



HAL
open science

Applications des plasmas non thermiques à la production de gaz de synthèse, à la valorisation de la biomasse et au traitement d'effluents

Olivier Aubry

► **To cite this version:**

Olivier Aubry. Applications des plasmas non thermiques à la production de gaz de synthèse, à la valorisation de la biomasse et au traitement d'effluents. Génie des procédés. Université d'Orléans, 2016. tel-01415389v1

HAL Id: tel-01415389

<https://hal.science/tel-01415389v1>

Submitted on 13 Dec 2016 (v1), last revised 28 Aug 2017 (v3)

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.

LABORATOIRE GREMI

HDR présentée par :
Olivier AUBRY

Soutenue publiquement le 29 novembre 2016

Discipline/Spécialité : Génie des Procédés

**Applications des plasmas non thermiques
à la production de gaz de synthèse, à la valorisation de
la biomasse et au traitement d'effluents**

RAPPORTEURS :

Khaled HASSOUNI
Emmanuel ODIC
Stéphane PASQUIERS

Professeur, LSPM, Université Paris 13
Professeur, GeePs, CentraleSupélec
Directeur de Recherche CNRS, LPGP

JURY :

Khaled HASSOUNI
Dunpin HONG
Olivier MOTRET
Emmanuel ODIC
Stéphane PASQUIERS
Stéphane PELLERIN
Antoine ROUSSEAU

Professeur, LSPM, Université Paris 13,
Président du jury
Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Professeur, GREMAN, Université de Tours
Professeur, GeePs, CentraleSupélec
Directeur de Recherche CNRS, LPGP
Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Directeur de Recherches CNRS, LPP

à Nadine, Justine et Quentin

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-Michel Pouvesle pour m'avoir accueilli au sein du GREMI en 2003, année où il commençait son rôle de Directeur du laboratoire. Je remercie sincèrement Madame Chantal Leborgne, qui a succédé à Jean-Michel à la tête du laboratoire, pour son soutien dans mes activités de recherche et les nouvelles orientations que je leur ai apporté. Bien évidemment, je remercie très sincèrement Monsieur Jean-Marie Cormier qui m'a accueilli dans son équipe lors de mon arrivée au laboratoire.

Jean-Marie, je t'ai connu lors de mon jury de thèse puis je suis venu te voir pour discuter d'éventuelles recherches que je pourrai faire avec toi dans le cadre de mon ATER et finalement on a travaillé ensemble plus de 10 ans, comme quoi les membres de jury de thèse peuvent avoir une incidence énorme sur la vie d'un jeune chercheur. Merci à toi pour ta passion pour les sciences même si la vision des choses n'est pas toujours la même entre un physicien et un chimiste mais cela permet de belles discussions.

Je remercie très chaleureusement Messieurs Khaled Hassouni, Stéphane Pasquier et Emmanuel Odic de m'avoir fait l'honneur de rapporter sur ce travail, d'y avoir consacré du temps et d'avoir participé au jury. Mes sincères remerciements à Messieurs Antoine Rousseau, Olivier Motret et Stéphane Pellerin d'avoir accepté de participer au jury et pour la critique constructive qu'ils ont pu faire sur ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Dunpin Hong d'avoir jugé ce travail en participant au jury mais également pour le travail que nous réalisons ensemble sur le traitement des liquides. Dunpin, tu as été l'initiateur de ces travaux et je te remercie très sincèrement de m'y avoir associé dès le début. Tu m'as permis d'avoir d'autres perspectives à mes travaux de recherche. Dans les échanges que nous avons, tu es toujours pointilleux et tu cherches toujours à connaître les détails, merci à toi pour cela, tu nous pousse à nous améliorer et c'est vraiment stimulant et enrichissant.

Mes remerciements vont également à Monsieur Hervé Rabat avec qui je travaille sur les aspects dépollution des liquides et avec qui j'espère travailler encore de longues années sur ce sujet et bien d'autres. Hervé, tu permets, entre autres, un travail efficace et ordonné en salle de manips ce qui contraste assez avec moi...

Je tiens à remercier vivement Messieurs Benoît Maunit et Cyril Colas de l'ICOA pour la collaboration fructueuse et sérieuse initiée au cours du projet TREMEMAP et qui se développe dans une ambiance amicale mais toujours professionnelle.

Je remercie Monsieur Rémi Dussart pour m'avoir impliqué dans l'ANR JC-JC SIMPAS sur les microdécharges en 2009. Il reste encore beaucoup à faire sur ce domaine mais je suis persuadé que les applications ne manqueront pas de venir dans un avenir très proche et que ma part à cette collaboration prendra une plus grande part.

Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient bien évidemment pas pu se faire sans l'aide des étudiants, doctorants et post-doc qui y ont participé. Donc merci à eux tous et particulièrement à Vanessa Sarron, Sotheara Chuon, Marie Girardeau, Elise El Ahmar, Khadija Arabi, Mukesh Kumar Kulsreshath, Valentin Félix et Yasmine Baloul (avec une mention spéciale). Je tiens aussi à remercier sincèrement également Monsieur Christophe Met avec qui j'ai travaillé en post-doc au GREMI et avec lequel j'avais déjà longuement travaillé au LCSR durant nos thèses respectives sur un sujet commun. Un très grand merci amical à Monsieur Jocelyn Luche, mon premier correcteur de ce manuscrit, qui m'a rejoint au GREMI pour le projet PYROPLASM après s'être connu en 199... quand nous étions étudiants. C'est une vieille histoire qui dure et durera encore longtemps.

Merci à tous.gremi pour l'aide et le soutien apportés par un grand nombre de vous au cours de toutes ces années passées au GREMI. Je remercie particulièrement Jean-Marc (pour les

discussions que nous avons régulièrement d'une porte à une autre), Pascal (pour le soutien reçu sur les expériences traitement de liquide), Sébastien, Christophe D, Guy, Julien... Bien évidemment dans cet exercice, il manque toujours des noms, mais chacun apporte sa pierre donc merci à tous !

Merci également à mes collègues avec qui je travaille à Polytech : Eric, Christophe, Chantal, Cécile, Jean-Pierre, Arnaud (ou Bernard...), Thomas, Julien... Encore une fois, toutes mes excuses à ceux que j'oublie.

Table des matières

Introduction générale	1
Curriculum Vitae	5
Partie A. Activités de recherche	7
1. Généralités sur les plasmas froids	8
2. Production de H ₂ et de gaz de synthèse par valorisation de produits issus de la biomasse	13
2.1. Introduction	13
2.2. Réacteur statarc	14
2.3. Valorisation des alcools	16
2.4. Autres sources hydrogénées	22
2.5. Coûts énergétiques	24
2.6. Voies possibles d'optimisation du procédé	27
2.7. Valorisation des produits issus de la pyrogazéification de la biomasse	29
2.7.1. Intérêt du traitement de la biomasse	30
2.7.2. Présentation du réacteur cyclone du LRGP	32
2.7.3. Principaux résultats	33
a) Traitement des huiles de pyrolyse	33
b) Effets du plasma sur les condensats	35
c) Couplage réacteur cyclone-réacteur plasma	35
2.8. Autres études effectuées sur la production de gaz de synthèse ou sur ses applications	39
2.8.1. Aide à la combustion	40
2.8.2. Oxydation partielle du méthane	43
2.9. Conclusion	44
2.10. Publications et communications liées à cette activité de recherche	45
2.11. Encadrements sur cette activité de recherche	45
3. Application des plasmas non thermiques au traitement d'effluents gazeux	47
3.1. Introduction	47

3.2. Dispositif expérimental	48
3.3. Caractérisation de l'alimentation électrique Haute-Tension	48
3.4. Dégradation des polluants	49
3.4.1. Effets de la température	50
3.4.2. Effets de la nature du polluant et de la composition initiale du mélange	52
3.4.3. Bilan sur la dégradation des polluants	54
3.5. Produits de dégradation	56
3.6. Simulation numérique : élaboration d'un modèle prédictif	64
3.7. Etude de la réaction du gaz à l'eau en DBD	67
3.8. Conclusion	68
3.9. Publications et communications liées à cette activité de recherche	70
3.10. Encadrements sur cette activité de recherche	70
4. Application des plasmas non thermiques au traitement d'effluents liquides	71
4.1. Introduction	71
4.2. Présentation du projet recherche	71
4.3. Principaux résultats	74
4.3.1. Choix du régime de la décharge	75
4.3.2. Traitement du paracétamol en solution aqueuse	77
4.3.3. Produits formés	79
4.4. Conclusion	82
4.5. Publications et communications liées à cette activité de recherche	84
4.6. Encadrements sur cette activité de recherche	84
5. Microplasmas	85
5.1. Introduction	85
5.2. Caractérisation des microdécharges	86
5.3. Durée de vie des microréacteurs	89
5.4. Voies d'optimisation de fonctionnement des microréacteurs	93
5.5. Conclusion	94
5.6. Publications et communications liées à cette activité de recherche	95
5.7. Encadrement sur cette activité de recherche	95
6. Conclusion générale et perspectives	96
Partie B. Activités d'enseignement et d'encadrement	99
Introduction	100
1. Activités d'enseignement	100

1.1. ATER	100
1.2. Maître de conférences.....	100
2. Activités d'encadrement	103
2.1. Encadrements de thèse.....	103
2.2. Encadrement de post-doctorat.....	103
2.3. Encadrement de stage M2	104
2.4. Encadrements de projets Polytech Orléans	104
2.4.1. Projets 5 ^{ième} année.....	104
2.4.2. Projets 4 ^{ième} année.....	105
Partie C. Activités administratives et collectives.....	107
Introduction.....	108
1. Activités actuelles.....	108
1.1. Pour l'Université et Polytech Orléans	109
1.2. Au GREMI	109
1.3. Participation à des jurys	110
1.3.1. Jurys de thèse.....	110
1.3.2. Jurys de baccalauréat et de BTS	110
2. Activités passées	110
2.1. Porteur d'appels à projets	110
2.2. A Polytech Orléans	111
2.3. A l'Université d'Orléans.....	112
2.4. Organisation de conférences	112
Principales publications.....	113
Production Scientifique.....	163
Références bibliographiques.....	173

Introduction générale

Ce mémoire a pour objectif de présenter mes activités de recherche et d'enseignement que j'ai réalisé depuis l'obtention de mon doctorat en 2002 en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches.

Le point commun qui relie mon travail de thèse et mes activités de recherche au GREMI est le **PLASMA**. En revanche, les domaines de pression, les sources plasmas utilisées ainsi que les diagnostics mis en œuvre n'ont rien eu de commun entre ma vie d'avant GREMI et celle qui est la mienne depuis le 1^{er} septembre 2003.

Ma thèse, obtenue en décembre 2002 à l'Université d'Orléans, a été réalisée au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR, ex-UPR4211 et devenu l'Institut de Combustion, Aérothermique Réactivité et Environnement, ICARE). Mon sujet portait sur l'Etude des précurseurs gazeux de couches minces en carbones activés thermiquement et par plasma. Elle a été réalisée sous la direction de Christian Vovelle, en étroite collaboration avec Lionel Vandembulcke et sous l'œil bienveillant et l'aide précieuse de Jean-Louis Delfau.

En 2003, j'ai traversé le campus universitaire d'Orléans pour commencer de nouvelles activités de recherches au sein du Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI, laboratoire UMR Université d'Orléans – CNRS, ex-UMR6606 et aujourd'hui UMR7344) dirigé alors par Jean-Michel Pouvesle et aujourd'hui par Chantal Leborgne.

Ma vie au GREMI a été marquée par plusieurs étapes : j'y suis entré en tant qu'ATER avec un service d'enseignement effectué à l'IUT d'Orléans au département Chimie (2003-2004). J'ai poursuivi avec un contrat CNRS d'un an (2004 - 2005) avant d'y être recruté en 2005 en tant que Maître de Conférences avec mon service d'enseignement effectué à Polytech Orléans, école d'ingénieur de l'Université d'Orléans.

A mon arrivée au GREMI, mes activités de recherche se sont déroulées dans l'équipe « Plasmas Hors Equilibre - Chimie Plasma » dirigée par le Professeur Jean-Marie Cormier. Elles ont porté principalement sur les plasmas non thermiques appliqués aux domaines de l'énergie et de l'environnement. Elles peuvent être classées en deux grandes thématiques :

- Production et applications de H₂ et du gaz de synthèse : valorisation énergétique de la biomasse et de produits issus de la biomasse ;
- Applications des décharges électriques impulsionnelles à haute tension pour la dépollution de composés organiques volatils (COV) et étude de la réaction du gaz à l'eau ;

A partir de 2009, j'ai été impliqué dans la thématique « microdécharges » coordonnée par Rémi Dussart. Mon implication sur ce thème a débuté dans le cadre d'un projet l'ANR Jeunes Chercheurs-Jeunes Chercheuses (projet SIMPAS, 2009-2013) sur la conception et les applications de micro-décharges. Ces travaux ont continué par le biais de la thèse de Valentin Félix (thèse dirigée par R. Dussart, soutenance prévue en 2016) et se prolongent actuellement avec une nouvelle thèse (début 1^{er} octobre 2016).

En parallèle, depuis janvier 2015, je coordonne un projet subventionné par la Région Centre - Val de Loire et intitulé TREMEMAP (Traitement des RESidus MEDicamenteux en Milieux Aqueux par Plasma non thermique). Ce projet s'inscrit dans la poursuite de mes activités de recherche sur la dépollution avec un changement d'orientation sur la nature des polluants : les effluents liquides.

Ces activités de recherches ont été effectuées dans le cadre de différents programmes, groupements de recherches (GDR) ou projets de recherche.

Celles ayant attiré à la production de gaz de synthèse se sont effectuées dans le cadre de :

- ANR PYROPLASM (2006-2010) : « Pyrolyse de la biomasse à haute température assistée par plasma non thermique » associant le GREMI, le LRGP (Nancy) et la société ATANOR (Rhône).
- Action Concertée Energie 2003 « Plasmhyrad : combustion assistée par hydrogène et radicaux générés par un plasma non thermique » avec les laboratoires GREMI, PRISME (ex-LME, Orléans), ICARE (Orléans) et le laboratoire LPGP (Orsay).

pour la dépollution des effluents gazeux :

- Action Concertée « Non-pollution-Dépollution, nouveaux procédés/nouvelles méthodes : DéCOV par plasma », CNRS-Ministère de la Recherche impliquant les laboratoires GREMI, LPGP et CORIA (Rouen) ;
- Convention d'étude avec la société Federal Mogul (2005) « Conversion par plasma froid du chlorure de méthylène » ;
- Groupement de Recherches Cataplasme (2002-2009) « Mécanisme de destruction des COV à basse température par association plasma froid-catalyseur » avec les laboratoires LPGP, LPTP (Palaiseau), CORIA, GREMI et LACCO (Poitiers) ;

la dépollution des effluents liquides :

- Appel à Projets Région (APR) Centre - Val de Loire 2015-2017 : « TREMEMAP : Traitement des Résidus Médicamenteux en milieu aqueux par plasma non thermique » associant les laboratoires GREMI et ICOA (Orléans) et la société Ethypharm ;

et les études réalisées sur les microplasmas ont été faites dans le cadre de :

- ANR JC-JC SIMPAS (2009-2013) : « Systèmes de Microplasmas Intégrés en Silicium ».

Pour présenter l'ensemble de mes activités au GREMI et celles au sein de Polytech Orléans et de l'Université, ce mémoire se décomposera en 3 grandes parties :

- la première, sur mes activités de recherche au GREMI depuis mon arrivée en 2003,
- la seconde, sur mes activités d'enseignement et d'encadrement,
- la dernière présentera les tâches administratives et collectives actuelles et passées.

Ainsi, dans la première partie de ce mémoire, après un court Curriculum Vitae, mes activités de recherches seront présentées en 5 chapitres.

- Le premier chapitre rappellera succinctement les principales caractéristiques des plasmas froids utilisés au cours de mes travaux de recherche ;
- Le second chapitre traitera des principaux résultats obtenus sur la production de H₂ et/ou du gaz de synthèse (mélange H₂+CO) à partir de différentes sources hydrogénées (alcools, huiles végétales, ammoniac, bois, biomasse et produits issus du traitement de la biomasse). Ces études principalement expérimentales ont été couplées à de la simulation cinétique afin d'avoir une meilleure compréhension des procédés mis en œuvre ;
- Le troisième chapitre portera sur le traitement d'effluents gazeux par des décharges impulsionnelles. L'objectif de ce travail était de montrer qu'il était possible d'améliorer l'efficacité du traitement de polluants présents en faible concentration par des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) sans couplage à d'autres procédés tels que les catalyseurs. De plus, pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques impliqués, l'étude expérimentale a été complétée par de la modélisation cinétique afin d'élaborer un outil prédictif sur le traitement par plasma des molécules et sur les espèces produites. Ces travaux ont porté sur des hydrocarbures légers en C₂ et C₃.
- Les deux derniers chapitres présenteront mes activités de recherche actuelles. Le quatrième chapitre concerne le traitement des effluents liquides par plasma non thermique et le dernier chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats concernant la mise en œuvre de microplasmas et de leur fiabilisation. Le développement de ces sources étant, à terme, de permettre leur application aux procédés de traitements d'effluents gazeux ou liquides.

A la fin de chaque chapitre, la production scientifique liée aux travaux décrits est indiquée ainsi que l'encadrement effectué. L'ensemble des publications et communications sont répertoriés à la fin de ce mémoire dans l'avant dernière section intitulée Production Scientifique.

La conclusion générale sur mes activités de recherche présentera également mes principales perspectives sur mes thèmes de recherches.

La seconde partie de ce mémoire (sections B et C) concerne la présentation de mes activités d'enseignement et d'encadrement. Je présenterai également les tâches collectives et administratives que je réalise et que j'ai pu effectuer tant au laboratoire qu'au sein de ma composante de rattachement, Polytech Orléans, et pour l'Université d'Orléans.

