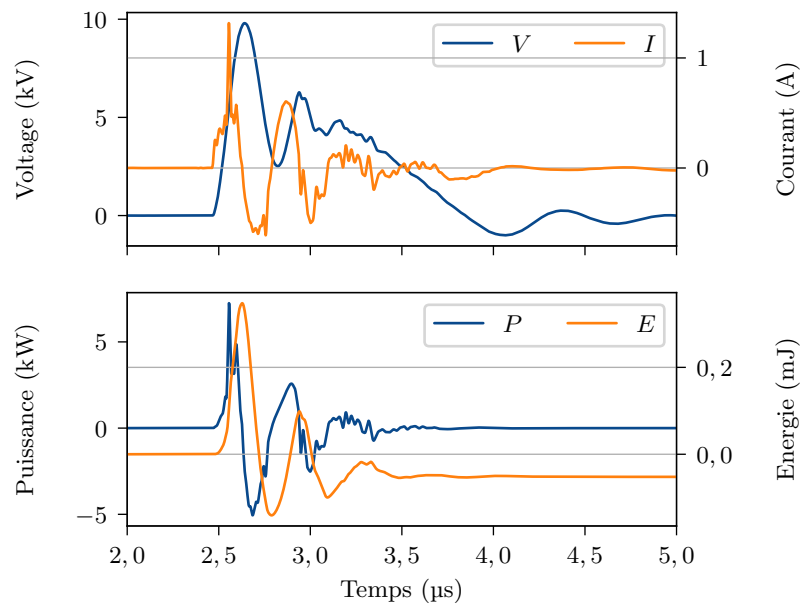
Les paramètres estimés sont donnés dans le tableau A.1.

La figure A.4 montre la comparaison entre le courant calculé par la méthode II, I_b et le courant mesuré I en absence de décharge. Pour toutes les configurations, les paramètres estimés donnés dans le tableau A.1 permettent d'obtenir avec fidélité le signal de courant mesuré I à partir du signal de tension mesuré. La figure A.5 montre la comparaison entre le courant calculé par la méthode II, I_b et le courant mesuré I lors de la décharge. On peut voir que le courant mesuré est effectivement composé d'un courant I_b auquel s'ajoutent des pics de courant associés à la décharge. Ce courant associé à la décharge I_p est donné par la différence entre le courant mesuré I et le courant calculé I_b . Des exemples de courants

1. Par la fonction `scipy.optimize.differential_evolution`



(a) S1b - sans décharge



(b) S1b - avec décharge

FIGURE A.2 – Signaux de tension V , courant I , puissance $P = VI$ et énergie E pour des cas où l'énergie à la fin de l'impulsion est négative.

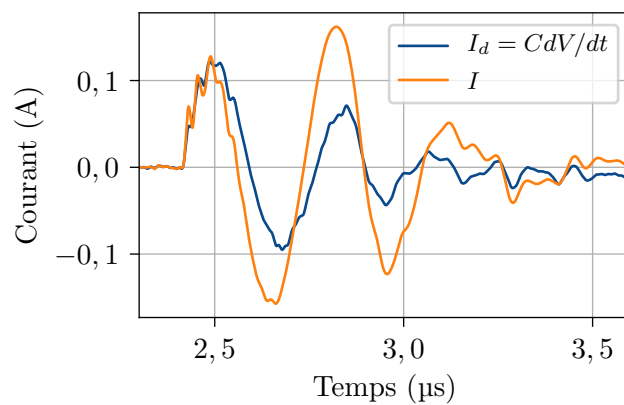


FIGURE A.3 – Comparaison entre courant mesuré I et courant de déplacement I_d calculé pour $C = 5,4$ pF, configuration S1b.

Tableau A.1 – Paramètres de la fonction de transfert du circuit pour chaque configuration.

Config.	$\log a_3$	$\log a_2$	$\log a_1$	$\log a_0$	$\log b_2$	$\log b_1$	$\log b_0$
V1	-20,35	-13,23	-9,72	-0,69	-8,86	-1,99	5,58
S1a	-20,27	-13,43	-20,41	-1,68	-8,95	-2,13	5,46
S1b	-20,05	-12,93	-6,05	-2,30	-8,77	-1,87	5,68
S1c	-20,09	-12,99	-5,88	-1,13	-8,95	-2,02	5,50
S2	-19,90	-12,91	-5,53	-2,83	-8,85	-2,01	5,61
S4	-19,64	-12,69	-5,31	-2,19	-8,72	-1,88	5,73

I_p pour chaque configuration sont montrés dans la figure A.6. Ces courants sont composés d'un pic principal positif, suivi par un pic négatif. Un pic négatif plus faible apparaît un peu avant $4\mu\text{s}$ pour les configurations de surface. Curieusement, ils correspondent à l'inversion de polarité de l'impulsion de tension. Par ailleurs, dans les configurations de surface le principal pic positif est en fait composé de deux pics de tailles relatives variables, contrairement à la configuration de volume, où le pic positif est unique. Ce double pic pour les décharges de surface a déjà été observé par [71,157] et, selon ces auteurs, il serait associé à une propagation de la décharge par étapes.