Curriculum Vitae

Olivier Aubry

Né le 10 décembre 1975

Nationalité française

Marié, 2 enfants

Tél. : 02 38 49 46 05 e-mail : olivier.aubry@univ-orleans.fr

Maître de Conférences à l'Université d'Orléans

Composante de rattachement : Polytech Orléans

Section CNU : 62

FORMATION

2002 : Doctorat de l'Université d'Orléans spécialité cinétique chimique. Mention très honorable. « *Etude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone activés thermiquement et par plasma* » sous la direction de C. Vovelle (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, UPR4211). Président de jury : L. Vandembulcke.

Développement et optimisation de procédés de dépôts de pyrocarbones et de films de diamant pour des utilisations industrielles.

- Mise au point et validation de deux réacteurs de dépôts : PACVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et CVD/CVI (Chemical Vapor Deposition/Chemical Vapor Infiltration) thermique.
- Analyses quantitatives des espèces chimiques (atomes, radicaux, molécules, HAP) par spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire.
- Étude de l'influence des chimies homogènes et hétérogènes sur la nature des dépôts diamant et pyrocarbones.
- Corrélations des résultats avec les structures, microtextures et propriétés mécaniques des dépôts.
- Modélisation cinétique.

1999 : DEA Cinétique Chimique, Catalyse, Modélisation option Combustion et Protection de l'Environnement, Application aux hydrocarbures obtenu à l'Université d'Orléans co-habilitée avec l'Université Pierre et Marie Curie. Mention Bien. Stage au LCSR (équipe C. Vovelle). « *Combustion catalytique en milieu pauvre et à pression atmosphérique : méthane, propane, butane* ».

→ Diminution des gaz imbrûlés, du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote produits.

- Mise au point et validation du dispositif expérimental.
- Comparaison de la réactivité de catalyseurs et analyse chimique des effluents.

1998 : Maîtrise de chimie option Chimie, Énergie, Environnement, Université d'Orléans.

Stages réalisés au LCSR (mars-avril 1998) et au CEA/DAM Le Ripault (avril-août 1998)

1997 : Licence de chimie, Université d'Orléans, mention Assez Bien.

1996 : DEUG Cursus 1, Sciences de la matière, Université d'Orléans.

PARCOURS PROFESSIONNEL

2015-2016 : Demie-délégation CNRS sur l'année, laboratoire d'accueil : GREMI.

2015 : Accueil en Délégation CNRS de 6 mois (01/02–31/08), laboratoire d'accueil : GREMI.

2005 : Maître de conférences à l'Université d'Orléans, composante Polytech Orléans (école d'ingénieur de l'Université d'Orléans), CNU 62. Laboratoire d'accueil : GREMI.

Enseignements dans le Parcours Elève Ingénieur Polytech (PEIP, niveaux L1, L2), et en cycle ingénieur (niveaux L3, M1 et M2) en spécialité Ecotechnologie Électronique et Optique.

2004-2005 : Post-doctorat au GREMI. Contrat CNRS.

2003-2004 : ½ ATER à l'IUT d'Orléans, département Chimie. Laboratoire d'accueil : GREMI.

1999-2002 : Thèse de l'Université d'Orléans et moniteur à l'Université d'Orléans (Faculté des Sciences, département chimie). Laboratoire d'accueil : LCSR (UPR4211), CNRS Orléans.

QUALIFICATIONS AUX FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

2005 : Qualification en 62^{ème} section de la CNU.

2003 : Qualifications dans les sections 31 et 33 de la CNU.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

19 publications dans des revues internationales avec comité de lecture.

41 publications dans des congrès avec actes.

27 communications orales et posters sans acte.

1 conférence invitée.

h-index : 7 (source web of science, 19 septembre 2016).

Partie A. Activités de recherche

1. Généralités sur les plasmas froids

Les plasmas froids sont étudiés depuis plus d'un siècle car ils présentent des propriétés intéressantes d'un point de vue d'efficacité chimique et de réactivité liées essentiellement au caractère hors équilibre thermodynamique de ces plasmas. Il existe un grand nombre de méthodes permettant de les produire : les faisceaux d'électrons, les rayonnements micro-ondes ou bien encore les décharges électriques. Ce sont ces dernières qui ont été utilisées dans mon travail et qui seront exposées ci-dessous.

Dans un gaz ionisé, il est possible de distinguer différents types de particules : les électrons, à la température électronique T_e , les ions et les espèces neutres caractérisés par les températures T_i et T_g , respectivement. Lorsque T_e est très élevée par rapport à T_i et T_g , le gaz ionisé obtenu est dit plasma hors équilibre ou plasma non thermique. Dans ces plasmas, tels que ceux décrits dans ce mémoire, les électrons ont des températures élevées ($\sim 10^5$ K) et les neutres (molécules, atomes...) restent à des températures proches de la température ambiante. Dans ces plasmas, la majorité de l'énergie électrique injectée pour les générer est très majoritairement convertie en énergie électronique ce qui limite le chauffage du gaz. Les électrons énergétiques sont responsables de phénomènes collisionnels inélastiques menant à l'ionisation, à l'excitation et à la dissociation des particules présent dans le milieu. Le mécanisme permettant de produire un plasma non thermique (PNT) est l'avalanche électronique. Elle est due à l'action d'un champ électrique généré par une différence de potentiel appliqué entre deux électrodes. L'avalanche électronique s'initie à partir de l'accélération d'un électron germe (dû aux radiations cosmiques, à la photo-ionisation des surfaces, ...) soumis à un champ électrique. Si l'énergie de cet électron est supérieure à l'énergie d'ionisation d'une espèce neutre A (molécule ou atome) alors cette espèce subira une ionisation avec la libération d'un électron supplémentaire dans le milieu selon la réaction suivante :



L'électron généré subit alors les mêmes influences que le premier électron et peut également ioniser l'espèce neutre présente et produire un nouvel électron, et ainsi de suite. Ce phénomène appelé avalanche électronique est caractérisé par le premier coefficient de Townsend, α , qui exprime la densité électronique n_e par unité de longueur, x , le long d'un champ électrique [1].

$$\frac{dn_e}{dx} = \alpha \cdot n_e \quad (\text{éq. 2})$$

La probabilité qu'un ion libère un électron après un choc avec la cathode, appelé 2^{ème} coefficient de Townsend, γ , dépend de la nature de l'électrode. On alors l'équation suivante :

$$\gamma(e^{\alpha \cdot d} - 1) = 1 \quad (\text{éq. 3})$$

avec d , la distance inter-électrode.

L'équation 3 représente la condition nécessaire pour établir une décharge stable auto-entretenu sous un champ homogène. Pour initier une décharge électrique entre deux électrodes, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique minimum où la tension de claquage, V_d , dépend du produit pression.distance ($P.d$) avec P , la pression dans le réacteur plasma et d , la distance inter-électrodes. La Figure 1 présente les tensions de claquage, V_s , en fonction du produit $P.d$ pour différents gaz.

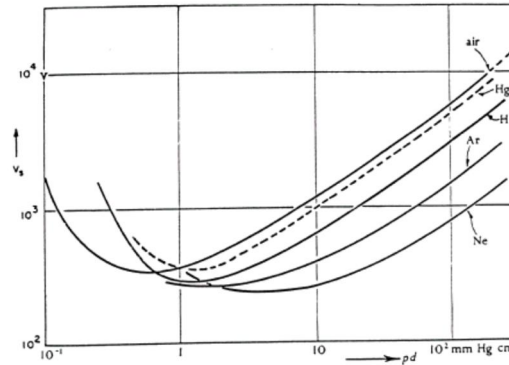


Figure 1. Courbes de Paschen, potentiel de claquage en fonction du produit pression.distance pour différents gaz [2].

La tension de claquage passe par un minimum en fonction du produit $P.d$ et la nature du gaz et des électrodes où est réalisée la décharge. A basse pression, la décharge électrique est plus difficile à générer à cause de la plus faible probabilité de collisions entre les particules. A haute pression, la tension de claquage augmente car le libre parcours moyen est faible et les électrons ne peuvent pas acquérir une assez grande énergie entre deux collisions successives. Dans les gammes élevées de $P.d$ (> 100 Torr.cm), le mécanisme de décharge impliqué est de type « streamer » (filament). La Figure 2 résume la formation du filament plasma. Dans ces conditions, des micro-décharges sont observées. La propagation du front d'ionisation (10^7 à 10^8 cm.s⁻¹) est alors plus rapide que celle d'une avalanche électronique classique. Initialement, l'avalanche électronique qui est générée se dirige vers l'anode. La différence de mobilité entre les électrons et les ions conduit à la formation d'un front d'électrons qui se propage vers l'anode avec des ions positifs quasi-immobiles à l'arrière générant un champ de charge d'espace opposé au champ appliqué.

A partir d'un certain nombre de charges dans le milieu ($\sim 10^8$), qui correspond au critère de Meek [3], le champ induit devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué. Ce champ induit accélère alors la propagation du front négatif générant des électrons secondaires par photo-ionisation dans le gaz ou par photo-émission sur la cathode. Des avalanches secondaires sont produites au niveau du nuage électronique alors que le front négatif (de l'avalanche primaire) se propage jusqu'à l'anode. Un canal de plasma contenant des électrons et des ions est alors formé. Ce canal, « streamer » ou filament, est globalement neutre électriquement.

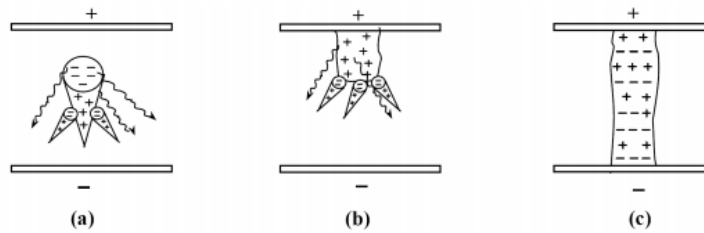


Figure 2. Illustration du développement d'une décharge filamentaire a) transition avalanche-filament ; b) propagation du filament et c) formation du canal [4].

Sans intervention, la décharge peut passer à l'arc. La transition vers l'arc correspond à une forte augmentation du courant jusqu'à ce que la densité d'électrons produite suffise à thermaliser les particules lourdes et à chauffer le gaz. La décharge d'arc est un phénomène peu intéressant dans les domaines d'applications liés à la dépollution car il est coûteux énergétiquement, réduit spatialement et destructif pour les électrodes. La Figure 3 présente la propagation d'un streamer dans le temps et la transition à l'arc en fonction du courant.

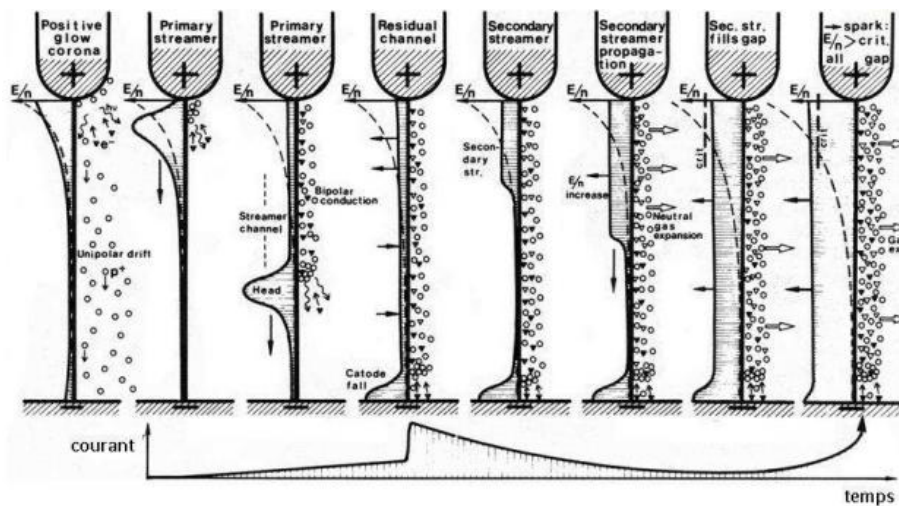


Figure 3. Illustration de la transition avalanche électronique au régime d'arc [5].

Pour éviter le passage en régime d'arc, différentes solutions sont possibles :

- Diminuer le produit $P.d$ pour réaliser des décharges de type Townsend. Typiquement, des distances inter-électrodes de quelques centaines de μm sont nécessaires, ce qui n'est pas forcément compatibles avec des applications à pression atmosphérique ;
- Localiser la décharge générée avec une répartition non uniforme du champ électrique initial pour éviter de court-circuiter les électrodes par un canal de décharge, comme c'est le cas avec les décharges couronnées ;
- Limiter le courant injecté par l'utilisation d'un ballast résistif qui entraîne la réduction de la tension appliquée lors de l'augmentation du courant de décharge ;
- Insérer un diélectrique entre les deux électrodes permettant de limiter l'énergie qui passe dans chaque canal de décharge.

Les principales caractéristiques des décharges filamenteuses à la pression atmosphérique sont indiquées dans le Tableau 1.

Durée (ns)	1 – 10
Vitesse de propagation (cm.s ⁻¹)	10 ⁸
Rayon d'un filament (mm)	0,1
Densité de courant (A.cm ⁻²)	100 - 1000
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁴ – 10 ¹⁵
Energie électronique moyenne (eV)	1 - 10

Tableau 1. Caractéristiques des décharges filamenteuses de type DBD [6].

Les réactions chimiques produites dans le milieu dépendent fortement des espèces produites lors des collisions électroniques avec les particules présentes dans le milieu et donc des caractéristiques de la décharge (densité électronique, énergie électronique moyenne...). La Figure 4 présente la répartition de la puissance consommée dans les processus collisionnels électroniques en fonction de l'énergie moyenne des électrons dans une décharge dans l'air à pression atmosphérique.

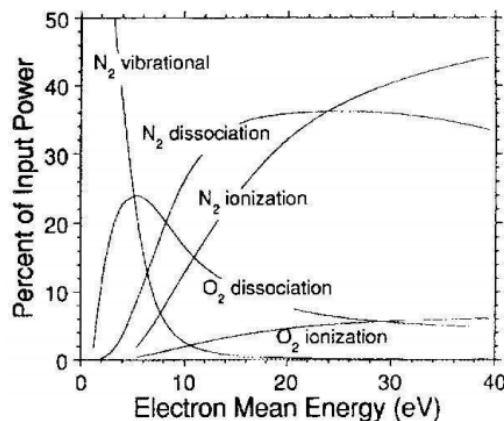


Figure 4. Proportion de la puissance consommée dans les processus collisionnels électroniques conduisant à l'excitation, la dissociation et l'ionisation de N₂ et O₂ en fonction de l'énergie moyenne des électrons injectée dans le plasma à pression atmosphérique dans l'air [7].

Pour les faibles énergies moyennes des électrons (cas des décharges filamenteuses), la majeure partie de la puissance consommée sert à exciter les états vibrationnels de N₂, puis par ordre d'importance à dissocier O₂, ioniser N₂ puis O₂. O₂ est bien connu pour « quencher » fortement les métastables de l'azote conduisant à la formation d'oxygène atomique [8-11].

Dans les plasmas froids, les processus réactionnels élémentaires impliqués peuvent être répartis en deux catégories, les processus primaires et secondaires, en fonction du temps (Figure 5). L'efficacité du processus primaire dépend fortement de la manière dont est déposée l'énergie dans la décharge et donc du type d'alimentation haute-tension utilisée : impulsionnelle, continue,

alternative... Les processus secondaires impliquent les espèces produites lors du processus précédent et correspondent à des réactions chimiques « classiques » pour des temps plus longs (jusqu'à 10^{-3} s). L'efficacité globale d'un procédé de plasma non thermique dépend donc de l'efficacité des processus primaires et secondaires pour générer des espèces chimiques pouvant réagir avec les molécules visées (polluant, ...) en fonction des applications visées.

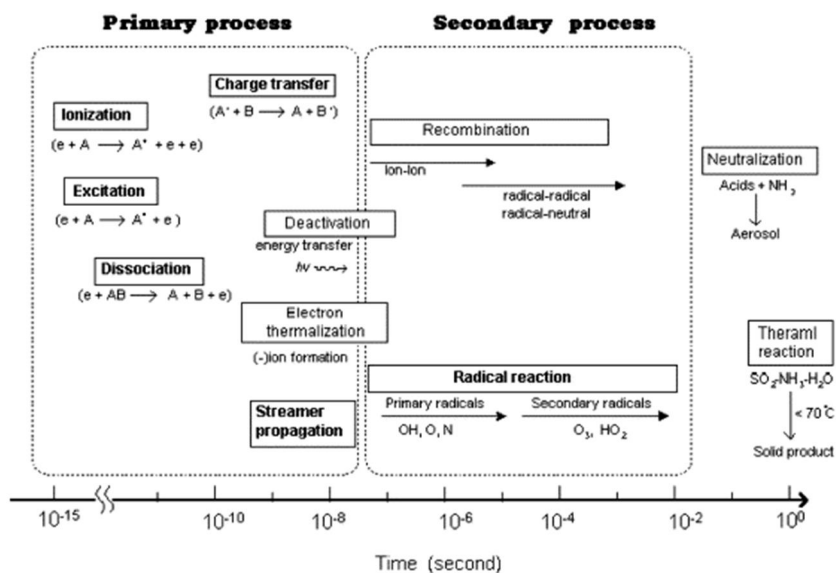
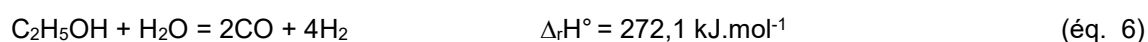
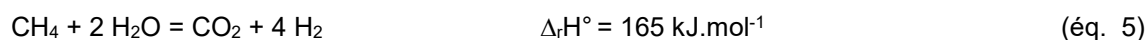
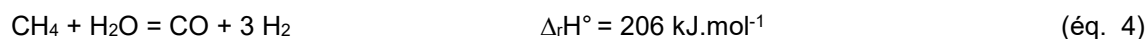


Figure 5. Evolution temporelle des processus élémentaires impliqués dans les plasmas non thermiques [12].