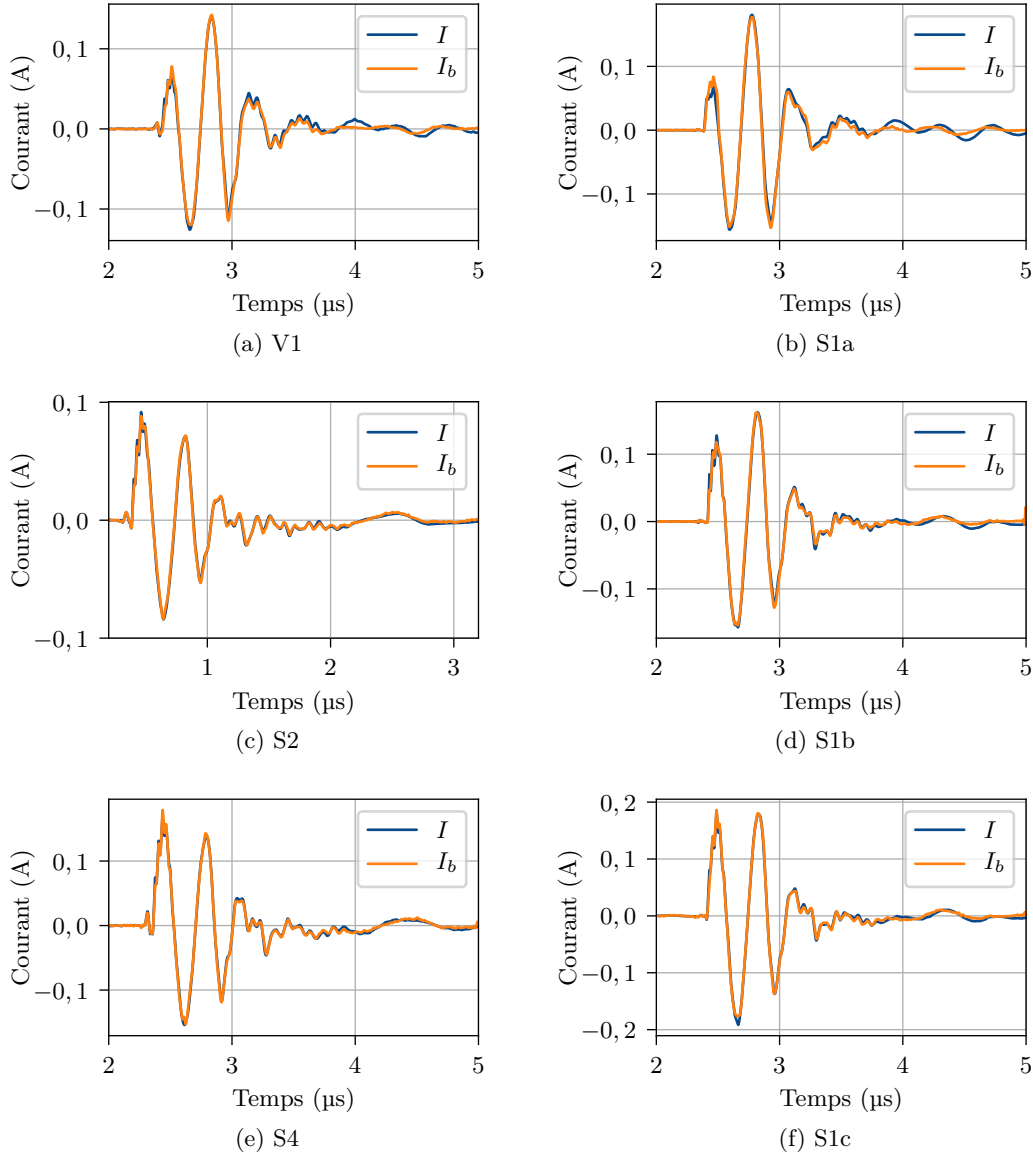


FIGURE A.4 – Exemples de comparaison entre le courant de base calculé I_b et le courant mesuré I en absence de décharge pour différentes configurations.

Ayant obtenu le courant de décharge I_p , l'énergie par impulsion est calculée par l'intégrale :

$$E_p = \int_0^{\tau_p} I_p(t)V(t)dt \quad (\text{A.6})$$

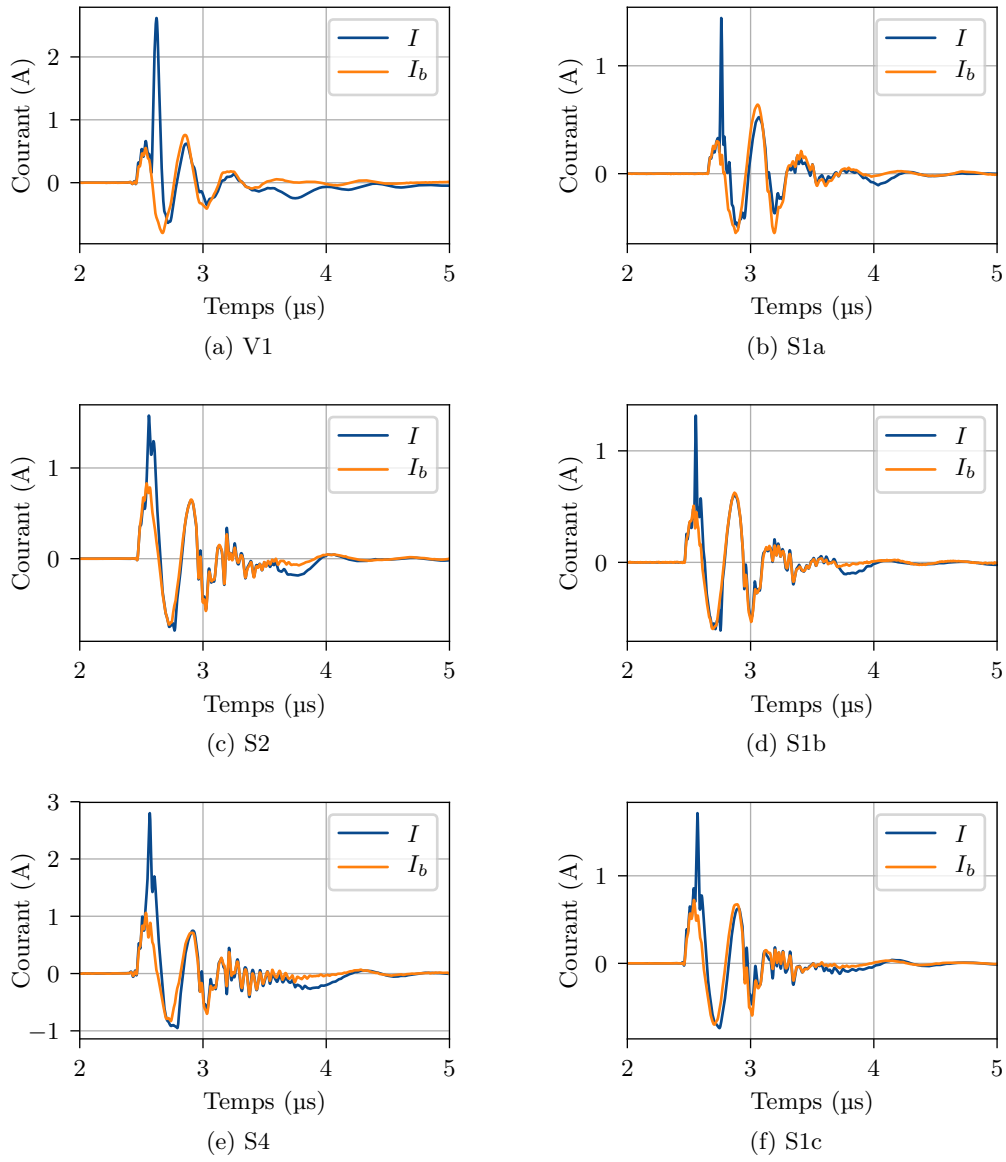


FIGURE A.5 – Exemples de comparaison entre le courant de base calculé I_b et le courant mesuré I avec décharge pour différentes configurations.

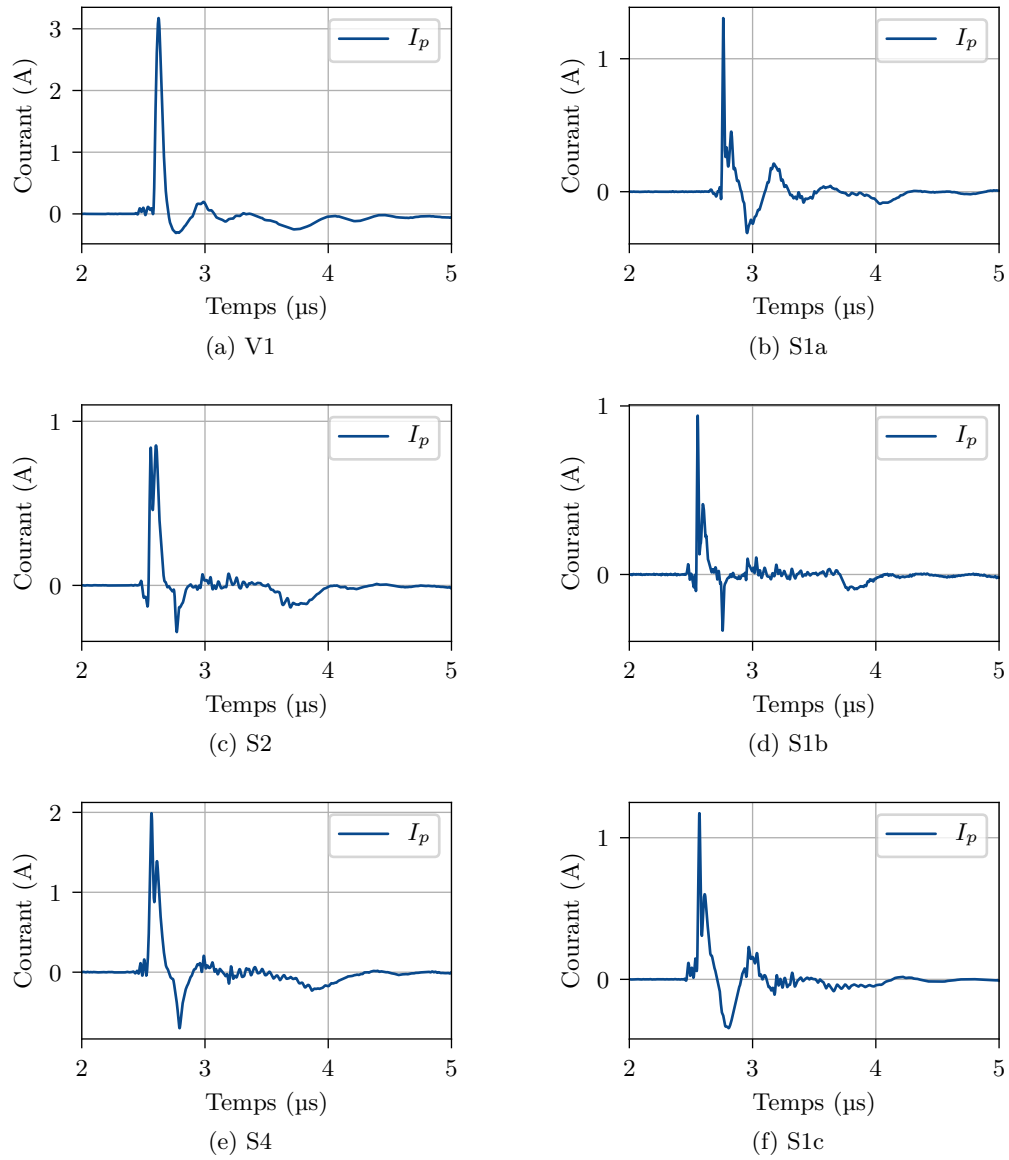


FIGURE A.6 – Exemples de courant de décharge I_p pour différentes configurations.

La figure A.7 montre les énergies par impulsion en fonction de la fréquence de répétition pour les différentes configurations. Les énergies par impulsion calculées avec la méthode I sont représentées par des symboles vides, alors que celles calculées avec la méthode II sont représentées remplies. Avec la méthode I, des énergies négatives sont calculées pour certaines configurations. Les énergies calculées avec la méthode II sont systématiquement plus élevées qu'avec la méthode I. Comme la méthode II ne pose pas le problème d'énergies négatives, elle est retenue pour le calcul des énergies par impulsion lors des essais décrits par la suite dans ce chapitre.

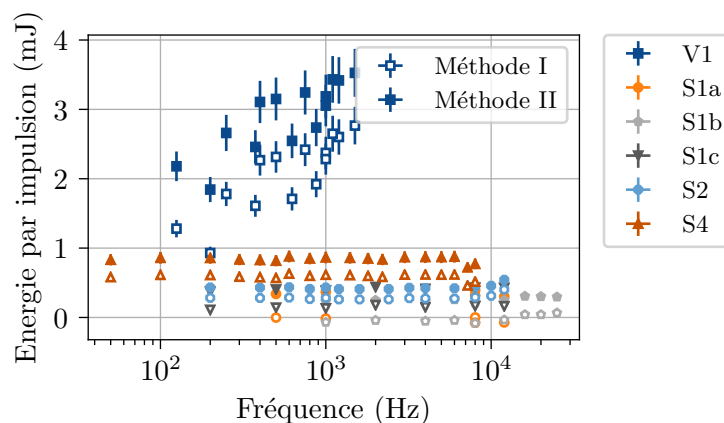


FIGURE A.7 – Énergie par impulsion en fonction de la fréquence.

A.2 Les mesures d'éthanol et acétaldéhyde

Pour obtenir des mesures quantitatives de la concentration avec le GC-FID, il faut connaître les facteurs de conversion entre la surface du pic correspondant à la substance et sa concentration dans l'échantillon. Nous avons réalisé une calibration simple en mesurant les surfaces du pic d'éthanol et du pic d'acétaldéhyde lorsque les concentrations étaient connues. Pour l'éthanol, nous avons utilisé 9 mesures pour une concentration connue de 100 ppm. Pour ces 9 mesures, la moyenne de la surface du pic correspondant à l'éthanol est 69 ± 2 et l'écart-type est 6, ce qui correspond à 9 % de la moyenne. Pour l'acétaldéhyde, la valeur du facteur de conversion a été fournie par le LPGP. L'écart-type pour le facteur de conversion de l'acétaldéhyde est considéré comme le même calculé pour l'éthanol. Les facteurs de conversion et leurs écarts-types sont données dans le tableau A.2.

La variabilité dans le processus de mesure avec le GC-FID est estimée à partir de l'écart-type d'un ensemble de mesures réalisées pour une concentration d'éthanol connue : 100 ppm. Cette variabilité englobe :

- la variabilité du prélèvement avec la seringue de précision et de l'injection de l'échantillon dans le GC ;
- la précision de la technique analytique elle-même ;
- la précision du calcul de la surface S_X du pic avec le logiciel de traitement du chromatogramme.

Elle est prise en compte par l'écart-type du facteur de conversion ζ_X entre surface du pic chromatographique et concentration réelle du composé X. La concentration mesurée avec

le GC-FID est donc donnée par :

$$C_X = \zeta_X S_X \quad (\text{A.7})$$

et son écart-type par :

$$\sigma_{C_X} = \sigma_{\zeta_X} S_X \quad (\text{A.8})$$

Les valeurs de ζ_X et σ_{ζ_X} sont donnés dans le tableau A.2.

Tableau A.2 – Facteurs de conversion surface du pic-concentration.

Substance	ζ_X	σ_{ζ_X}
Ethanol	1,45	0,12
Acétaldéhyde	1,40	0,12

A.3 Les mesures d’ozone et dioxyde de carbone

Pour les mesures d’ozone et CO_2 , deux méthodes ont été utilisées. Dans la première, une lecture de la valeur de concentration est réalisée et notée manuellement au moment du prélèvement de l’échantillon de gaz pour l’analyse GC-FID, l’écart-type est supposé égal à 5 % de la valeur lue. Dans l’autre méthode, la valeur retenue correspond à la moyenne et l’écart-type du signal de la de concentration d’ozone ou CO_2 sur toute la période que la décharge est allumée pour la réalisation de la mesure en question. Ce signal est enregistré automatiquement. L’avantage de la première méthode est qu’une valeur peut être lue même lorsque l’enregistrement automatique s’arrête inopinément, ce qui est arrivé dans certains cas dû à des interférences électromagnétiques de la décharge sur les systèmes de détection. De plus, la valeur lue est celle du moment où le prélèvement pour le GC est réalisé. D’un autre côté, l’enregistrement automatique permet de tenir compte de fortes variations des concentrations de O_3 ou CO_2 lorsque la décharge est instable, notamment dans la configuration V1. Cependant, les écarts-types et donc les incertitudes sur la mesure sont plus grands avec cette méthode. Les figures A.8 et A.9 montrent la comparaison entre les deux méthodes pour l’ozone et le dioxyde de carbone, respectivement.

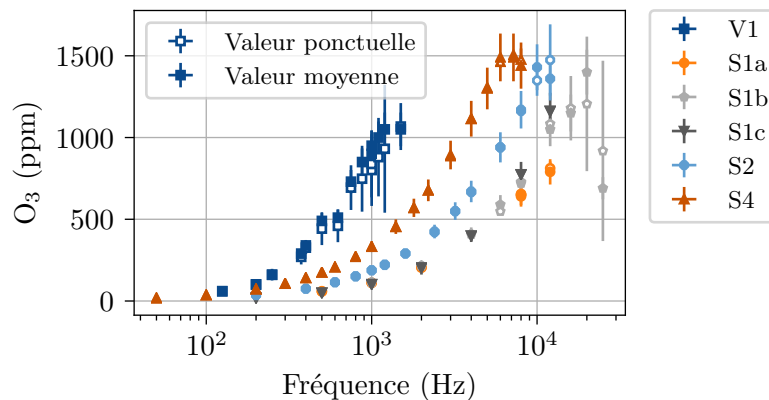


FIGURE A.8 – Comparaison entre les deux méthodes de mesure des concentrations de O_3 : lecture manuelle d’une valeur ponctuelle et calcul de la valeur moyenne du signal enregistré automatiquement.