2. Production de H₂ et de gaz de synthèse par valorisation de produits issus de la biomasse

2.1. Introduction

L'hydrogène est considéré comme l'une des sources potentielles d'énergie du 21^{ème} siècle grâce à sa combustion sans émissions polluantes ou par son utilisation dans les Piles à Combustible. Malheureusement, l'hydrogène ne se trouve pas à l'état naturel dans les conditions normales de température et de pression. Il est donc nécessaire de le synthétiser ou de le produire à partir de molécules hydrogénées. De nombreux procédés peuvent être utilisés pour produire H₂, tels que l'électrolyse ou les procédés catalytiques à partir d'alcools ou d'hydrocarbures (sources d'hydrogène provenant de la biomasse et renouvelables) [13-22]. Ces procédés mettent en jeu des réactions endothermiques et nécessitent un fort apport d'énergie pour réaliser la synthèse d'hydrogène. Par exemple, la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse (H₂ + CO) par vapo-reformage nécessite habituellement des procédés « hautes » températures étant donné que la plupart de ces réactions sont endothermiques à 298 K, comme le montre les équations 4, 5 et 6.



Les procédés plasma non-thermique permettent de produire de l'hydrogène à des rendements élevés à pression atmosphérique et à température proche de l'ambiante à partir de différentes sources hydrogénées : alcanes, alcools, Dans ces procédés plasmas, il est possible de produire, à basse température, des espèces actives (radicaux) par les électrons énergétiques présents dans la décharge [23-36]. Cela conduit à produire du gaz de synthèse pour un coût énergétique plus faible que les procédés à « haute » température comme l'a montré plusieurs études réalisées au GREMI sur le vapo-reformage à partir de CH₄ [23,31,30,37].

En 2003, à mon arrivée au GREMI, l'étude bibliographique menée a montré que le procédé plasma non thermique n'avait été que très peu, voire pas du tout, utilisé pour le vapo-reformage d'éthanol contrairement aux techniques catalytiques qui faisaient l'objet de nombreuses publications [13-18]. La production de gaz de synthèse à partir d'alcools est intéressante car elle met en œuvre des ressources renouvelables pour la production d'énergie ; les alcools pouvant être produits à partir de la biomasse contrairement aux sources hydrocarbonées. L'objectif de ce travail était d'obtenir une meilleure compréhension des procédés mis en jeu avec l'analyse des espèces chimiques produites et d'évaluer le rendement énergétique de production de H₂ en fonction des conditions opératoires (mélange injecté, paramètres électriques de la décharge...).

Ce travail a débuté en 2003 par l'étude du vapo-reformage de l'éthanol pour la production de gaz de synthèse ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2 CO + 4 H_2$). Il s'est ensuite étendu, au cours de la thèse de Khadija Arabi (2009-2011) à d'autres composés hydrogénés (alcools, ammoniacque, bois) pouvant être issus du traitement de la biomasse. En complément, un projet sur la valorisation des gaz issus de la pyro-gazéification de la biomasse (ANR PYROPLASM) a été effectué.

2.2. Réacteur statarc

Les premières études ont été effectuées avec des mélanges liquides éthanol/eau. La Figure 6 présente un schéma du réacteur utilisé, nommé statarc (stationnary arc), et les principales caractéristiques courant/tension de l'alimentation électrique utilisée. La décharge électrique est alimentée par l'alimentation haute tension (transformateur haute-tension AUPEM SELF1® : 230 V-5kV, $I_2=155$ mA, $f=50$ Hz). Le mélange injecté est vaporisé à l'intérieur même du réacteur grâce à la chaleur délivrée par les électrodes en graphite entre lesquelles a lieu la décharge électrique et qui génère le plasma. Les électrodes sont séparées par une distance de 10 mm. Dans ce réacteur, les électrodes sont chauffées par l'énergie échangée au niveau des gaines cathodiques et anodiques (chutes de tensions cathodiques et anodiques). Le liquide injecté dans le réacteur peut alors être vaporisé par l'augmentation de température induite par le chauffage des électrodes.

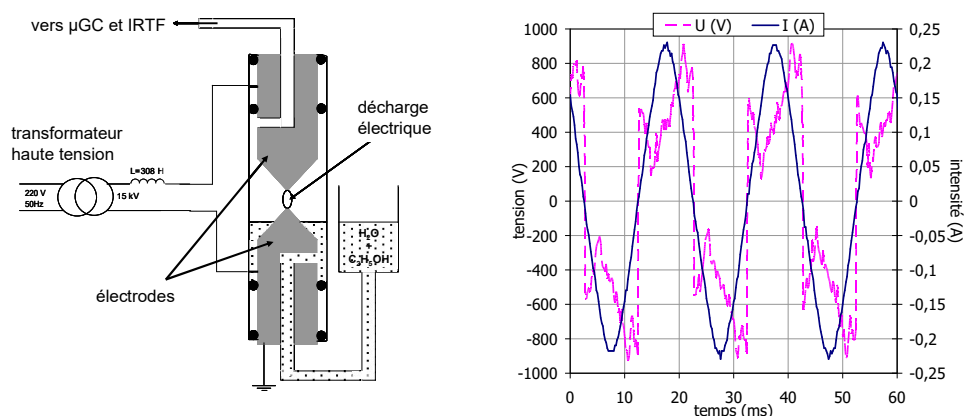


Figure 6. a) Schéma du réacteur expérimental Statarc avec injection par évaporation et signaux typiques tension et courant en fonction du temps pour un mélange Éthanol/eau [38].

La décharge produite est de type Décharge Luminescente à Pression Atmosphérique (DLPA). Les intérêts de cette décharge sont :

- sa stabilité, qui permet de réaliser des diagnostics optiques résolu en temps,
- sa géométrie radiale le long d'une fine colonne plasma qui ne varie pas en fonctionnement.

Le rayon de la colonne plasma générée entre les deux électrodes est difficilement défini comme le montre les photographies de la décharge présentées Figure 7.

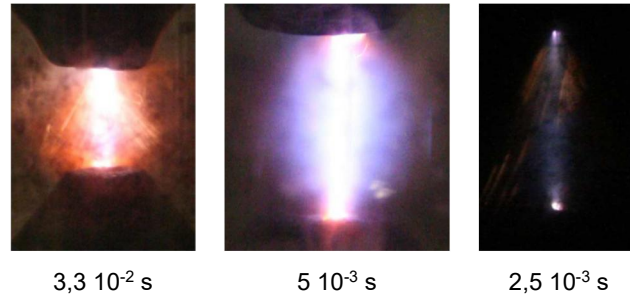


Figure 7. Photographies de la décharge à différents temps d'exposition.

Les principales caractéristiques de la décharge statorc correspondent aux décharges de type décharges glissantes (glidarc) :

- Courant < 1 A ;
- $3000 < T_{\text{colonne plasma}} \text{ (K)} < 7000$;
- $T_e = 1$ eV ;
- Puissance électrique injectée < 100 W.

Au cours des travaux de thèse de Khadija Arabi, nous avons pu déterminer plus précisément le fonctionnement de la décharge statorc et ses principales caractéristiques (température rotationnelle, espèces présentes dans la décharge...) [39]. En effet, de par la géométrie cylindrique de cette décharge et par sa stabilité dans l'espace au cours du temps, les diagnostics optiques ont pu être mis en œuvre. Un exemple de spectre d'émission optique de la bande OH obtenu pour un mélange éthanol-eau est présenté Figure 8.

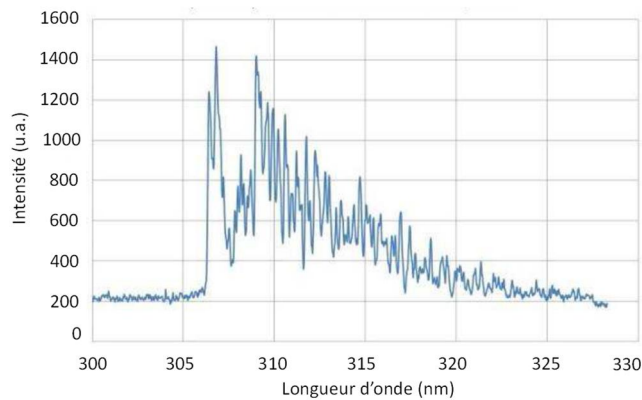


Figure 8. Spectre expérimental d'émission de la bande OH ($A^2\Sigma^+, v=0$) \rightarrow OH ($X^2\Pi, v'=0$) dont la tête se situe à 306,4 nm dans un mélange méthanol-eau.

Plusieurs expériences, à partir de mélanges réactionnels variés (CO-O₂-N₂-CO₂ ; Éthanol-Eau ; Méthanol-Eau) ont été menées pour déterminer les principales espèces moléculaires générées dans les décharges en fonction des conditions opératoires. Ainsi, selon les mélanges étudiés nous avons pu considérer les bandes de Swan de C₂, les raies de CN ou de OH.

Par comparaison des rapports des groupes de raies des spectres expérimentaux et de spectres simulés [40], nous avons pu en déduire que la température rotationnelle du canal ionisé dans nos

expériences était comprise entre 6000 et 7000 K. Cette température est élevée pour un plasma dit non-thermique mais il convient de noter que compte tenu des forts gradients thermiques existants et du caractère filiforme de cette décharge, ce plasma est fortement hors équilibre. Les mesures de température à la pointe des électrodes et sur les parois du tube du réacteur (diamètre interne : 30 mm ; diamètre externe : 33 mm) ont montré qu'il existait en effet de fortes variations de températures au sein du réacteur. A la pointe des électrodes supérieures et inférieures des températures de 162°C et 91°C, respectivement ont été mesurées pour des décharges réalisées avec seulement de l'eau injectée dans le réacteur. Les températures sur les parois, face aux pointes des électrodes, sont dans ces conditions de 362°C et de 261°C, respectivement. Les résultats de la température de la colonne plasma ont pu être comparés de manière valable avec un modèle simplifié de la décharge suivant le modèle de Raizer [4].

2.3. Valorisation des alcools

L'analyse du gaz sec, après passage du gaz dans un piège cryogénique (-20°C) placé en sortie du réacteur, a révélé que les produits formés étaient majoritairement H₂, CO et CO₂ (Figure 9) [38].

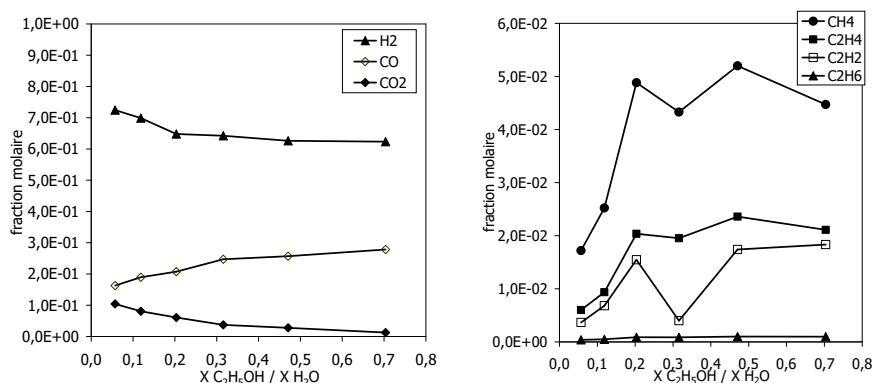


Figure 9. Composition des gaz « secs » en fonction du rapport éthanol/eau initial (rapports molaires initiaux calculés en phase vapeur).

Peu d'espèces hydrocarbonées sont produites et leurs fractions molaires demeurent toujours inférieures à 0,05 dans l'ensemble du domaine éthanol/eau étudié. Une augmentation de la teneur initiale en C₂H₅OH conduit à une faible diminution de la fraction molaire de H₂ et à une augmentation de celle de CO.

En phase gazeuse non condensée (dite « humide »), une forte diminution des concentrations des produits analysés dans le gaz dit « sec » (Figure 10) est observée. En condition « humide », aucun autre produit n'est observé et seuls les réactifs non consommés se retrouvent en complément des produits détectés en condition sèche. L'évolution observée précédemment sur les gaz secs pour la fraction molaire de H₂ est modifiée. En condition humide, elle augmente légèrement (de 0,29 à 0,32) quand la fraction molaire initiale de C₂H₅OH augmente. Les concentrations des autres espèces ont des tendances similaires à celles évoquées dans la phase gazeuse dite sèche mais

présentent des concentrations plus faibles. Les bilans C/O et C/H se trouvent identiques à ceux qui correspondent au mélange réactif initial. La concentration de H₂O est estimée à partir des bilans atomiques.

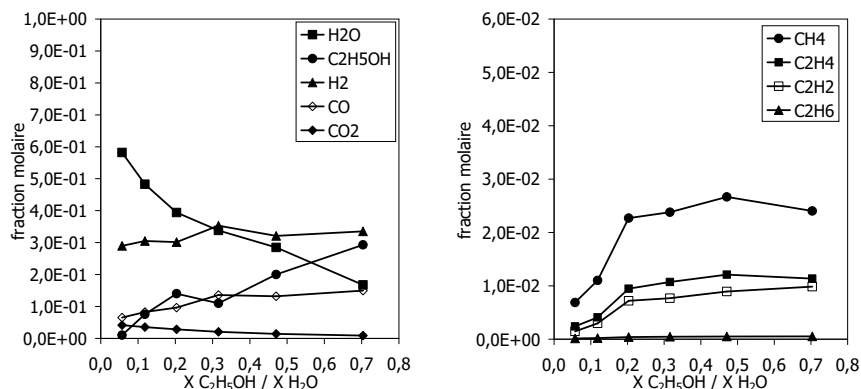


Figure 10. Composition des gaz en condition humide en fonction du rapport éthanol/eau initial (rapports molaires initiaux calculés en phase vapeur).

Ce travail a permis de montrer que le vapo-reformage de l'éthanol à pression atmosphérique par plasma non thermique était une technique prometteuse. En effet, nos résultats sont proches de ceux décrits dans la littérature avec l'utilisation de réacteurs catalytiques (Tableau 2).

	Cette étude	Catalyse Auprêtre <i>et al.</i>	Catalyse Llorca <i>et al.</i>
Ethanol/eau initial	0,05 - 0,72	0,33	0,07
H ₂	0,62 - 0,72	0,44 - 0,72	0,65 - 0,738
CO	0,16 - 0,28	0,07 - 0,20	-
CO ₂	0,10 - 0,12	0 - 0,21	0,216 - 0,242
CH ₄	0,017 - 0,052	0 - 0,21	0,003 - 0,008

Tableau 2. Fractions molaires de H₂, CO, CO₂, CH₄ des gaz secs en fonction du rapport éthanol/eau et des techniques utilisées par Auprêtre *et al* [16] et Llorca *et al.* [17].

Les réacteurs catalytiques et notre décharge électrique permettent d'obtenir globalement des concentrations du même ordre de grandeur pour H₂, CO, CO₂ et CH₄. Nous pouvons observer que le procédé plasma permet d'atteindre des concentrations élevées de H₂ dans une plus grande gamme de mélange réactif éthanol/eau qu'avec les réacteurs catalytiques.

Ce travail s'est poursuivi par la thèse de Khadija Arabi (soutenue le 3/11/2011) et qui portait sur le comportement de différents composés hydrogénés dans le réacteur plasma : méthanol, éthanol, phénol, ammoniac et un traitement direct du bois. En complément du dispositif expérimental précédent, une évolution notable sur le dispositif expérimental a été effectuée en complétant le procédé d'injection des mélanges liquides par l'utilisation d'une pompe d'injection. L'injection liquide s'effectue alors par le centre de l'électrode supérieure directement dans la décharge (Figure 11).

Ainsi, le débit de liquide injecté est parfaitement contrôlé et régulé contrairement à l'injection dite par évaporation.

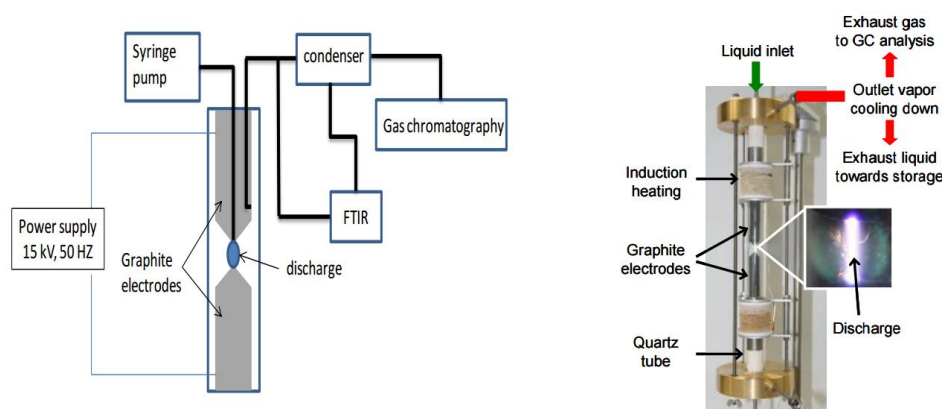


Figure 11. Schéma et photographie du réacteur Stataarc avec injection par pousse-seringue.

Pour les expériences réalisées avec l'injection par évaporation, les résultats avec le méthanol et le phénol correspondent à ceux déjà décrits précédemment pour les mélanges éthanol-eau en termes de produits formés (nature et concentration) [39,41].

Dans le cas du procédé d'injection par pousse-seringue, nous avons pu mettre en évidence l'influence du débit d'injection sur la production du gaz de synthèse pour les trois alcools étudiés. Une diminution du débit d'injection du liquide (correspondant à une augmentation du temps de séjour au sein du réacteur) conduit à une augmentation de la production en H₂ et en CO contre une diminution de la quantité de CO₂ (Figure 12).

Globalement, la composition du mélange gazeux produit dépend de la teneur initiale en éthanol et du débit d'injection du mélange liquide. Pour une teneur d'alcool donnée, une augmentation du débit a pour conséquence une légère diminution de la quantité de H₂ produit (66 % pour 30 mL/h à 62 % pour 130 mL/h sur le gaz sec produit). Par contre, la quantité de CO produit évolue à l'opposé de celle du CO₂ en fonction du débit alcool-eau. Cette évolution antagoniste entre le CO et le CO₂ correspond en réalité à un avancement plus grand de la réaction de « water gas shift, WGS », ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Par cette réaction, la production de CO₂ est favorisée quand les teneurs initiales en alcool sont plus faibles (plus grande concentration en eau initialement injectée) dans le cas des faibles débits (temps de séjour plus long au sein de la zone réactionnelle).

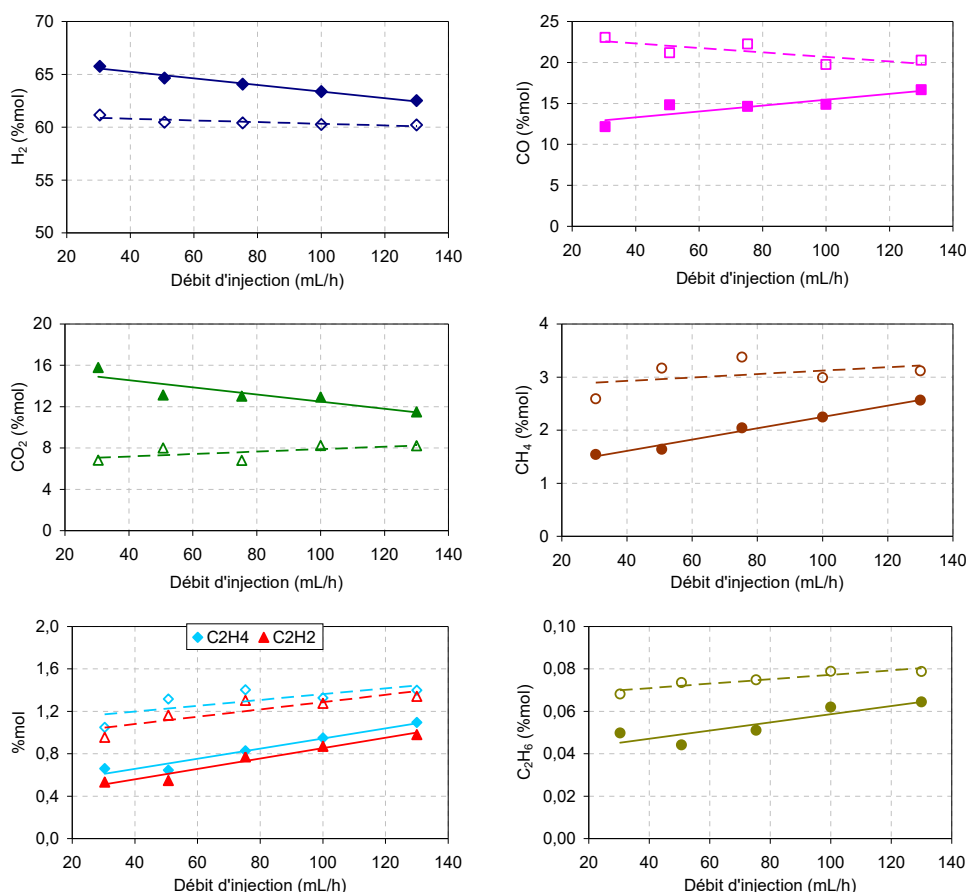
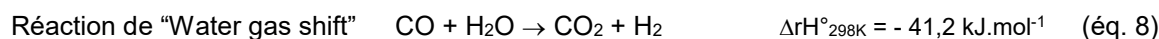
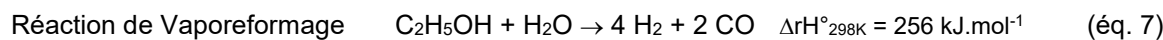


Figure 12. Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection ($X_{C_2H_5OH} = 0,09$ Symboles pleins) et ($X_{C_2H_5OH} = 0,16$ symboles vides).

Les tendances sur l'évolution des concentrations des produits présentées Figure 12 sont observées pour l'ensemble des alcools étudiés au cours de ce travail et a pu être en partie interprété à l'aide d'un schéma réactionnel global à deux réactions.

Ainsi, pour l'éthanol :



La Figure 13 présente une comparaison des fractions molaires obtenues pour H₂, CO et CO₂ en fonction de la fraction de CO convertie à partir des deux réactions ci-dessus (traits pleins) et les fractions molaires expérimentales obtenues (pointillés). Les flèches indiquent les intersections entre les concentrations expérimentales et les concentrations théoriques. Lorsque les flèches sont superposées, une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et ce modèle global à deux réactions est obtenue.

Ce modèle simplifié permet également d'indiquer qu'une augmentation de la concentration initiale en alcool dans le mélange initial conduit à un enrichissement en H₂ et CO₂ du gaz produit par une plus grande contribution de la réaction WGS. La validité du modèle implique également les limites

possibles de production de H₂ qui se situent entre 0,60 et 0,66 en fraction molaire pour les mélanges éthanol-eau. Ce schéma a deux réactions a également été utilisé pour les mélanges phénol-eau et méthanol-eau (en utilisant la réaction de craquage en première réaction pour cet alcool). Les mêmes observations que celles formulées ci-dessus dans le cas des mélanges éthanol-eau ont pu être établies.

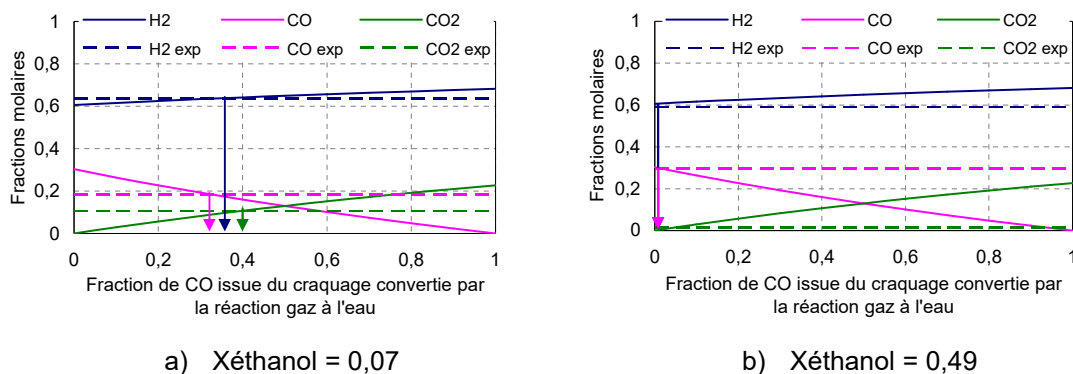


Figure 13. Fraction de CO issue du vapo-reformage d'éthanol convertie par la réaction WGS.

Effet de la nature du mélange alcool-eau

D'autres alcools (méthanol et phénol) ont été injectés dans le réacteur. Globalement, les effets des paramètres opératoires (débit d'injection, composition alcool + eau, ...) ont permis d'obtenir des résultats similaires à ceux décrits précédemment comme le montre les figures suivantes pour les mélanges méthanol + eau et éthanol + eau.

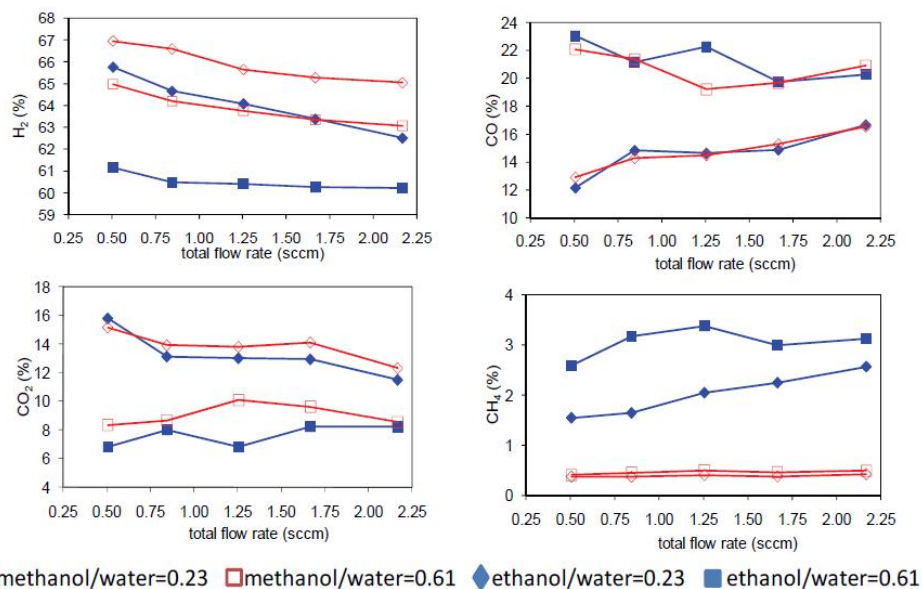


Figure 14. Concentrations de H₂, CO, CO₂ et CH₄ en fonction du débit total du liquide injecté et du rapport alcool/eau initial.

Un résultat particulièrement intéressant issu de ces observations a été d'établir un lien entre la composition des gaz secs obtenus et les rapports atomiques initiaux H/C et H/O, où l'ensemble des atomes H, C et O initialement injectés sont considérés (alcool et eau) pour l'ensemble des alcools étudiés (Figure 15).

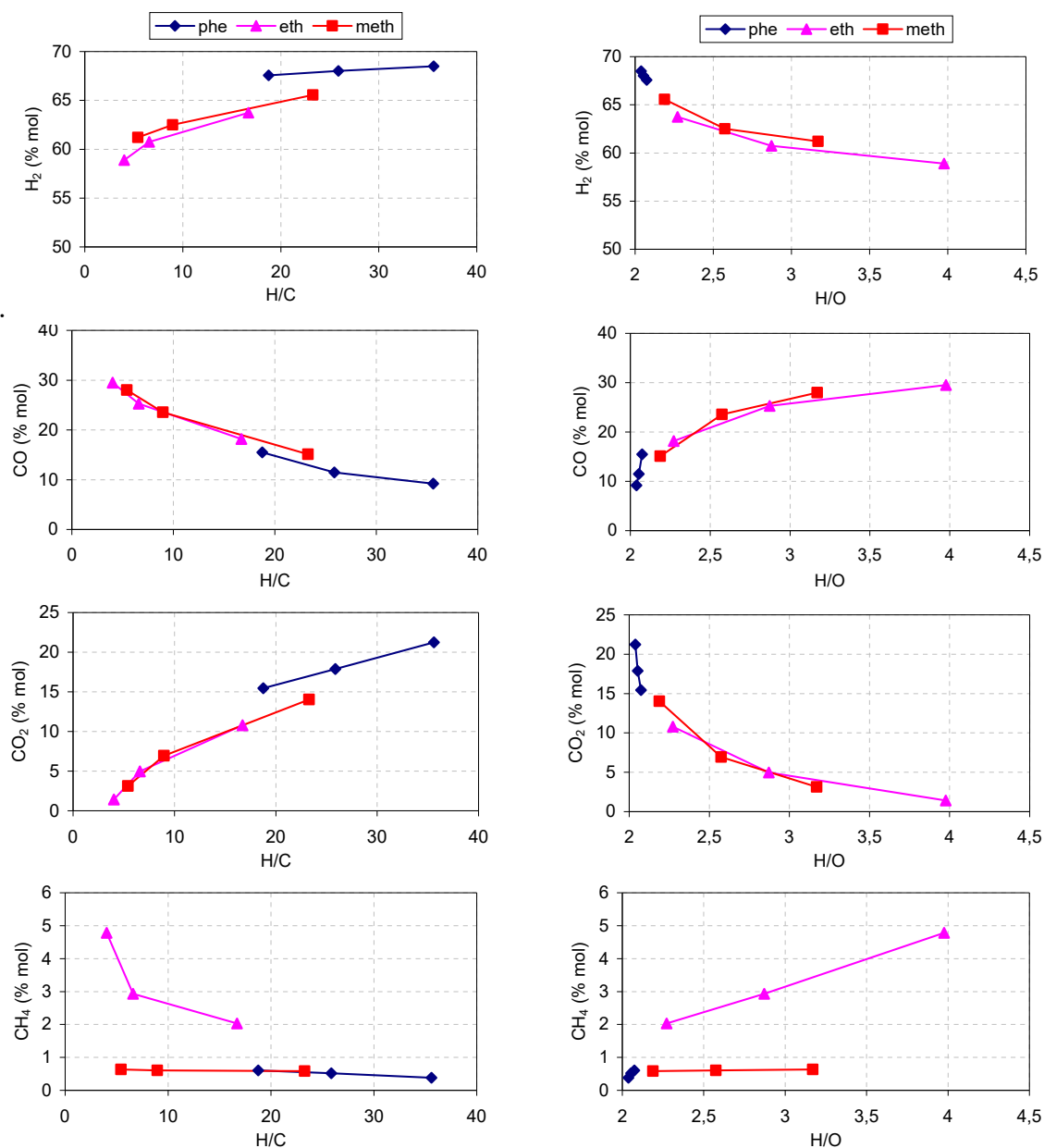


Figure 15. Pourcentages molaires des espèces produites en sortie du Statac « gaz secs » pour différents mélanges alcools + eau en fonction des rapports H/C et H/O (carré : méthanol + eau ; triangle : éthanol + eau ; losange : phénol + eau)

Il est aussi possible d'observer que le rendement de production H₂/CO semble dépendre de la composition initiale mais pas directement de la nature des alcools mis en jeu (Figure 16) [41]. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que lorsque la concentration initiale en alcool augmente, nous observons une augmentation en H₂ et une baisse de CO au profit de la production de CO₂ par la réaction de *water-gas shift*.

Une diminution de la concentration initiale en alcool conduit à une diminution de la quantité de H₂ produite par la réaction de vapo-reformage $R-OH+H_2O \rightarrow CO+H_2$.

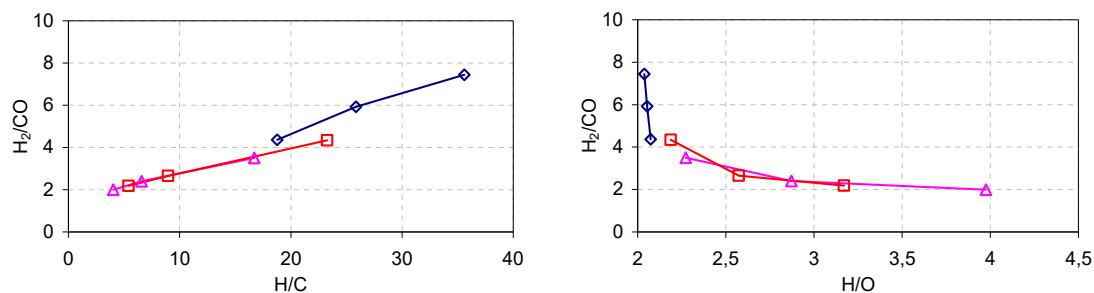


Figure 16. Rapport H₂/CO en fonction des rapports molaires H/C et H/O.

□ méthanol + eau; △ éthanol + eau; ◇ phénol+eau.

2.4. Autres sources hydrogénées étudiées

Les alcools ne sont pas les seuls produits qui peuvent être des sources de gaz de synthèse. En pratique, toute molécule ayant des atomes d'hydrogène peut être une source de H₂. Des études précédentes menées au laboratoire ont permis de montrer la possibilité d'utiliser des alcanes. Des études complémentaires ont donc été effectuées sur la production de gaz de synthèse à partir de NH₃ dilué dans l'eau ou bien encore l'huile végétale [39,41]. Parce que l'ammoniaque est facilement transportable et stockable, il peut être une source intéressante d'hydrogène par reformage *in-situ*. En ce qui concerne l'huile végétale, il s'agissait d'étudier la potentialité de ce type de composés pour la production de gaz de synthèse. De nombreuses huiles peuvent être produites à partir de diverses cultures. Ces composés peuvent alors être facilement stockés et transportés.

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de ces expériences est identique à celui utilisé dans le cas du vapo-reformage des alcools par la méthode d'injection par la pompe. Le Tableau 3 regroupe les principaux résultats obtenus.

Inlet mixtures	H/O	H/C	flow rate (sccm)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
13% vol. NH ₃ + H ₂ O	2.45	-	1.25	55	0.6	-	-
Pure Vegetable oil	2.25	1.5	0.026	63.5	14.5	21.5	0.38
10% vol. Vegetable oil + H ₂ O	2.1	28.3	0.026	59.6	27.7	17.1	0.4

Tableau 3. Concentrations des espèces produites en gaz sec à partir du traitement de l'ammoniaque et de l'huile végétale.

La concentration en H₂ obtenue à partir du mélange d'ammoniaque est légèrement inférieure à celle obtenue à partir des mélanges d'alcool pour des débits de liquides et des rapports H/O identiques. Avec le mélange H₂O + NH₃, le débit du gaz sec produit est élevé (225 mL.min⁻¹). Sans NH₃ dans l'eau, le débit de gaz produit est beaucoup plus faible (3,75 mL.min⁻¹ mais il est uniquement composé de H₂ et CO₂ avec des % molaires de 76,8 et 23,2, respectivement). En complément de la quantité de gaz produit, un des avantages de travailler avec un mélange H₂O + NH₃, est la faible quantité de sous-produits formés comme le montre la Figure 17.