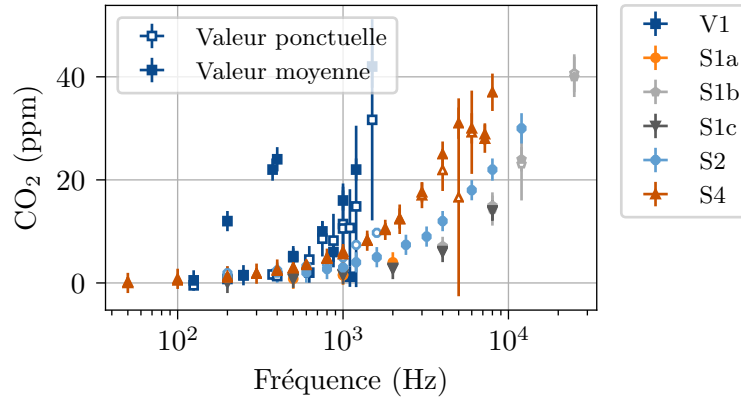


FIGURE A.9 – Comparaison entre les deux méthodes de mesure des concentrations de CO_2 : lecture manuelle d'une valeur ponctuelle et calcul de la valeur moyenne du signal enregistré automatiquement.

A.4 Le calcul de l'énergie spécifique

L'énergie spécifique SEI est définie comme :

$$\text{SEI} = f E_p / Q \quad (\text{A.9})$$

L'écart-type de l'énergie spécifique est donc donné par :

$$\sigma_{\text{SEI}} = f \sqrt{\left(\frac{\sigma_{E_p}}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_Q E_p}{Q^2} \right)^2} \quad (\text{A.10})$$

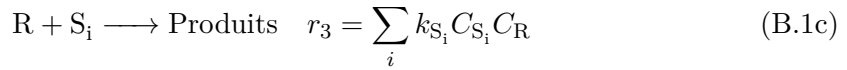
sous l'hypothèse que la fréquence de répétition des impulsions f est exacte. L'écart-type de l'énergie par impulsion, σ_{E_p} est estimé à la plus grande valeur entre 5 % de E_p et 0,02 mJ. L'écart-type des débits de gaz sur chaque contrôleur massique est estimé à 50 mL/min, ce qui correspond à 5 % pour un débit de 1 L/min.

Annexe B

Démonstrations

B.1 Modèle de Rosocha et Korzekwa

Rosocha et Korzekwa [146] proposent un mécanisme global à trois réactions pour la décomposition de polluants dans une décharge électrique.



L'équation B.1a correspond à la formation de radicaux (R) à partir de collisions inélastiques des molécules du gaz avec des électrons dans la décharge électrique. L'équation B.1b correspond à la décomposition du polluant (A) par les radicaux produits par l'équation B.1a pour donner un produit intermédiaire (B). Enfin, l'équation B.1c tient compte de la destruction de radicaux par i espèces (S_i) autres que le polluant.

Les vitesses de réaction sont données par r_1 , r_2 et r_3 , respectivement. La production de radicaux dans le plasma est modélisée par le terme $G\bar{P}$, où G est l'efficacité de production de radicaux et $\bar{P} = d\text{SEI}/dt$ la puissance spécifique dissipée dans le plasma. Les réactions B.1b à B.1c sont supposées élémentaires.

Nous pouvons écrire les bilans des espèces R, A, B et S_i sous la forme :

$$\frac{dC_R}{dt} = G\bar{P} - k_A C_A C_R - \sum_i k_{\text{S}_i} C_R C_{\text{S}_i} \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A C_R \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{dC_{\text{S}_i}}{dt} = -k_{\text{S}_i} C_R C_{\text{S}_i} \quad (\text{B.4})$$

Les radicaux produits par la décharge étant très réactives, nous pouvons utiliser l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) pour R. Nous obtenons ainsi de l'équation

B.2 :

$$C_R = \frac{G\bar{P}}{k_A C_A + \sum_i k_{S_i} C_{S_i}} \quad (\text{B.5})$$

En définissant :

$$m = \sum_i k_{S_i} C_{S_i} / k_A \quad (\text{B.6})$$

et appliquant l'équation B.5 à l'équation B.3, nous obtenons :

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{C_A}{C_A + m} G\bar{P} \quad (\text{B.7})$$

Puisque $\bar{P} = d\text{SEI}/dt$, on peut réécrire l'équation B.7 en fonction de l'énergie spécifique :

$$dC_A = -\frac{C_A}{C_A + m} G d\text{SEI} \quad (\text{B.8})$$

Rosocha et Korzekwa intègrent¹ cette équation sur $C_{A,e} \rightarrow C_{A,s}$ et $0 \rightarrow \text{SEI}$ pour obtenir l'équation :

$$C_{A,s} - C_{A,e} + m \ln \left(\frac{C_{A,s}}{C_{A,e}} \right) = -G \text{SEI} \quad (\text{B.9})$$

L'équation B.9 peut être résolue numériquement pour obtenir la valeur de la concentration de A en sortie, $C_{A,s}$, étant données SEI, m , G et $C_{A,e}$.

Si $C_{A,s} \approx C_{A,e}$, alors $C_{A,s}/C_{A,e} \approx 1 + \ln(C_{A,s}/C_{A,e})$ et nous pouvons simplifier l'équation B.9 :

$$\frac{C_{A,s}}{C_{A,e}} = \exp \left(-\frac{\text{SEI}}{\beta} \right) \quad (\text{B.10})$$

avec :

$$\beta = \frac{1}{G} (C_{A,e} + m) \quad (\text{B.11})$$

B.2 Modèle de deux zones pour un réacteur plasma

Nous partons des équations de bilan pour la zone 1 :

$$kA(C_{A,2} - C_{A,1}) - f\alpha_A C_{A,1}\varepsilon V_R = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$kA(C_{B,2} - C_{B,1}) - f(\alpha_B C_{B,1} - \alpha_A C_{A,1})\varepsilon V_R = 0 \quad (\text{B.13})$$

et pour la zone 2 :

$$u(1 - \varepsilon)V_R \frac{dC_{A,2}}{dx} = kA(C_{A,1} - C_{A,2}) \quad (\text{B.14})$$

$$u(1 - \varepsilon)V_R \frac{dC_{B,2}}{dx} = kA(C_{B,1} - C_{B,2}) \quad (\text{B.15})$$

et nous les réécrivons avec les nombres sans dimension N , Da_A et Da_B pour la zone 1 :

1. Même si cela n'est pas mentionné explicitement par les auteurs, cette intégration sous-entend l'hypothèse d'un réacteur piston (PFR, *plug flow reactor*) ou d'un réacteur agité fermé (*batch*). Une discussion plus approfondie sur cette hypothèse peut être trouvée dans les travaux de Affonso Nóbrega *et al.* [7, 8].

$$N(C_{A,2} - C_{A,1}) - Da_A C_{A,1} = 0 \quad (\text{B.16})$$

$$N(C_{B,2} - C_{B,1}) - (Da_B C_{B,1} - Da_A C_{A,1}) = 0 \quad (\text{B.17})$$

et pour la zone 2 :

$$L(1 - \varepsilon) \frac{dC_{A,2}}{dx} = N(C_{A,1} - C_{A,2}) \quad (\text{B.18})$$

$$L(1 - \varepsilon) \frac{dC_{B,2}}{dx} = N(C_{B,1} - C_{B,2}) \quad (\text{B.19})$$

Nous pouvons utiliser les équations B.16 et B.17 pour obtenir la valeur de $C_{A,1}$ et $C_{B,1}$ en fonction de $C_{A,2}$ et $C_{B,2}$ respectivement :

$$C_{A,1} = \frac{N}{N + Da_A} C_{A,2} \quad (\text{B.20})$$

$$C_{B,1} = \frac{N}{N + Da_B} \left(C_{B,2} + \frac{Da_A}{N + Da_A} C_{A,2} \right) \quad (\text{B.21})$$

Appliquant les équations B.20 et B.21 aux équations de bilan de la zone 2 (B.18 et B.19) nous obtenons :

$$\frac{dC_{A,2}}{dx} = -\frac{1}{(1 - \varepsilon)L} \left(\frac{NDa_A}{N + Da_A} \right) C_{A,2} \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{dC_{B,2}}{dx} = \frac{1}{(1 - \varepsilon)L} \frac{NDa_B}{N + Da_B} \left(C_{B,2} - \frac{1}{Da_B} \frac{NDa_A}{N + Da_A} C_{A,2} \right) \quad (\text{B.23})$$

Si le volume de la zone 1 est faible devant celui de la zone 2, nous pouvons considérer que $(1 - \varepsilon) \approx 1$. En intégrant les équations B.22 et B.23 pour $C_{A,2} = C_0$ et $C_{B,2} = 0$ en $x = 0$, nous avons :

$$C_{A,2} = C_0 \exp \left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A} \frac{x}{L} \right) \quad (\text{B.24})$$

$$C_{B,2} = C_0 \frac{Da_A}{Da_B - Da_A} \left[\exp \left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A} \frac{x}{L} \right) - \exp \left(-\frac{NDa_B}{N + Da_B} \frac{x}{L} \right) \right] \quad (\text{B.25})$$

Enfin, en sortie du réacteur ($x = L$), les concentrations de A et B sont données par :

$$C_A = C_0 \exp \left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$C_B = C_0 \frac{Da_A}{Da_B - Da_A} \left[\exp \left(-\frac{NDa_A}{N + Da_A} \right) - \exp \left(-\frac{NDa_B}{N + Da_B} \right) \right] \quad (\text{B.27})$$

Ce modèle peut être lié à l'énergie caractéristique de la façon suivante. Tout d'abord nous utilisons définissons l'énergie caractéristique par :

$$\beta = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{dC_A}{dSEI} \Big|_{SEI=0} \right)^{-1} \quad (\text{B.28})$$

où SEI est l'énergie spécifique :

$$SEI = \frac{fE_p}{Q} = \frac{f\tau E_p}{V_R} = \frac{N_p E_p}{V_R} \quad (\text{B.29})$$

Si τ , E_p et V_R sont constants, l'énergie caractéristique s'écrit :

$$\beta = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{dC_A}{dSEI} \Big|_{SEI=0} \right)^{-1} = \left(-\frac{1}{C_0} \frac{df}{dSEI} \frac{dC_A}{df} \Big|_{f=0} \right)^{-1} \quad (\text{B.30})$$

La dérivée de la fréquence f par rapport à l'énergie spécifique peut être obtenue à partir de l'équation B.29 :

$$\frac{df}{dSEI} = \frac{V_R}{\tau E_p} \quad (\text{B.31})$$

pendant que la dérivée de C_A par rapport à f peut être obtenue à partir de l'équation B.26 :

$$\left. \frac{dC_A}{df} \right|_{f=0} = -C_0 \frac{dDa_A}{df} = -C_0 \varepsilon \alpha_A \tau \quad (\text{B.32})$$

Cela nous permet d'écrire enfin :

$$\beta = \frac{E_p}{\varepsilon \alpha_A V_R} \quad (\text{B.33})$$

Annexe C

Implémentation CFD

Dans cette thèse, nous utilisons la méthode des volumes finis telle qu'implémentée dans la bibliothèque OpenFOAM v4.0 [186]. Plus particulièrement, nous procédons en deux étapes pour la simuler le traitement de COV par plasma non-thermique dans un réacteur. Tout d'abord, nous utilisons le solveur `pimpleFoam` pour résoudre les équations de conservation permettant d'obtenir les champs de vitesse et pression dans le domaine. Ce solveur utilise l'algorithme PIMPLE, une version combinant les algorithmes PISO et SIMPLE [54] et permettant l'utilisation de pas de temps plus élevés. Nous utilisons un temps d'arrêt suffisamment long pour que la solution atteigne le régime stationnaire. La deuxième étape est la résolution du transport du scalaire passif ϕ représentant la concentration de polluant. Pour cela, nous utilisons le solveur `scalarTransportFoam`, avec le champ de vitesses obtenu dans l'étape précédente.

La résolution du transport du scalaire ϕ demande un pas de temps qui soit au moins inférieur à la durée des termes sources de l'équation de conservation, qui, comme décrit dans la section 8.1, correspondent aux impulsions nanoseconde. Or, nous avons retenu une durée de 100 μ s pour ces impulsions, ce qui implique l'utilisation d'un pas de temps inférieur à cette valeur. La séparation de la solution en deux étapes est intéressante car elle nous permet de gagner en temps de calcul de deux façons :

- nous nous affranchissons de la contrainte sur le pas de temps pour la résolution de l'écoulement.
- nous n'avons besoin d'obtenir la solution de l'écoulement qu'une seule fois pour différentes solutions de l'équation de transport scalaire lorsque l'écoulement ne change pas, notamment lorsque nous faisons varier la fréquence de répétition des impulsions.

Par la suite, nous présentons, à titre de référence, les fichiers d'entrée contenant les configurations utilisées pour les calculs et qui pourraient être utilisées pour la simulation de d'autres cas¹. De plus, nous décrivons l'étude de convergence réalisée.

1. Nous omettons, par souci de légèreté, les fichiers d'entrée utilisés pour la construction des domaines et les maillages, pour le traitement des résultats et pour les conditions initiales, qui sont spécifiques aux réacteurs traités dans cette thèse. Nous pouvons les fournir sur demande.

C.1 Fichiers d'entrée

C.1.1 Solution de l'écoulement en régime stationnaire

La solution de l'écoulement demande les fichiers suivants :

controlDict : utilisé pour définir des paramètres de contrôle de la simulation ;

fvSchemes : utilisé pour définir des schémas de discrétisation spatiale ou temporelle ;

fvSolution : utilisé pour définir des paramètres de la solution des équations algébriques obtenues par la discrétisation des équations de conservation et des paramètres de l'algorithme, PIMPLE en occurrence ;

transportProperties : utilisé pour définir les propriétés du fluide. Ces fichiers sont présentés dans les listings C.1–C.4, respectivement.