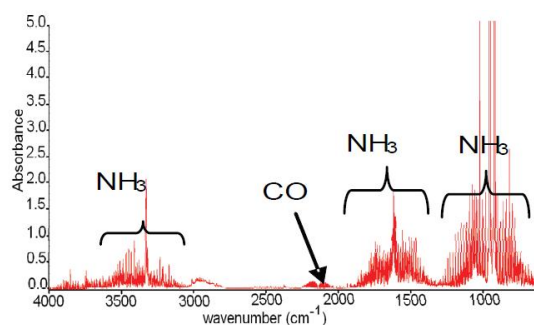


Figure 17. Spectre Infra-Rouge d'un mélange $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$ traité dans le réacteur statarc.

La présence de CO dans le gaz sec produit révèle qu'il y a réaction entre les électrodes de graphite du réacteur statarc et les espèces oxygénées produites dans la décharge (H_2O , OH, O, ...). Le taux de consommation des électrodes de graphite a été estimé à $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$, ce qui est très faible en comparaison avec le débit du mélange liquide injecté. Pour des applications nécessitant de faibles teneurs en CO, l'utilisation d'électrodes métalliques permettrait d'éliminer la production de ce composé.

Dans le cas des mélanges avec les huiles végétales, nous observons que leur dilution dans l'eau ne modifie que faiblement la concentration en H_2 dans le gaz sec produit. En revanche, une forte dépendance de la dilution est observée sur les concentrations obtenues en CO et CO_2 : à partir du traitement des émulsions, CO est favorisée et CO_2 diminue. Il est à noter qu'à partir de l'huile végétale pure, des dépôts carbonés ont pu être observés sur les parois du réacteur. Dans les expériences avec des mélanges d'alcools, ces dépôts sont présents pour les concentrations les plus élevées d'éthanol seulement.

Traitement direct du bois

Les sources hydrogénées liquides ne sont pas les seules possibles pour la production de H_2 . Nous avons pu étudier au laboratoire au cours de ces travaux pour produire du gaz de synthèse. Le bois comme source potentielle d'hydrogène. Dans ce cas, l'électrode supérieure du réacteur statarc a été substituée par du bois (Figure 18) avec une pointe graphite comme électrode [42].

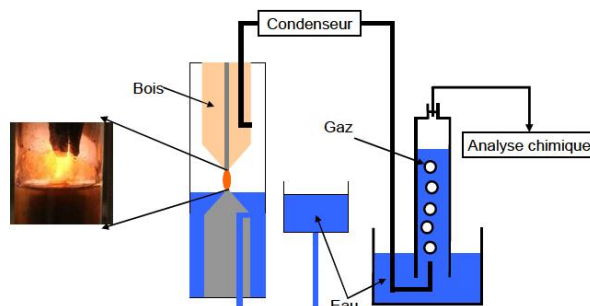


Figure 18. Dispositif expérimental pour le vapo-reformage du bois.

Suivant la distance inter-électrode, les quantités de H₂, CO, CO₂ produits dans le gaz sec en sortie du réacteur sont proches de celles obtenues à partir des mélanges alcool-eau (Tableau 4).

D _{int} (cm)	Analyse de gaz sec produit (%mol)							Débit de gaz produit (L/h)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
1	57,8	17,9	22,5	1,2	0,33	0,25	0,04	5,6
2,5	58,3	19,3	19,7	2,3	0,16	0,27	0,09	13,6

Tableau 4. Traitement du bois par vapeur d'eau. Concentration des espèces produites en gaz sec et débit de gaz produit (L/h) en fonction de la distance inter-électrodes.

Un des points remarquables relevé dans cette étude a porté sur le bilan énergétique. En effet, le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du gaz produit par la conversion plasma de la masse de bois consommée est supérieur à celui du bois. Pour 2,5 g de bois consommé dans la décharge, le PCI du gaz produit est de 58 kJ alors que celui de cette quantité équivalente de bois est de 46 kJ. La combustion du bois fournit donc une énergie plus faible comparée à celle obtenue par la combustion du gaz produit. Il semble donc que le traitement plasma puisse permettre une meilleure valorisation énergétique de la biomasse en supposant que ce procédé puisse avoir un rendement suffisant pour des applications à l'échelle industrielle. Bien évidemment, l'intérêt de cette technique est fortement dépendant de la source d'énergie électrique utilisée pour alimenter la décharge.

2.5. Coûts énergétiques

La composition du gaz de synthèse obtenu est un critère important pour l'évaluation du procédé en termes de qualité du gaz de synthèse mais il n'est pas le seul. Une autre caractéristique essentielle est le coût énergétique (EC, en kWh.kg_{H₂}⁻¹) qui représente la puissance consommée pour produire une quantité donnée de H₂. Pour que le procédé puisse avoir une application future, il est primordial de s'intéresser à ce paramètre. Il permet de plus de comparer les procédés mis en œuvre pour produire le gaz de synthèse.

Le coût énergétique est calculé suivant l'expression suivante :

$$EC_{H_2} = \frac{P}{m_{H_2}} \quad (\text{éq. 9})$$

avec P la puissance électrique consommée par heure et m_{H₂} la masse de H₂ produite.

La puissance électrique consommée par la décharge, P, est calculée à partir des mesures de courant, i_(t), et de tension, u_(t), au cours du temps :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u_{(t)} i_{(t)} dt \quad (\text{éq. 10})$$

avec T, la période.

Les Figure 19 montrent l'évolution du débit de gaz sec produit et du coût énergétique pour la production de 1 kg de H₂ en fonction de la fraction molaire d'éthanol injecté dans le réacteur plasma.

Le débit de gaz en sortie du réacteur, après condensation, augmente en fonction de la quantité d'éthanol introduit dans le mélange traité (Figure 19a). Le débit de gaz produit triple lorsque la fraction molaire initiale d'éthanol est multipliée par un facteur 5. Avec un débit d'injection constant, le coût énergétique diminue avec la quantité d'éthanol injectée dans le réacteur plasma (Figure 19b).

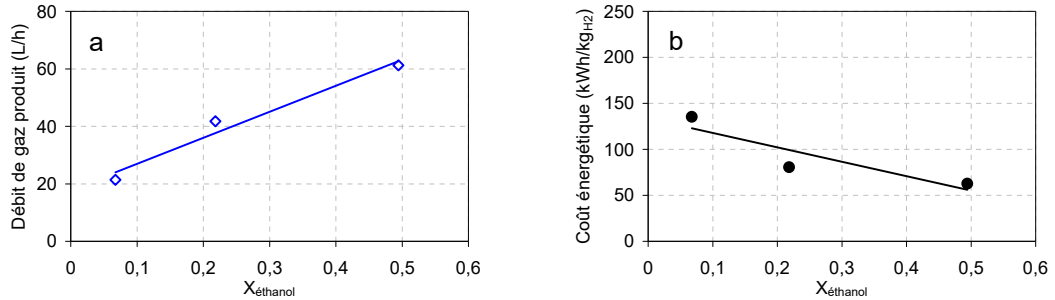


Figure 19. Evolution a) le débit de gaz produit (L/h), b) le coût énergétique (kWh/kg- H_2) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté (Débit mélange alcool+eau injecté = 75,3mL/h).

Comme observé précédemment pour la composition du gaz produit, la nature de l'alcool ne semble pas être un paramètre important sur le coût énergétique. En revanche, la composition atomique, C H O, du mélange injecté semble constituée un facteur important sur la valeur du coût énergétique de production de H_2 (Figure 20).

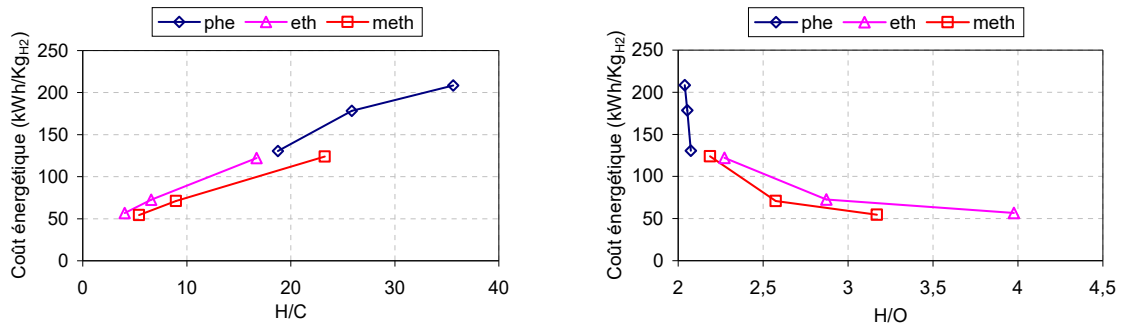


Figure 20. Coût énergétique de production de H_2 en fonction H/C et H/O (injection par pompe d'injection)
 ◇ phénol+eau; △ éthanol + eau; □ méthanol + eau.

Globalement, quelle que soit la nature de l'alcool, une augmentation de sa fraction molaire (diminution de H/C et augmentation de H/O) dans le mélange injecté conduit à une diminution du coût énergétique par une augmentation de la quantité de gaz produit malgré une légère augmentation de la puissance consommée dans le même temps.

Dans le Tableau 5, les coûts énergétiques pour les différentes sources hydrogénées étudiées sont reportés. En comparant les valeurs obtenues avec les mélanges alcoolisés et avec de l'eau seule, nous constatons qu'avec l'eau seule EC_{H_2} est très élevé ($3246 \text{ kWh.kg}_{H_2}^{-1}$), dû au faible débit de

gaz de synthèse produit dans ce cas ($0,6 \text{ L.h}^{-1}$). Avec une augmentation de la concentration initiale d'alcool dans le mélange injecté, le débit de gaz sec produit augmente, quel que soit l'alcool.

Mélange	Composition molaire du mélange injecté	H/O	H/C	H ₂ (% mol)	débit gaz produit (L.h ⁻¹)	EC _{H₂} (kWh.kg _{H₂} ⁻¹)	Y _{H₂} (g _{H₂} .kWh ⁻¹)
1	9,4% CH ₃ OH + H ₂ O	2,19	23,28	65,5	20	135	7,4
2	28,7% CH ₃ OH + H ₂ O	2,57	8,97	62,5	42	71	14,1
3	58,5% CH ₃ OH + H ₂ O	3,17	5,42	61,2	60	54	18,5
4	6,8% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	2,27	16,71	63,7	20	122	8,2
5	21,8% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	2,87	6,59	60,7	39	73	13,7
6	49,4% C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	3,98	4,02	58,9	58	57	17,5
7	0,01% C ₆ H ₅ OH + H ₂ O	2,05	34,16	68,5	10	238	4,2
8	0,013% C ₆ H ₅ OH + H ₂ O	2,065	26,47	68,0	12	202	4,9
9	0,018% C ₆ H ₅ OH + H ₂ O	2,09	19,35	67,6	17	125	8
10	13% NH ₃ + H ₂ O	2,45	-	55	10	189	5,3
11	100% H ₂ O	2	-	66,1	0,6	3246	0,3

Tableau 5. Coût énergétique de production de H₂ à partir de différents mélanges alcools+eau (débit d'injection du mélange initial = $75,3 \text{ mL.h}^{-1}$).

Le coût énergétique pour produire H₂ dans notre dispositif plasma est du même ordre de grandeur que les autres procédés plasmas et sources hydrogénées (CH₄, alcools) décrits dans la littérature (Tableau 6 et 7) [43,44].

method	H ₂ O/MeOH	H ₂ (g/(kW h))	ref
thermodynamic limit	100:0		(ΔH) 22
2H ₂ O → H ₂ + H ₂ O ₂		23.4	
H ₂ O → H ₂ + 1/2 O ₂		28.7	
kinetic limits			22
absolute quenching	100:0	5.2	
ideal quenching		10	
superideal quenching		13	
electrolysis	100:0	20	15,25
photocatalysis	100:0	0.01	26
microwave plasma	100:0	10	22
AC gliding arc spray	100:0	1.3	27
pulsed gliding arc spray	100:0	13	20
pulsed corona	100:0	2	28
ferroelectric packed bed	100:0	0.12	14
thermodynamic limits			(ΔH_{298}) 29
CH ₃ OH → 2H ₂ + CO	0:100	290	+49.51 kJ/mol
CH ₃ OH(liq) + H ₂ O(liq) → CO ₂ + 3H ₂	1:1 (moles/mole)	238	+ 90.7 kJ/mol
pulsed corona	16:84 (mass/mass)	32.7	23
AC corona w/Ar	0:100	4.1	30
ferroelectric packed bed	0:100	0.5	14
dielectric barrier	0:100	0.30	31
AC corona	0:100	1.2	30
arc discharge (15 kV at 50 Hz)	76:24 (vol/vol)	18.5	12
glow discharge electrolysis	0:100	69	13
glide arc spray	0:100	176 ± 35	this work (highest)
thermal/steam reforming	various	128	19

Tableau 6. Rendement énergétique de la production de H₂ par différents procédés plasmas (en encadré les travaux publiés par le GREMI en 2006) [43].

Production method	Initial composition	Conversion degree, %	Energy yield, g(H ₂) kWh ⁻¹	Reference
Microwave (2.45 GHz) plasma	Ar + C ₂ H ₅ OH	almost 100	0.37	[10]
Laval nozzle arc discharge	C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	50-90	100	[17]
Glid arc spray	Ar + CH ₃ OH	up to 33	176	[20]
Dielectric barrier discharge	CH ₃ OH + CO ₂ /H ₂ O	up to 100	3.3	[21]
	C ₂ H ₅ OH + CO ₂ /H ₂ O		6.7	
Microwave (2.45 GHz) plasma	Ar + C ₂ H ₅ OH	98.4*	0.55	[40]
Microwave (2.45 GHz) plasma	Ar + CH ₃ OH	almost 100	1.4	[43]
	Ar + C ₂ H ₅ OH + H ₂ O		0.5	
Microwave (2.45 GHz) plasma	Ar + CH ₃ OH	100	0.29	[44]
	Ar + CH ₃ OH + H ₂ O		0.41	
Microwave (2.45 GHz) plasma	N ₂ + C ₂ H ₅ OH	99.9	14.8	present work

*conversion into H₂, total alcohol conversion up to 100%

Tableau 7. Comparaison des rendements énergétiques de la production de H₂ par différents procédés plasma [44].

Ces coûts de production demeurent encore élevés comparés aux limites thermodynamiques et aux objectifs visés par les feuilles de route de l'Union Européenne [45] ou du Département de l'Energie Américain [46] qui visent des coûts de 60 g_{H2}.kWh⁻¹ (16,7 kWh.kg_{H2}⁻¹). Ces valeurs sont à comparer au coût énergétique de production de H₂ par électrolyse, 50 kWh.kg_{H2}⁻¹. Il est à noter que dans le réacteur statarc, dans le cas de l'eau seule, par la méthode d'évaporation, nous avons un coût énergétique prohibitif de 6500 kWh.kg_{H2}⁻¹.

2.6. Voies possibles d'optimisation du procédé

Comme nous l'avons vu dans nos expériences, les coûts énergétiques demeurent encore élevés. La méthode d'injection du mélange a un effet notable sur le coût de production de H₂. Si le mélange alcool + eau est injecté en phase liquide et évaporé dans le réacteur par le chauffage dû au contact direct du liquide et de l'électrode inférieure du statarc, EC_{H2} est plus élevé, en comparaison avec l'injection par la pompe d'injection comme le montre la Figure 21.

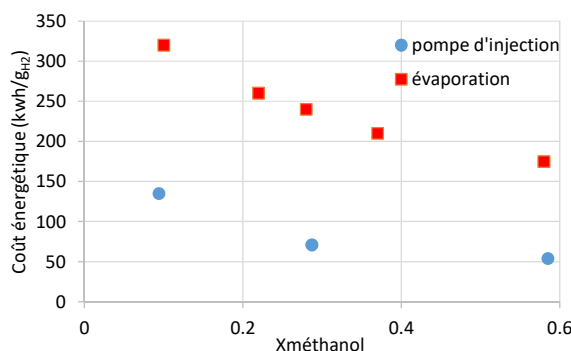


Figure 21. Coût énergétique (kWh.kg_{H2}⁻¹) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté et de la méthode d'injection (évaporation et injection par pompe d'injection (75,3 mL.h⁻¹)).

Un plus faible débit de gaz est produit par la méthode d'évaporation, il y a donc moins de quantité d'hydrogène produit en comparaison avec la seconde méthode d'injection. Cette diminution de la quantité de H₂ produite peut s'expliquer : sans la pompe d'injection, le liquide est évaporé à

l'intérieur du réacteur par l'échauffement de l'électrode inférieure. Cette vaporisation est un processus lent. Une faible part de la vapeur produite rentre alors en contact avec la décharge, ce qui produit donc de faibles quantités de H₂. En parallèle, une grande part du liquide vaporisé peut être condensée sur les parois du réacteur (un fort gradient de température existe dans le réacteur) ou en sortie du réacteur sans avoir subi de réaction. De plus, une très grande proportion de la puissance électrique injectée peut ensuite être perdue en comparaison des puissances nécessaires pour vaporiser et produire les réactions chimiques comme cela sera montré ci-dessous. Dans le cas de l'injection par la pompe, le mélange injecté est totalement vaporisé à l'intérieur de l'électrode supérieure et la quasi-totalité de ce gaz est en contact direct avec la décharge. Il semble donc possible d'optimiser le procédé plasma mis en œuvre pour limiter le coût de production de H₂.

Evaluation des pertes dans le réacteur statarc

Dans le dispositif expérimental statarc, les pertes de puissance dans les différentes conditions expérimentales ont été estimées. Pour cela, un bilan énergétique a été effectué en calculant les énergies nécessaires pour vaporiser les mélanges injectés, E_{vap} (en kJ.mol⁻¹), et l'énergie impliquée dans les réactions chimiques, E_r (en kJ.mol⁻¹), en considérant uniquement la réaction de vapo-reformage dans le cas des mélanges éthanol-eau par exemple ou phénol-eau. Dans le cas du méthanol, seule la réaction de craquage a été considérée mais des résultats identiques sont obtenus.