Listing C.1 – **controlDict** pour la solution de l'écoulement avec **pimpleFoam**.

```

1 FoamFile
2 {
3     version      2.0;
4     format       ascii;
5     class        dictionary;
6     location     "system";
7     object       controlDict;
8 }
9
10 application     pimpleFoam;
11
12 startFrom       startTime;
13 startTime       0;
14 stopAt          endTime;
15 endTime        0.9;
16 deltaT          5e-6;
17 writeControl     adjustableRunTime;
18 writeInterval    5e-3;
19 purgeWrite       30;
20 writeFormat      binary;
21 writePrecision   6;
22 writeCompression on;
23 timeFormat       general;
24 timePrecision    6;
25 runtimeModifiable true;
26 adjustTimeStep   no;
27 maxCo            0.5;
28
29 functions
30 {
31     #includeFunc   probes
32     #includeFunc   flowRatePatch(name=right)
33     #includeFunc   flowRatePatch(name=left)
34
35 }
```

Listing C.2 – **fvSchemes** pour la solution de l'écoulement avec **pimpleFoam**.

```

1 FoamFile
```

```

2  {
3      version      2.0;
4      format       ascii;
5      class        dictionary;
6      location     "system";
7      object       fvSchemes;
8  }
9
10 ddtSchemes
11 {
12     default      Euler;
13 }
14
15 gradSchemes
16 {
17     default      Gauss linear;
18 }
19
20 divSchemes
21 {
22     div(phi,U)    Gauss linearUpwind grad(U);
23     div((nuEff*dev2(T(grad(U))))) Gauss linear;
24 }
25
26 laplacianSchemes
27 {
28     default      Gauss linear corrected;
29 }
30
31 interpolationSchemes
32 {
33     default      linear;
34 }
35
36 snGradSchemes
37 {
38     default      corrected;
39 }

```

Listing C.3 – fvSolution pour la solution de l'écoulement avec pimpleFoam.

```

1  FoamFile
2  {
3      version      2.0;
4      format       ascii;
5      class        dictionary;
6      location     "system";
7      object       fvSolution;
8  }
9
10 solvers
11 {
12     p
13     {
14         solver      PCG;
15         preconditioner  DIC;

```

```

16         tolerance      1e-4;
17         relTol          0.01;
18     }
19
20     pFinal
21     {
22         $p;
23         tolerance      1e-4;
24         relTol          0.0;
25     }
26
27     "(U)"
28     {
29         solver          PBiCG;
30         preconditioner   DILU;
31         tolerance      1e-4;
32         relTol          0.01;
33     }
34
35     "(U)Final"
36     {
37         $U;
38         relTol          0;
39     }
40 }
41
42 PIMPLE
43 {
44     momentumPredictor no;
45     nOuterCorrectors 1;
46     nCorrectors      1;
47     nNonOrthogonalCorrectors 0;
48 }

```

Listing C.4 – transportProperties pour la solution de l'écoulement avec pimpleFoam.

```

1 FoamFile
2 {
3     version 2.0;
4     format ascii;
5     class dictionary;
6     location constant;
7     object transportProperties;
8 }
9
10 materialName fluid;
11 transportModel Newtonian;
12 rho rho [1 -3 0 0 0 0 0] 1.2;
13 nu nu [0 2 -1 0 0 0 0] #nu;
14 Cp Cp [0 2 -2 -1 0 0 0] 1005.;
15 Prt Prt [0 0 0 0 0 0 0] 1.;
16 Pr Pr [0 0 0 0 0 0 0] .72;
17 lambda lambda [1 1 -3 -1 0 0 0] 0.0257;
18 pRef pRef [1 -1 -2 0 0 0 0] 0.;
19 beta beta [0 0 0 -1 0 0 0] 0.;
20 TRef TRef [0 0 0 1 0 0 0] 300.0;

```

Dans le fichier `transportProperties` (listing C.4), la valeur de la viscosité cinématique étant variable, `#nu` est substituée par la valeur numérique utilisée pour chaque cas par une routine Python.

C.1.2 Transport de scalaire passif

La solution du transport de scalaire passif demande les fichiers suivants :

`controlDict` : utilisé pour définir des paramètres de contrôle de la simulation ;

`fvSchemes` : utilisé pour définir des schémas de discrétisation spatiale ou temporelle ;

`fvSolution` : utilisé pour définir des paramètres de la solution des équations algébriques obtenues par la discrétisation des équations de conservation et des paramètres de l'algorithme, SIMPLE en occurrence ;

`transportProperties` : utilisé pour définir le coefficient de diffusion du scalaire transporté.

`fvOptions` : utilisé pour définir les termes sources.

Ces fichiers sont présentés dans les listings C.5–C.9, respectivement.

Listing C.5 – `controlDict` pour la solution du transport de scalaire avec `scalarTransportFoam`.

```

1 FoamFile
2 {
3     version      2.0;
4     format       ascii;
5     class        dictionary;
6     location     "system";
7     object       controlDict;
8 }
9
10 application     scalarTransportFoam;
11
12 startFrom       startTime;
13 startTime       0;
14 stopAt          endTime;
15 endTime         1.;
16 deltaT          50e-6;
17 writeControl     adjustableRunTime;
18 writeInterval    10e-3;
19 purgeWrite       4;
20 writeFormat      binary;
21 writePrecision   6;
22 writeCompression on;
23 timeFormat       general;
24 timePrecision    6;
25 runTimeModifiable true;
26 adjustTimeStep   no;
27 maxCo            0.01;
28
29 functions
30 {
31     concentrationSortie
32     {
```

```

33         type                surfaceRegion;
34         libs ("libfieldFunctionObjects.so");
35         enabled              yes;
36         writeControl         writeTime;
37         log                  yes;
38         writeFields          no;
39         regionType           patch;
40         name                 right;
41         operation            weightedAverage;
42         weightField          phi;
43         fields (T);
44     }
45 }

```

Listing C.6 – fvSchemes pour la solution du transport de scalaire avec scalarTransportFoam.

```

1  FoamFile
2  {
3      version      2.0;
4      format       ascii;
5      class        dictionary;
6      location     "system";
7      object       fvSchemes;
8  }
9
10 ddtSchemes
11 {
12     default      CrankNicolson 1;
13 }
14
15 gradSchemes
16 {
17     default      cellLimited Gauss linear 0;
18 }
19
20 divSchemes
21 {
22     default      none;
23     div(phi,T)   bounded Gauss limitedLinear01 1;
24 }
25
26 laplacianSchemes
27 {
28     default      none;
29     laplacian(DT,T) Gauss linear limited 1;
30 }
31
32 interpolationSchemes
33 {
34     default      linear;
35 }
36
37 snGradSchemes
38 {
39     default      limited 1;

```

40 }

Listing C.7 – fvSolution pour la solution du transport de scalaire avec scalarTransportFoam.

```

1 FoamFile
2 {
3     version      2.0;
4     format       ascii;
5     class        dictionary;
6     location     "system";
7     object       fvSolution;
8 }
9
10 solvers
11 {
12     T
13     {
14         solver      PBiCG;
15         preconditioner DILU;
16         tolerance   1e-06;
17         minIter     3;
18         relTol      0;
19     }
20 }
21
22 SIMPLE
23 {
24     nNonOrthogonalCorrectors 0;
25 }
```

Listing C.8 – transportProperties pour la solution du transport de scalaire avec scalarTransportFoam.

```

1 FoamFile
2 {
3     version 2.0;
4     format ascii;
5     class dictionary;
6     location constant;
7     object transportProperties;
8 }
9
10 DT          DT [0 2 -1 0 0 0 0] #D;
```

Dans le fichier transportProperties (listing C.8), la valeur du coefficient de diffusion étant variable, #D est substituée par la valeur numérique utilisée pour chaque cas par une routine Python.