La différence entre l'énergie totale injectée, E_{tot} (en kJ.mol⁻¹), et la somme $E_{vap} + E_r$ peut être considérée, en première approximation, égale aux pertes énergétiques.

Dans le cas des mélanges alcool + eau, $E_{vap} = E_{vap,alcool} + E_{vap,H_2O}$ avec $E_{vap,alcool}$ et E_{vap,H_2O} les énergies nécessaires pour vaporiser l'alcool et l'eau, respectivement, à partir des mélanges injectés.

Où, l'énergie nécessaire pour vaporiser l'espèce i , $E_{vap,i}$ est calculée à partir de :

$$E_{vap,i} = \Delta_{vap} H_i \cdot \frac{V_{inj,gaz}}{V_m} \cdot M_i \cdot \%i_{gaz} \quad (\text{éq. 11})$$

avec $\Delta_{vap} H_i$, la variation d'enthalpie de vaporisation de l'espèce i (en kJ.mol⁻¹) ;

$V_{inj,gaz}$, le volume gazeux injecté de l'espèce i (en L) ;

V_m , le volume molaire (en L.mol⁻¹) ;

M_i , la masse molaire de l'espèce i (en g.mol⁻¹),

$\%i_{gaz}$, est le pourcentage molaire de l'espèce i en phase gazeuse dans le mélange injecté.

$$E_t, \quad V_{inj,gaz} = V_{inj,liq} \cdot \left(\frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_{mélange} \cdot P} \right) \quad (\text{éq. 12})$$

avec ρ , masse volumique du mélange alcool-eau (en g.L⁻¹) ;

$V_{inj,liq}$, volume de liquide injecté (en L) ;

R , la constante des gaz parfaits ;

P , la pression (en Pa) ;

T , température (en K).

Le Tableau 8 présente le bilan énergétique et l'évaluation du pourcentage des pertes énergétiques par rapport à l'énergie totale injectée pour différentes compositions de mélanges éthanol + eau et pour les deux méthodes d'injection (évaporation et pompe d'injection) étudiées. L'évolution des pertes globales en fonction de la fraction molaire initiale est similaire pour l'ensemble des alcools étudiés avec leur fraction molaire (non présenté ici).

Lorsque la quantité d'éthanol dans le mélange injecté augmente, l'énergie consommée pour l'évaporation du mélange liquide diminue (correspondant à une diminution de la température d'ébullition du mélange avec Xalcool) et celle consommée par la réaction de vapo-reformage de l'éthanol diminuent.

injection par pousse-seringue				Part de l'énergie totale consommée		
%vol C ₂ H ₅ OH (liq)	Evap (Wh)	Er (Wh)	Etot (Wh)	Vaporisation (%)	Réaction (%)	Pertes (%)
0,07	0,94	0,121	1,77	53,1	6,8	40,1
0,22	0,48	0,115	1,01	47,5	11,4	41,1
0,49	0,32	0,112	0,76	42,1	14,7	43,2
Injection par évaporation						
%vol C ₂ H ₅ OH (liq)	Evap (Wh)	Er (Wh)	Etot (Wh)	Vaporisation (%)	Réaction (%)	Pertes (%)
0,07	1,98	0,124	3,54	55,9	3,5	40,6
0,22	1,44	0,121	3,32	43,4	3,6	53,0
0,49	1,01	0,116	3,14	32,2	3,7	64,1

Tableau 8. Comparaison des puissances consommées et perdues et évaluation des pertes pour le vaporeformage de l'éthanol en fonction de la composition éthanol + eau injectée et de la méthode d'injection dans le réacteur statarc.

Les résultats montrent qu'une très grande part de l'énergie injectée dans le réacteur statarc n'est pas utilisée (entre 40 et 60%). Il est donc possible de diminuer le coût énergétique de production de H₂ en limitant les pertes en améliorant l'isolation thermique, en améliorant l'injection du liquide dans le volume de la décharge ; comme c'est le cas avec la pompe d'injection où le liquide est introduit directement au sein de l'électrode supérieure puis dans la décharge, ou en modifiant la géométrie du réacteur. Rappelons que ce réacteur de laboratoire avait pour objectif de pouvoir étudier la décharge elle-même par méthode spectroscopique afin d'obtenir de meilleures connaissances sur la décharge elle-même. Il est donc possible d'améliorer efficacement le procédé de vapo-reformage des alcools avec ce type de procédé plasma. La limitation des pertes permettant d'augmenter d'un facteur 2 le rendement énergétique.

2.7. Valorisation des produits issus de la pyrogazéification de la biomasse

Ces activités de recherche sur la valorisation énergétique de la biomasse et des produits issus de la biomasse se font faits particulièrement dans la cadre du projet ANR PYROPLASM coordonné par l'équipe chimie-plasma du GREMI (porteur du projet : J.M. Cormier) et qui s'est déroulé entre 2006 et 2010 (durée du projet : 3 ½ ans). L'objectif de ce projet était de concevoir et d'étudier en laboratoire un nouveau procédé de craquage des produits issus de la pyrolyse de la biomasse pour

la production de gaz de synthèse ou l'enrichissement en H₂ du gaz issu de la pyrolyse de la biomasse. De plus, il devait également de permettre le développement, à long terme, d'une nouvelle voie d'épuration par voie sèche des gaz issus de la pyro-gazéification de la biomasse permettant alors une simplification du schéma de procédé avec un nombre d'équipements plus réduit, la suppression du dispositif de lavage (source de difficultés opératoires, tels que corrosion, fuites, etc.), la simplification de la conduite de l'unité et la possibilité de contrôler le niveau d'épuration du gaz par ajustement des conditions opératoires du milieu plasma.

Le projet a été effectué en collaboration avec le laboratoire LRGP (Nancy, Meurthe et Moselle) et la société ATANOR (Irigny, Rhône). Il a comporté deux principaux aspects. Le premier concernait la faisabilité d'un couplage d'un réacteur de pyrolyse avec un réacteur plasma. Le second, plus fondamental, était dédié à l'identification et à l'étude des mécanismes physico-chimiques impliqués.

2.7.1. Intérêt du traitement de la biomasse

En France, l'utilisation de la biomasse se limite essentiellement pour des usages domestiques (<10 Mtep/an). La consommation de biomasse dans les chaudières industrielles ne dépasse pas 1 Mtep/an. L'utilisation de la biomasse comme vecteur de chaleur et d'énergie représente une perspective forte due à l'augmentation des prix des énergies fossiles et aux obligations d'augmenter la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité et la production de carburants (directive européenne 2009/28/CE [47]). Il apparaît donc très probable que des applications locales de la biomasse se développeront. Dans un tel schéma d'évolution, la pyrolyse et la gazéification constituent des étapes importantes (Figure 22).

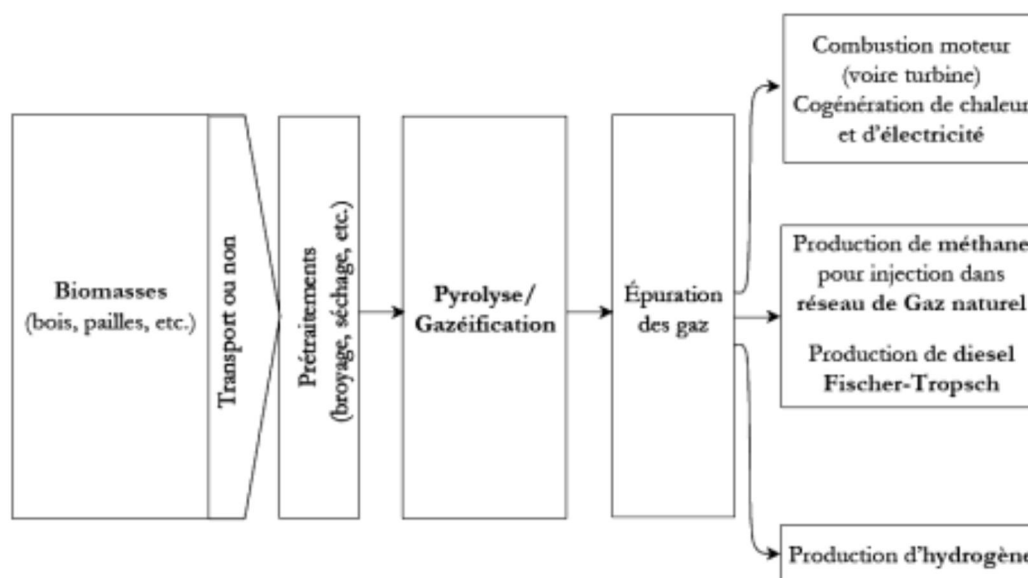


Figure 22. Principales filières de la gazéification de la biomasse [48].

La gazéification, qui est une oxydation partielle, permet la transformation du bois ou de la biomasse en gaz de synthèse avec une composition moyenne de l'ordre de 15-21% H₂, 10-22% CO, 11-13 % CO₂, 1-5% CH₄ et N₂ principalement (en gazéification) et un rapport H₂/CO compris entre 0,5 et

1. La composition du gaz dépend de la nature du gazéifieur utilisé : à lit fixe, à contre-courant, à co-courant.... Le gaz produit peut être utilisé pour différentes applications en fonction de son PCI et de sa pureté. En effet, une des problématiques de ce gaz est qu'il peut être pollué par la présence de goudrons, de particules, Ainsi, la présence d'impuretés peut conduire à encrasser les catalyseurs, pouvant être utilisé dans les applications, ce qui peut les rendre inactifs ou moins efficaces. L'épuration des gaz issus de la pyro-gazéification de la biomasse est donc nécessaire avant une utilisation dans des moteurs ou des turbines. Différentes techniques d'épuration des gaz existent comme le montre le tableau suivant.

Composés à traiter	Techniques possibles	
	Basse température (< 200°C)	Haute température (> 400°C)
Particules	Filtre à manches, lavage humide, électrofiltre (ESP en anglais)	Cyclone, filtre céramique ou métallique
Goudrons	Lavage humide à l'eau ou avec des solvants, ESP humide, adsorption, filtre à manche	Craquage thermique et/ou catalytique, à la vapeur avec des catalyseur de type Ni/Olivine par ex.
Composés alcalins	Séparés en tant que particules solides ou par dissolution	Séparés en tant que particules solides < 600°C
NH ₃	Lavage humide	Transformation catalytique en N ₂
H ₂ S, COS, R-SH	Lavage, adsorption sur ZnO	En développement
HCl	Lavage	En développement

Tableau 9. Différentes Techniques d'épuration des gaz [49].

En fonction de la quantité d'impuretés présentes et de leur nature, différentes filières de valorisation des gaz issus de la pyrogazéification de la biomasse sont possibles (Tableau 10).

Applications	Goudrons (mg/Nm ³)	Particules (mg/Nm ³)	Composés alcalins (mg/Nm ³)	Ammoniac (mg/Nm ³)	Composés chlorés (mg/Nm ³)	Composés soufrés (mg/Nm ³)
Moteur gaz	< 50	< 50	< 1	< 50	< 10	< 100
Turbine gaz	< 5	< 30		~ ppmv		
Système Fischer-Tropsch, production d'hydromène ou de gaz naturel de substitution	~ ppmv					

Tableau 10. Filières de valorisation du gaz de synthèse en fonction de la nature et des quantités d'impuretés [48].

Les procédés plasmas peuvent être mis en œuvre à plusieurs niveaux dans le procédé de pyrogazéification :

i) Pour le traitement direct de la biomasse.

La pyrogazéification directe par plasma est réalisée généralement par des procédés plasmas thermiques [50-55]. Dans ces conditions, le PCI du gaz issu du traitement plasma est relativement faible en comparaison du PCI moyen de la biomasse.

ii) Pour la purification et la valorisation des produits issus du traitement de la biomasse.

Ce traitement peut être réalisé en ligne après une pyrogazéification « classique » où les produits (gaz, solides et liquides) peuvent être traités par PNT [26,56,57] ou par plasma thermique [58] pour purifier le gaz ou enrichir le mélange gazeux en H₂. Dans l'étape de valorisation des produits issus du traitement de la biomasse, la dernière voie possible est un traitement pouvant être réalisé *ex-situ* comme c'est le cas pour le vapo-reformage des alcools par exemple. Un grand nombre de produits (alcools, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), huiles de pyrolyse...) peuvent alors être traités. Les procédés plasmas appliqués sont dans ce cas majoritairement des PNT [32,43,59-61].

2.7.2. Présentation du réacteur cyclone du LRGP

Un schéma général de principe de fonctionnement du réacteur cyclone et du traitement des effluents produits est présenté Figure 23. Le réacteur cyclone, chauffé par induction, est le siège des réactions de dégradation de la biomasse. Il est alimenté par une suspension de particules de biomasse (sciure de bois calibrée, 300 µm environ, provenant du broyage de granulés) à un débit de 200 à 380 g.h⁻¹. Ces particules de bois circulent dans le réacteur grâce à de l'azote injecté à un débit ajustable (de 2 à 19.10⁻⁴ kg.s⁻¹).

Les particules injectées réagissent au contact des parois chaudes du cyclone et produisent du charbon et des produits gazeux. La majorité du charbon (résidus solides) produit s'accumule à la base du réacteur cyclone et les vapeurs condensables s'évacuent par une sortie située à la tête du cyclone. Par l'utilisation d'échangeurs successifs à la sortie du réacteur cyclone, les goudrons lourds et légers présents dans les gaz évacués sont condensés et un filtre électrostatique placé à la fin de ligne d'évacuation des gaz et vapeurs piège les aérosols. Les gaz et les vapeurs condensables entrent alors dans la partie récupération des produits non solides et peuvent être purifiés et/ou valorisés.

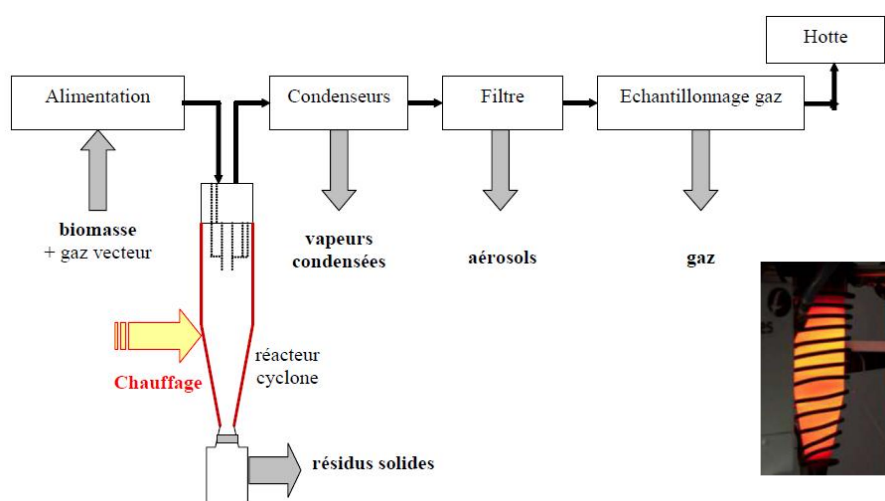


Figure 23. Schéma de principe du montage expérimental et photographie du réacteur cyclone.

En fonction de la température des parois du réacteur cyclone, les proportions de solides, liquides et gaz produits peuvent varier [62,63]. Par exemple, en dessous de 880 K, le rendement en liquide devient très faible car les particules de biomasse sont insuffisamment converties au cours du traitement.

2.7.3. Principaux résultats

Le travail effectué par le GREMI pour valoriser les produits issus du traitement de la biomasse par le réacteur cyclone a été effectué en deux phases.

- La première phase portait sur la production de gaz de synthèse à partir des bio-huiles légères et lourdes, matières condensables, produites par le réacteur cyclone lors de la pyrolyse de la biomasse. L'intérêt était de montrer si un post-traitement par plasma des différentes huiles condensées à la sortie du réacteur cyclone permettait de les valoriser par la production de gaz de synthèse. Le réacteur plasma utilisé dans cette étude était le réacteur statarc précédemment présenté dans ce mémoire.
- La seconde phase a consisté à coupler directement le réacteur de pyrolyse avec un réacteur plasma pour traiter l'ensemble des produits issus d'un réacteur de pyrolyse. Pour cela, un réacteur plasma spécifique a été conçu. Les effets de la puissance du plasma sur les différents effluents (solide, liquide, gaz, aérosols) issus du réacteur cyclone ont été étudiés. Le réacteur plasma a été intégré au dispositif expérimental en différents points : directement en sortie du réacteur cyclone, le long de la chaîne de condensation des huiles, au système du traitement des aérosols...

a) Traitement des huiles de pyrolyse

La première phase du travail a été consacrée au traitement des huiles de pyrolyse (goudrons condensés à la sortie du réacteur cyclone) par une décharge de type statarc. Deux types d'huiles de pyrolyse ont été traités : Huiles Légères (HPL) et Huiles Lourdes (HPH). La nature des huiles dépend de la température des parois du réacteur de pyrolyse (cyclone) comme le montre le Tableau 11.

T_{paroi} (K)	Composition molaire	
	HPL	HPH
900	$\text{C}_1\text{H}_{1.78}\text{O}_{1.39}$	$\text{C}_1\text{H}_{1.15}\text{O}_{0.44}$
1166	$\text{C}_1\text{H}_{1.49}\text{O}_{0.20}$	$\text{C}_1\text{H}_{1.01}\text{O}_{0.23}$

Tableau 11. Compositions molaires des bio-huiles (en base sèche) obtenues au LRGP [64].