Listing C.9 – fvOptions pour la solution du transport de scalaire avec scalarTransportFoam (tronqué après les deux premières impulsions).

```

1 FoamFile
2 {
3     version      2.0;
4     format       ascii;
5     class        dictionary;
```



```

6      location      "constant";
7      object        fvOptions;
8  }
9
10 source0
11 {
12     type scalarSemiImplicitSource;
13     active yes;
14     scalarSemiImplicitSourceCoeffs
15     {
16         timeStart 0.000000e+00;
17         duration 1.000000e-04;
18         selectionMode cellSet;
19         cellSet plasmaCellSet;
20         volumeMode specific;
21         injectionRateSuSp
22         {
23             T (0.000000e+00 -3.265600e+02);
24         }
25     }
26 }
27
28 source1
29 {
30     type scalarSemiImplicitSource;
31     active yes;
32     scalarSemiImplicitSourceCoeffs
33     {
34         timeStart 1.886792e-04;
35         duration 1.000000e-04;
36         selectionMode cellSet;
37         cellSet plasmaCellSet;
38         volumeMode specific;
39         injectionRateSuSp
40         {
41             T (0.000000e+00 -3.265600e+02);
42         }
43     }
44 }

```

C.2 Étude de convergence

Formellement, la méthode des volumes finis permet de trouver la solution exacte pour une équation aux dérivées partielles si la taille des volumes de contrôle, c'est-à-dire des cellules du maillage utilisé, et le pas de temps tendent vers zéro [63]. Cependant, plus le pas de temps et la taille des volumes sont petits, plus le temps de calcul nécessaire est grand. Ainsi, un compromis doit être trouvé entre l'erreur commise par les discrétisations spatiale et temporelle d'un côté et le temps de calcul de l'autre. En pratique, ce compromis peut être trouvé par des étude de convergence. Pour la convergence spatiale, le maillage utilisé est successivement raffiné, avec des cellules de plus en plus petites. On évalue alors la sensibilité de la solution par rapport au nombre de cellules utilisées. En général, on utilise comme référence une grandeur globale d'intérêt obtenue à partir de la solution. Dans notre

cas, nous utilisons la concentration moyenne en sortie du réacteur donnée par :

$$\bar{\phi}_s = \frac{\int_{S_s} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \phi dS_s}{\int_{S_s} \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS_s} \quad (\text{C.1})$$

où S_s est la section de sortie du réacteur. De façon analogue, pour la convergence temporelle, le pas de temps est successivement diminué et on évalue la sensibilité de la solution.

Pour étudier les convergences temporelles et spatiales, nous adoptons ici la méthode décrite dans [12]. Dans cette méthode, trois calculs sont réalisés, avec des pas de temps $\Delta t_1 < \Delta t_2 < \Delta t_3$ ou des tailles caractéristiques des volumes de contrôle $h_1 < h_2 < h_3$ de plus en plus petites. La taille caractéristique des volumes de contrôle pour un maillage en trois dimensions contenant N_i cellules est calculée selon :

$$h_i = \left(\frac{V_D}{N_i} \right)^{1/3} \quad (\text{C.2})$$

où V_D est le volume du domaine. De façon analogue, pour un maillage en deux dimensions, la taille caractéristique est donnée par :

$$h_i = \left(\frac{S_D}{N_i} \right)^{1/2} \quad (\text{C.3})$$

où S_D est la surface du domaine. Nous décrivons par la suite la méthode pour l'étude de convergence spatiale. Pour l'étude de la convergence temporelle, la même méthode est utilisée, avec Δt_i à la place de h_i . Nous définissons :

$$r_{21} = h_2/h_1 \quad (\text{C.4})$$

$$r_{32} = h_3/h_2 \quad (\text{C.5})$$

Ensuite, nous calculons l'ordre de convergence, donnée implicitement par :

$$p = \frac{1}{\ln(r_{21})} \left| \ln \left| \frac{\phi_{s,3} - \phi_{s,2}}{\phi_{s,2} - \phi_{s,1}} \right| + q(p) \right| \quad (\text{C.6})$$

$$q(p) = \ln \left(\frac{r_{21}^p - s}{r_{32}^p - s} \right) \quad s = \text{sgn} \left(\frac{\phi_{s,3} - \phi_{s,2}}{\phi_{s,2} - \phi_{s,1}} \right) \quad (\text{C.7})$$

où $\phi_{s,i}$ est la concentration moyenne en sortie du réacteur donnée par l'équation C.1. La valeur extrapolée pour ϕ_s lorsque $h \rightarrow 0$ est alors donnée par :

$$\phi_s^{ext} = \frac{r_{21}^p \phi_{s,1} - \phi_{s,2}}{r_{21}^p - 1} \quad (\text{C.8})$$

et l'erreur relative par rapport à la valeur extrapolée par :

$$e_i^{ext} = \left| \frac{\phi_s^{ext} - \phi_{s,i}}{\phi_s^{ext}} \right| \quad (\text{C.9})$$

Nous pouvons également calculer l'erreur relative entre le maillage plus fin et le plus grossier :

$$e_{31} = \left| \frac{\phi_{s,1} - \phi_{s,3}}{\phi_{s,1}} \right| \quad (\text{C.10})$$

C.2.1 Réacteur LPGP

Pour le réacteur LPGP nous avons analysé la convergence spatiale avec trois mailles formées par 3338, 10581 et 31840 cellules. Les concentrations moyennes en sortie, ϕ_s obtenues avec chaque maillage sont données pour différentes valeurs de coefficient de diffusion dans le tableau C.1. Dans le même tableau sont données les ordres de convergence, les valeurs extrapolées, les erreurs relatives extrapolées et l'erreurs relatives entre le maillage plus fin et le plus grossier, et ce pour chaque valeur de coefficient de diffusion. Nous pouvons voir que l'erreur relative par rapport à la valeur extrapolée reste en-dessous de 4 %, bien en-dessous donc de l'incertitude expérimentale. Le maille 3, plus grossière, nous semble donc suffisante.

Tableau C.1 – Convergence spatiale pour le réacteur LPGP avec différentes valeurs de coefficient de diffusion : $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$, $0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\Delta t = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $f = 5000 \text{ Hz}$).

	N	h (mm)	Concentration moyenne en sortie ϕ_s (ppm)		
			$0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$	$0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$
Maille 1	49915	0,335	57,99	15,37	7,55
Maille 2	10581	0,483	57,87	15,21	7,37
Maille 3	3338	0,710	57,76	15,17	7,32
Ordre de convergence		p	0,46	3,81	3,45
Valeur extrapolée (ppm)		ϕ_s^{ext}	58,62	15,42	7,62
Erreurs relatives (%)		e_1^{ext}	1,08	0,33	0,92
		e_2^{ext}	1,28	1,34	3,25
		e_3^{ext}	1,46	1,61	3,97
		e_{31}	0,38	1,28	3,08

En ce qui concerne la convergence temporelle, les résultats sont donnés dans le tableau C.2. Trois pas de temps différents ont été utilisés : 10, 20 et 50 μs . Nous voyons que l'ordre de convergence p est inférieure à 1 pour les trois valeurs de coefficient de diffusion. Pour $D = 0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$ en particulier, une valeur très proche de zéro a été obtenue pour p . La très faible valeur de e_{31} correspondante, 0,02 %, indique que la méthode utilisée n'est pas valide dans ce cas particulier, comme suggèrent Celik *et al.* [12]. Si on ignore les résultats pour $D = 0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$, la plus grande erreur relative extrapolée est égale à 6,4 % avec le pas de temps plus grossier. Compte tenu de l'aspect qualitatif de cette étude et des temps de calcul qui peuvent engendrer des pas de temps plus petits, nous retenons $\Delta t = 50 \mu\text{s}$ pour la suite.

C.2.2 Réacteur RECOVER

De même que pour le réacteur LPGP, pour le réacteur RECOVER nous avons analysé la convergence spatiale avec trois mailles, formées par 1380, 5466 et 12708 cellules. En revanche, différemment du réacteur LPGP, nous avons varié le débit d'air en entrée du réacteur. Les concentrations moyennes en sortie, ϕ_s obtenues avec chaque maillage sont données pour les différentes valeurs de débit dans le tableau C.1. Nous avons utilisé un coefficient de diffusion intermédiaire de $0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ pour ces simulations. Nous remarquons une convergence oscillatoire pour $20 \text{ m}^3/\text{h}$ et $60 \text{ m}^3/\text{h}$ et une convergence divergente pour

Tableau C.2 – Convergence temporelle pour le réacteur LPGP avec différentes valeurs de coefficient de diffusion : $0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$, $0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (Maille 1, $f = 5000 \text{ Hz}$).