L'injection des huiles de pyrolyse dans le réacteur statarc a été effectuée avec la pompe d'injection précédemment présentée dans ce chapitre (Figure 24). Plusieurs compositions (huiles de pyrolyse pures, émulsions d'huiles de pyrolyse et d'eau, mélanges huiles + éthanol...) et débit d'injection des mélanges dans la décharge ont été étudiés.

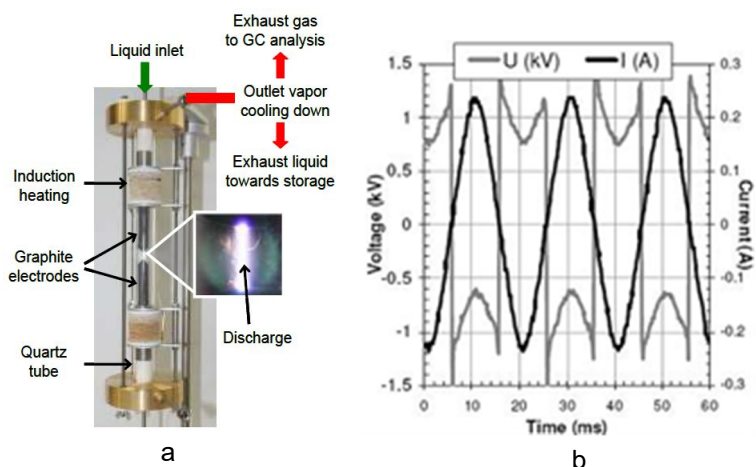
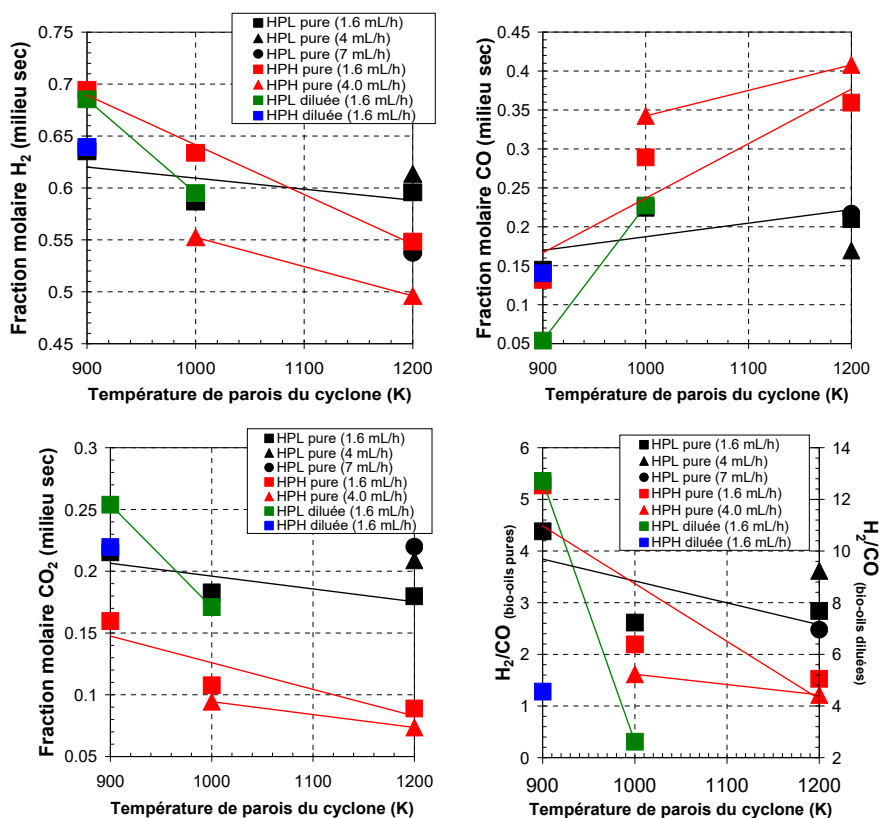


Figure 24. a) Photographie du réacteur statorc utilisé pour le reformage des huiles de pyrolyse et b) signaux courant-tension types.

L'analyse globale de la composition des gaz « secs » en sortie du réacteur plasma a fait apparaître une forte corrélation entre les concentrations des produits gazeux de traitement, la nature de l'huile de pyrolyse et la présence d'eau. Les fractions molaires des gaz secs produits ainsi que le rapport H_2/CO en fonction de la température de paroi du réacteur cyclone sont représentés sur la Figure 25. D'autres espèces chimiques, telles que le méthane et les hydrocarbures en C_2 , ont été identifiées mais présentent des fractions molaires inférieures à 0,02.



Le débit d'injection des huiles dans le réacteur plasma a peu d'influence sur les quantités de gaz de synthèse et de CO₂ produites. Le traitement plasma conduit à la production de gaz de synthèse (H₂+CO) et CO₂ avec des rapports H₂/CO pouvant atteindre des valeurs élevées (jusqu'à 10).

Finalement, les principaux résultats obtenus montrent que le reformage des bio-huiles par plasma non-thermique dépend :

- de la température de paroi du réacteur de pyrolyse que ce soit pour les HPL ou pour les HPH. Une augmentation de température des parois conduit à une diminution des fractions molaires de H₂ et CO₂ ainsi que du rapport H₂/CO ;
- de la nature des huiles. Les HPH produisent globalement plus de H₂ (sauf à 1200K) et de CO au détriment du CO₂ en comparaison avec les compositions issues du traitement des HPL ;
- de la dilution des huiles. H₂ est plus fortement produit à partir des huiles diluées dans l'eau avec une augmentation du rapport H₂/CO. Ces effets peuvent s'expliquer qu'en présence d'eau, le traitement des huiles par craquage est amélioré grâce à une plus grande efficacité des réactions de vapo-reformage ($C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO_2 + (n+m/2) H_2$) et de la réaction de « water gas shift » ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) comme observé dans le cas des mélanges alcool + eau.

b) Effets du plasma sur les condensats

A la sortie du réacteur statarc, un condenseur permet de récupérer les vapeurs condensables. Dans le Tableau 12, les bilans massiques des huiles légères ou lourdes injectées (m_h), des condensats ou liquides récupérés dans le condenseur (m_c) et de gaz (m_g) ont été réalisés à partir d'huiles légères ou lourdes. Le taux de conversion des huiles en gaz (H₂, CO et CO₂), défini comme le rapport de la masse de gaz et de la masse initiale d'huile ($m_g/m_h = [m_h - m_c]/m_h$), est égal à environ 23% (en masse) pour les huiles légères et 13% (en masse) pour les huiles lourdes. La nature des condensats récupérés après le traitement par plasma est également modifiée. Une simple mesure de la masse volumique des condensats comparée à celle des huiles avant traitement a permis de le démontrer. Ainsi, une diminution relative de la masse volumique des HPL et HPH entre 5% et 10% est observée après traitement.

Nature des huiles	T _{paroi cyclone} (K)	Débit d'injection des huiles dans le réacteur plasma mL/h	Masse huile introduite (g)	Masse condensat (g)	Masse gaz (g)	Taux de conversion (% (wt))
HPL	1200	4	7.7	5.9	1.8	23
HPH	1200	4	3	2.6	0.4	13

Tableau 12. Taux de conversion des huiles en gaz en fonction de la nature des huiles de pyrolyse.

c) Couplage réacteur cyclone-réacteur plasma

La deuxième partie de l'étude du projet ANR PYROPLASM a concerné le couplage d'un réacteur plasma dédié au réacteur cyclone (réacteur de pyrolyse) du LRGP à Nancy. Le dispositif expérimental qui a été installé est représenté sur la Figure 26.

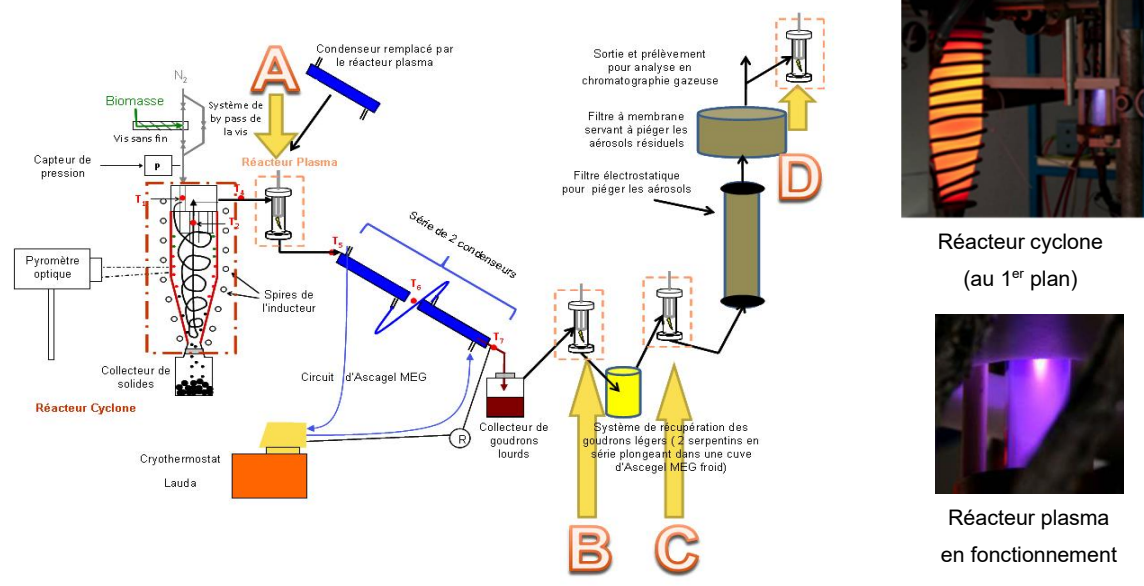


Figure 26. Schéma de l'installation couplée et photographies de l'installation en fonctionnement.

Des dispositifs de condensation et de récupération des différents produits liquides, solides et gazeux permettent d'effectuer un bilan massique complet. Le réacteur plasma peut être placé en différents endroits dans la chaîne de conversion (positions A à D sur la Figure 26).

Le réacteur plasma utilisé dans cette étude est un réacteur de type "Glidarc" (Figure 27), où l'arc généré entre l'anode et la cathode glisse sous l'effet du gaz injecté.

L'électrode interne a un diamètre de 1,5 mm et est située dans l'axe du réacteur. La seconde électrode est constituée d'un cylindre en acier inoxydable comportant un passage axial interne. La zone de post décharge peut être assimilée à une chambre cylindrique de 30 mm de diamètre de 60 mm de longueur dans l'axe de l'électrode interne.

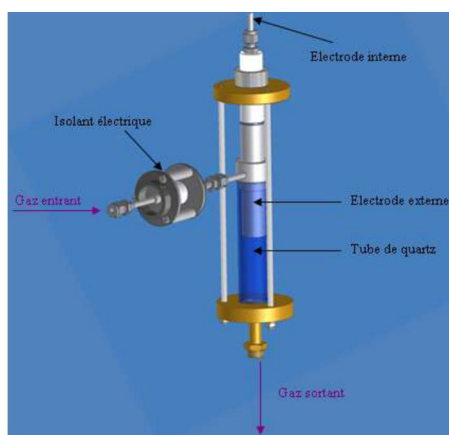


Figure 27. Schéma 3D du réacteur plasma.

Les réactifs (gaz vecteur, vapeurs condensables et gaz permanents) sont injectés tangentiellement dans une zone située en face à la pointe de l'électrode interne (Figure 28a) [64,65]. A l'amorçage,

un cordon de plasma, apparaît à la distance inter électrode la plus faible (phase 1, Figure 28a). Par le débit de gaz circulant dans le réacteur, le cordon de plasma est ensuite étiré le long des électrodes jusqu'à son extinction (phases 2 à 4).

L'alimentation électrique du réacteur délivre un courant sinusoïdal de valeur efficace constante (Figure 28b). La tension aux bornes des électrodes (anode et cathode) varie en fonction des conditions de fonctionnement du plasma, cette grandeur est donc intéressante à visualiser puisqu'elle permet d'effectuer un diagnostic de fonctionnement du réacteur.

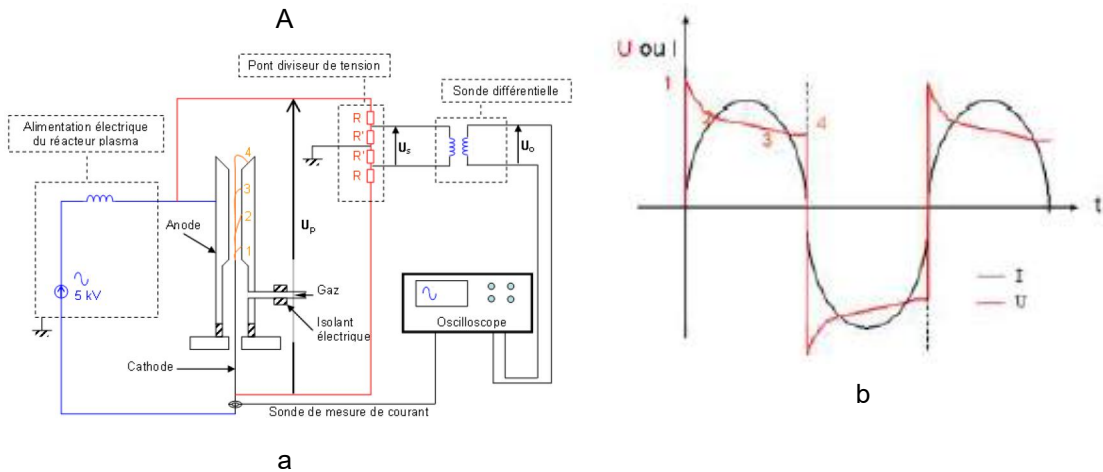


Figure 28. a) Schéma de fonctionnement du réacteur plasma et b) évolutions temporelles de l'intensité et de la tension aux bornes du réacteur (courbe idéale).

Pour cette étude, deux alimentations ont été conçues par le GREMI, l'une délivre 50 W au réacteur plasma et consomme 200 W, l'autre 150 W pour une consommation maximale de 750 W. La Figure 29 présente des signaux réels de courant et de tension.

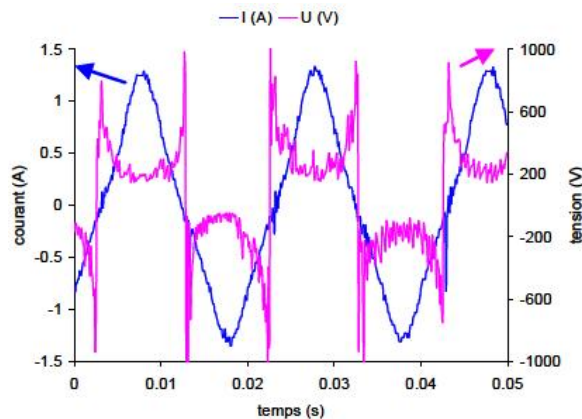


Figure 29. Signaux courant-tension expérimentaux.

Pour cette étude, le réacteur plasma spécifiquement conçu était une torche alimentée par un courant alternatif sinusoïdal (155 mA - puissance plasma : 50 W ou 0,9 A - puissance plasma :

160 W). A la base du réacteur cyclone, le charbon et les particules non transformés sont récupérés. Le mélange gazeux passe par une série de condenseurs afin d'éliminer les huiles de pyrolyse traitées par plasma au cours de la première phase de l'étude. Enfin, les aérosols (goudrons légers) sont piégés dans un filtre électrostatique et un filtre à membrane placés en série.

Principaux résultats

Ce travail a permis de montrer que la présence du réacteur plasma permettait de modifier la nature des effluents en sortie du réacteur en fonction de la position du réacteur plasma sur la chaîne de traitement des effluents à la sortie du réacteur cyclone. Les principaux effets ont été observés lorsque le réacteur plasma est situé directement à la sortie du réacteur cyclone (position A) et après la récupération des vapeurs condensées (position C) sur la Figure 26.

En position A, la décharge modifie la nature physique des espèces produites (liquides et gaz permanents). La Figure 30a présente la répartition massique des produits obtenus avec ou sans la présence du plasma. La production de gaz est fortement favorisée en présence du réacteur plasma en sortie du réacteur cyclone au détriment de la production des huiles de pyrolyse. Une partie des vapeurs condensables semble être convertie par le réacteur plasma : 45 % des goudrons ont été transformés.. En revanche, la présence de la décharge à la sortie du réacteur cyclone ne modifie pas fortement la composition du gaz produit (Figure 30b). H₂ et CO sont les principaux gaz produits avec ou sans la présence de la décharge.

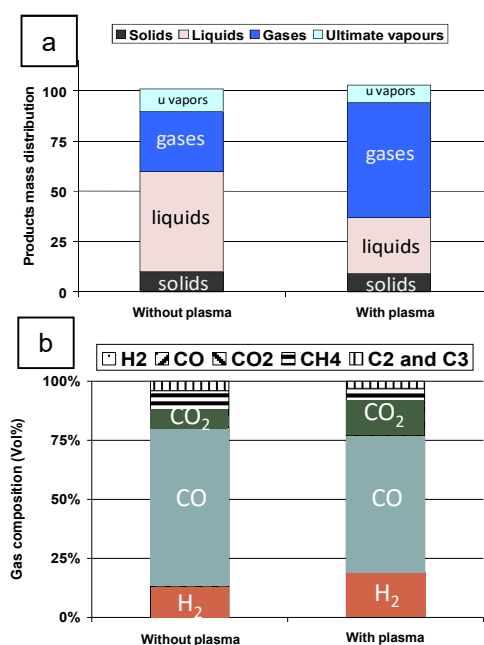


Figure 30. Influence du plasma en position A a) sur les pourcentages massiques de la nature des composés produits et b) sur la composition du gaz produit (% molaire).