	Δt (μs)	Concentration moyenne en sortie ϕ_s (ppm)		
		$0,15 \text{ cm}^2/\text{s}$	$0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$
Pas de temps 1	10	58,00	15,41	7,59
Pas de temps 2	20	57,99	15,39	7,57
Pas de temps 3	50	57,99	15,37	7,55
Ordre de convergence	p	0,002	0,11	0,18
Valeur extrapolée (ppm)	ϕ_s^{ext}	61,96	15,61	7,70
Erreurs relatives (%)	e_1^{ext}	6,40	1,32	1,48
	e_2^{ext}	6,41	1,42	1,67
	e_3^{ext}	6,42	1,56	1,96
	e_{31}	0,02	0,25	0,49

$120 \text{ m}^3/\text{h}$, de sorte qu'il n'a pas été possible de calculer un ordre de convergence p .

Tableau C.3 – Convergence spatiale pour le réacteur RECOVER avec différentes valeurs de débit : $20 \text{ m}^3/\text{h}$, $60 \text{ m}^3/\text{h}$ et $120 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\Delta t = 1 \mu\text{s}$, $f = 5300 \text{ Hz}$, $D = 0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$).

	N	h (mm)	Concentration moyenne en sortie ϕ_s (ppm)		
			$20 \text{ m}^3/\text{h}$	$60 \text{ m}^3/\text{h}$	$120 \text{ m}^3/\text{h}$
Maille 1	12708	0,216	58,08	75,03	85,66
Maille 2	5466	0,329	57,92	74,89	85,53
Maille 3	1380	0,655	58,08	74,93	85,48
Ordre de convergence	p		-	-	-
Valeur extrapolée (ppm)	ϕ_s^{ext}		-	-	-
Erreurs relatives (%)	e_1^{ext}		-	-	-
	e_2^{ext}		-	-	-
	e_3^{ext}		-	-	-
	e_{32}		0,0032	0,12	0,21

Les difficultés de convergence avec le raffinement du maillage peuvent s'expliquer par une variation du volume de la zone de décharges en fonction des mailles. En effet, comme la fraction de polluants détruits à chaque impulsion reste constant, plus la zone de décharges est grande, plus la destruction des polluants est important. La zone de décharges est, en pratique, définie par les cellules dont le centre se situent dans la limite nominale de cette zone (définie dans la figure 8.3). Or, le maillage devenant irrégulier pour accommoder la géométrie des électrodes, la zone de décharges résultantes devient elle aussi irrégulière. Un exemple est montré dans la figure C.1, où nous pouvons remarquer une irrégularité de la frontière de la zone de décharges résultant de l'irrégularité du maillage. Ainsi, pour les mailles 1, 2 et 3 nous obtenons des volumes de $2,591, 2,560$ et $2,535 \text{ cm}^3$, respectivement. L'écart entre le plus petit et le plus grand volume est de $2,2\%$. Néanmoins, l'écart entre les valeurs de ϕ_s obtenus en sortie avec les mailles plus fine (maille 1) et plus grossière (maille 3) ne dépasse pas 1% . Ainsi, nous considérons que la maille 1 est suffisante pour les objectifs de cette étude.

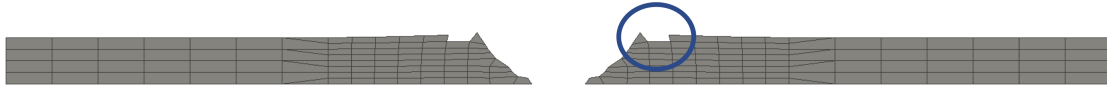


FIGURE C.1 – Maillage de la zone de décharge autour d'une électrode avec une des mailles utilisées. Nous pouvons remarquer l'irrégularité provoquée par l'irrégularité des cellules à proximité de l'électrode.

Le tableau C.4 résume les résultats obtenus pour la convergence temporelle pour le réacteur RECOVER. Comme pour le réacteur LPGP, trois pas de temps différents ont été utilisés : 10, 20 et 50 μs . Nous voyons que l'ordre de convergence p est égal à 0,22 pour les trois débits évalués. En vue des erreurs relatives obtenues, nous considérons qu'un pas de temps de 50 μs est aussi suffisant pour les simulations avec le réacteur RECOVER.

Tableau C.4 – Convergence temporelle pour le réacteur RECOVER avec différentes valeurs de débit : 20 m^3/h , 60 m^3/h et 120 m^3/h (Maille 1, $f = 5300 \text{ Hz}$).

	Δt (μs)	Concentration moyenne en sortie ϕ_s (ppm)		
		20 m^3/h	60 m^3/h	120 m^3/h
Pas de temps 1	10	58,11	74,95	85,50
Pas de temps 2	0,5	58,09	74,94	85,49
Pas de temps 3	1	58,08	74,93	85,48
Ordre de convergence	p	0,22	0,22	0,22
Valeur extrapolée (ppm)	ϕ_s^{ext}	58,18	75,00	85,53
Erreurs relatives (%)	e_1^{ext}	0,13	0,07	0,04
	e_2^{ext}	0,15	0,09	0,05
	e_3^{ext}	0,18	0,10	0,06
	e_{31}	0,05	0,03	0,02

Résumé

Des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air peuvent avoir un fort impact odorant et doivent être traités. Des techniques de traitement classiques permettent de récupérer ou détruire ces composés. Cependant, ces techniques ne sont pas adaptées aux forts débits d'air et/ou aux faibles concentrations, caractéristiques de certains procédés industriels émetteurs de COV. Une alternative prometteuse est l'utilisation de plasmas non-thermiques. Ce type de plasma, obtenu par des décharges électriques hors-équilibre thermodynamique, contient des espèces réactives qui provoquent la destruction des composés organiques volatils.

Cette thèse vise à concevoir, construire et tester un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques pour le traitement de COV à l'échelle pilote, afin de démontrer la faisabilité d'un tel procédé pour le traitement d'odeurs présentes dans un effluent industriel. Les résultats obtenus montrent que, couplé à un catalyseur, le traitement d'odeurs par plasma non-thermique a un vrai potentiel d'application à l'échelle industrielle.

En parallèle, cette thèse cherche à mieux comprendre le rôle des transferts de masse au sein d'un réacteur à l'aide d'un modèle analytique et de simulations numériques. Nous montrons que ces transferts peuvent devenir le processus limitant dans le traitement, et demandent donc une attention particulière lors du design d'un réacteur basé sur des plasmas non-thermiques.

Mots Clés

composés organiques volatils, traitement d'odeurs, plasmas non-thermiques, décharges à barrière diélectrique

Abstract

Volatile organic compounds (VOC) present in the atmosphere may have a strong odour impact and, being so, must be treated. Some long-established treatment techniques may be able to recover or destruct these compounds. However, these techniques are not suitable for high flow rates and/or low concentrations, typical conditions found in certain VOC-emitting industrial processes. A promising alternative is the use of non-thermal plasmas. This kind of plasma, obtained through non-equilibrium electric discharges, produce reactive species that prompt the destruction of volatile organic compounds.

This thesis aims to conceive, build and test a reactor based on non-thermal plasmas for the abatement of volatile organic compounds at pilot scale, in order to demonstrate the feasibility of using such a process to treat odorous compounds present in an industrial effluent. The obtained results show that, combined with a catalyst, the use of non-thermal plasmas for odour control in industrial scale has a real potential.

In parallel, this thesis seeks a better understanding of the role played by mass transfer in a non-thermal plasma reactor through the use of an analytical model and numerical simulations. We show that mass transfer may become the limiting process of the treatment, and therefore requires special care throughout the design of a non-thermal plasma reactor.

Keywords

volatile organic compounds, odour control, non-thermal plasmas, dielectric barrier discharges