Pour interpréter les effets du plasma sur la composition gazeuse, une étude spécifique sur le traitement du gaz a été réalisée avec le réacteur statarc. Un premier mélange gazeux obtenu par

traitement de l'oxydation du méthane par une décharge de type statarc (R1) est injecté directement dans un second réacteur du même type (R2) (Figure 31).

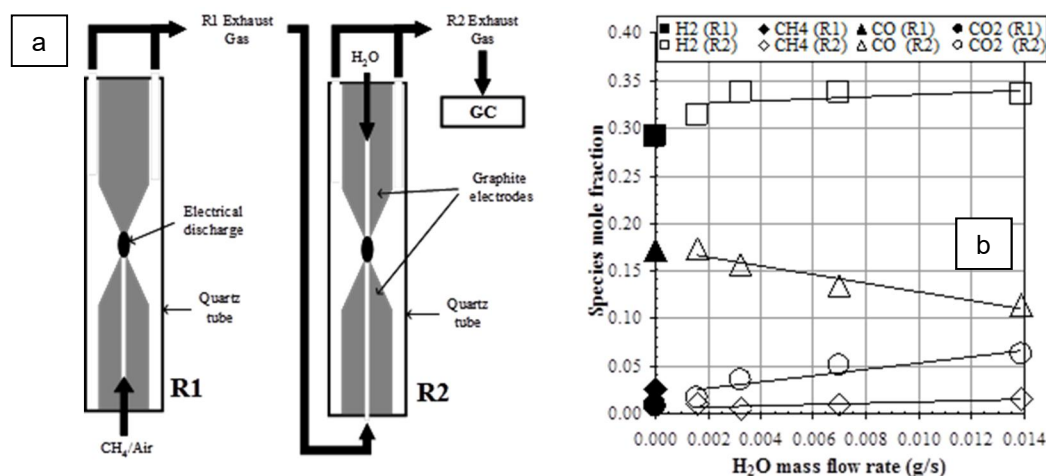


Figure 31. a) Représentation schématique de deux réacteurs statarc en ligne, R1 et R2 ; b) concentrations des produits à la sortie du réacteur R1 (symboles pleins, CH₄/Air injecté = 4 · 10⁻³ g.s⁻¹) et du réacteur R2 (symboles ouverts) en fonction du débit de H₂O injecté dans le Réacteur 2 [66].

Une modification de la composition du mélange gazeux est possible après le réacteur R2 en fonction de la quantité de vapeur d'eau ajoutée au mélange R1. Sans ajout de H₂O, la composition du mélange n'est que très peu modifiée si le temps de séjour est suffisamment long dans R1 permettant une conversion élevée du méthane injecté initialement. Ces résultats ont permis de mettre en évidence le rôle de la réaction de *water gas shift* dans nos conditions expérimentales pour enrichir le mélange de gaz de synthèse en H₂ ainsi que la réaction de vapo-reformage.

Effets du plasma sur les aérosols

La mise en place du réacteur plasma à la sortie du condenseur et du filtre électrostatique (position C) a un effet notable sur la quantité d'aérosols produits. En présence du plasma, il est possible d'éliminer jusqu'à 70% des aérosols sans modification de la composition des gaz en sortie du filtre électrostatique piégeant les aérosols.

2.8. Autres études effectuées sur la production de gaz de synthèse et ses applications

D'autres études sur la production de gaz de synthèse à partir de l'oxydation partielle de CH₄ mais également sur ses applications comme l'aide à la combustion ont également été effectuées. Les principaux résultats décrits sont présentés dans cette section. Les articles 3 et 4 annexés à ce manuscrit et référencés R4 et R7 dans la liste de production scientifique, respectivement, présentent plus en détail les résultats obtenus.

2.8.1. Aide à la combustion

Ce travail a consisté à traiter en amont d'un moteur à combustion interne les gaz d'admission par plasma pour d'enrichir le mélange carburant-air en H_2 . L'objectif était de connaître les effets du gaz enrichi en H_2 par plasma sur le fonctionnement du moteur et sur les espèces produites lors de la combustion. L'application visée est l'enrichissement en H_2 , sur véhicule, du mélange carburant – air. Ce travail s'est effectué dans le cadre du programme Plasmhyrad en collaboration avec les laboratoires LME et LCSR à Orléans et le LPGP à Orsay [67]. Une partie de ce travail a été effectué dans le cadre de la thèse d'Elise El Ahmar [68].

Cette étude comportait deux étapes :

- La première consistait à définir le type de réacteur plasma permettant d'optimiser la production de H_2 à partir du méthane (carburant modèle).
- La seconde étape visait à coupler le réacteur plasma avec le moteur. Dans cette étape, le gaz injecté dans le réacteur plasma était une fraction du mélange CH_4 /air (avec une proportion de CH_4 comprise entre 16 et 30%) alimentant le moteur. Ainsi, le mélange injecté dans le moteur était alors constitué du gaz produit par le réacteur plasma et de la seconde fraction du mélange méthane/air.

Les deux réacteurs plasmas utilisés ont été un glidarc et une décharge tournante, dit rotarc (Figure 32). L'intérêt du rotarc est de permettre une augmentation du temps de contact entre la décharge et le mélange injecté dans le réacteur plasma favorisant ainsi, en théorie, la production de H_2 .

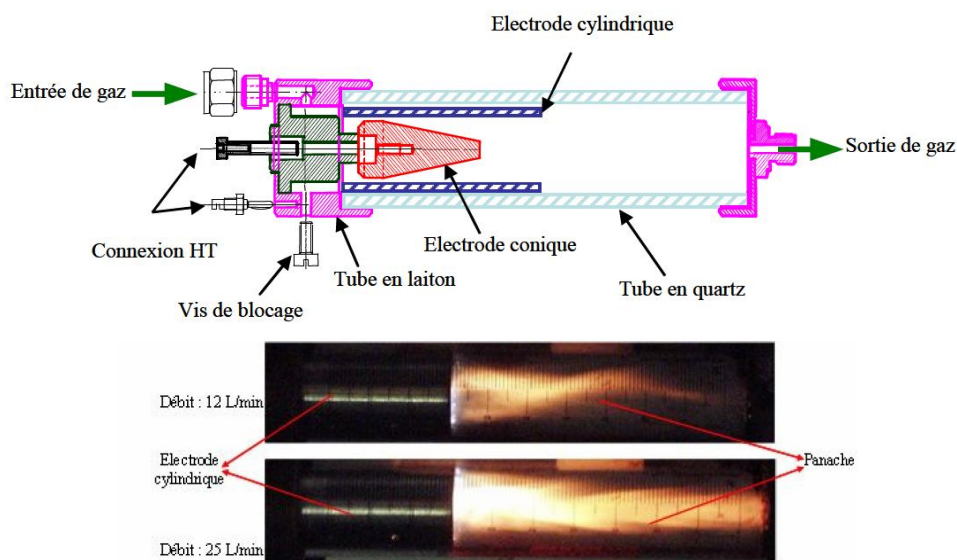


Figure 32. Schéma du réacteur rotarc et photographies du réacteur en fonctionnement.

Dans les deux cas, les réacteurs plasmas étaient alimentés par la même alimentation électrique Haute-Tension que celle utilisée pour le réacteur statarc présentée précédemment. Une comparaison des concentrations des espèces mesurées en sortie des réacteurs glidarc et rotarc est donné Figure 33 [69-71]. Le réacteur rotarc permet d'obtenir des concentrations plus élevées en H_2 et CO correspondant à une plus grande conversion de CH_4 et de O_2 .

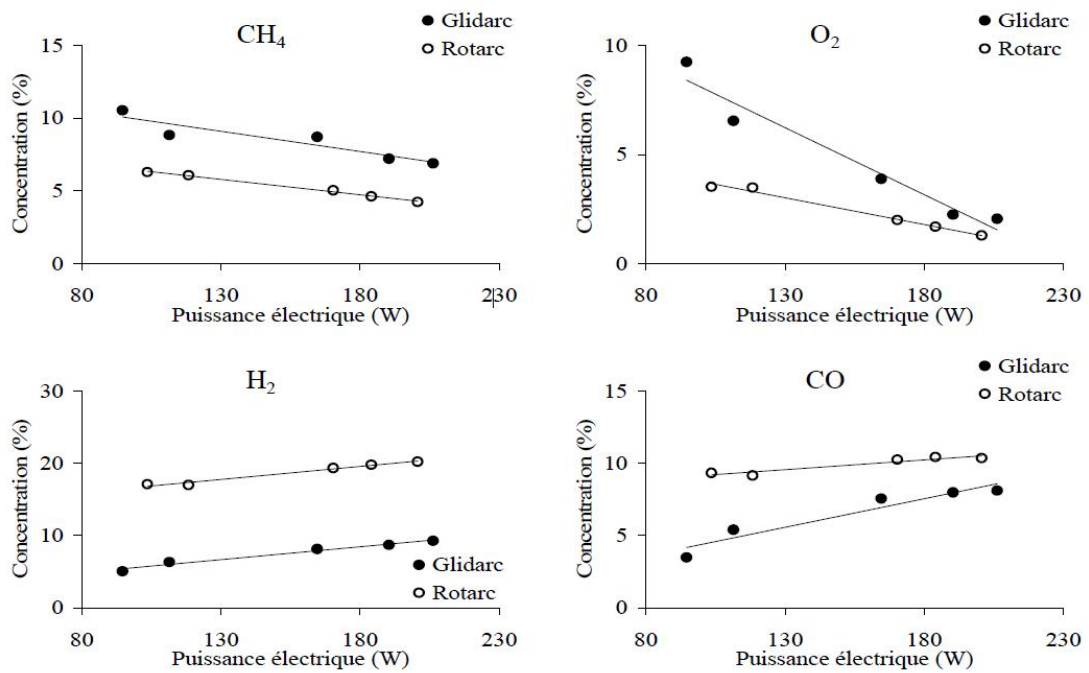


Figure 33. Concentrations des espèces en fonction de la puissance électrique (débit : 20 L/min et proportion initiale de méthane constante de 20% dans l'air) [68].

Couplage réacteur plasma-moteur

Une photographie du montage est présentée Figure 34 (ici, avec le réacteur glidarc).

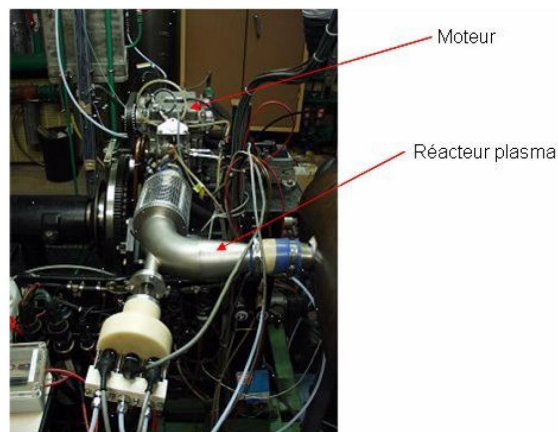


Figure 34. Photographie du réacteur plasma glidarc implanté sur le banc moteur.

Les essais sur banc moteur ont montré des effets du traitement plasma sur les principales émissions des gaz à l'échappement (Figure 35, avec le réacteur rotarc couplé au moteur).

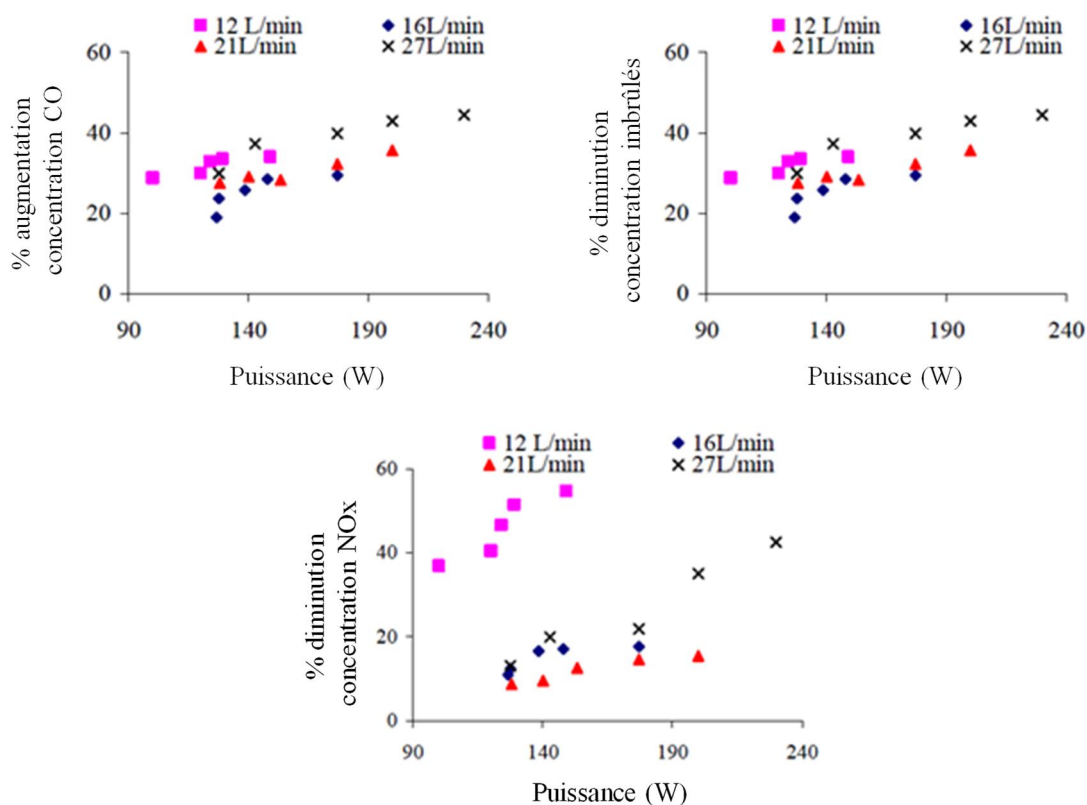


Figure 35. Evolution des concentrations de CO (% augmentation), des imbrûlés (% diminution) et des NOx (% diminution) en sortie du moteur en fonction de la puissance et du débit de gaz injectés dans le réacteur plasma.

Le premier effet concerne le pouvoir calorifique du mélange réactif. Le reformage embarqué du carburant produit un mélange réactif dont le pouvoir calorifique par unité de volume est inférieur à celui du mélange méthane + air. Un second effet significatif obtenu concerne la réduction des émissions des hydrocarbures imbrûlés. En revanche, un effet défavorable est observé concernant les émissions du monoxyde de carbone. L'augmentation de la concentration de CO est inhérente au reformage.

Un important effet sur les émissions des NOx a également été obtenu en couplant le réacteur plasma au moteur avec une nette diminution de ces composés émis. L'origine de cette diminution est néanmoins délicate à définir. Elle peut-être due à une modification bénéfique du régime de combustion grâce à la présence d'hydrogène ou tout simplement au fait que le mélange après traitement plasma à un pouvoir calorifique plus faible et induit en conséquence des températures et des émissions plus faibles en oxydes d'azote (Tableau 13). Dans le cas de cette seconde hypothèse, un appauvrissement du combustible produirait un effet équivalent, ce qui annulerait l'intérêt du procédé plasma.

Les autres paramètres du fonctionnement du moteur ne sont que peu affectés par l'injection du gaz traité par plasma en amont (avance ($^{\circ}$), le couple, la température à l'échappement, ...). En revanche, la pression moyenne indiquée (PMI), qui correspond à l'aire du cycle dans le plan P-V (Pression-Volume) divisée par la cylindrée, et qui est en fait une énergie par unité de volume

diminue avec l'augmentation de la puissance plasma (augmentation de la concentration injectée de CO et H₂ dans le moteur). La diminution de la PMI indique une diminution de l'énergie fournie au cours d'un cycle et en conséquence de la puissance fournie par le moteur si celui-ci fonctionne à vitesse constante.

Puissance plasma (W)	0	100	120	124	129	149
N(tr/min)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
PMI	3.4	3.3	3.31	3.28	3.25	3.29
%covariance (PMI)	1.6	2.2	2.2	1.5	1.4	1.7
Pmax	50.4	49	48	47	47.5	46.8
α Pmax	14	14.2	14.1	13.7	14.5	14.5
avance (°)	30	30	30	30	30	30
couple(N.m)	10	9.4	9.2	9.4	9.2	9.2
T échap(°C)	465	466	465	461	461	463
Débit air(g/min)	204	201	201	203	203	202
CO(ppm)	573	738	745	762	765	768
CO ₂ (%)	8.79	8.58	8.57	8.61	8.56	8.56
HC(ppm)	2022	1924	1868	1882	1861	1783
O ₂ (%)	6.03	5.68	5.67	5.65	5.7	5.6
NO _x (ppm)	556	351	331	297	270	252
Richesse	0.778	0.779	0.779	0.78	0.778	0.779

Tableau 13. Caractéristiques de fonctionnement du moteur et composition des gaz à l'échappement en fonction de la puissance plasma (débit d'entrée dans le réacteur plasma : 12 L/min).

Dans cette étude, nous avons pu noter que des effets notables sur le fonctionnement du moteur et sur la composition du gaz en sortie du moteur malgré la faible proportion de H₂ injecté dans le moteur ; 1% de H₂ est injecté dans le moteur en aval du réacteur plasma. A la sortie du réacteur plasma le gaz composé de 20% d'hydrogène, 10% de CO et 10% de méthane est dilué dans le mélange carburant + air en amont du moteur. La proportion finalement injecté dans le moteur de H₂, CO n'est au final que de 1% et 6%, respectivement. Néanmoins, aucune limitation physique ne s'oppose à la réalisation d'un système permettant d'atteindre des quantités plus importantes d'hydrogène : il serait « simplement » nécessaire de dimensionner différemment le réacteur plasma.

2.8.2. Oxydation du méthane

Comme indiqué en introduction de ce chapitre, l'équipe Chimie-Plasma du GREMI travaillait sur la production de H₂ à partir des alcanes avant mon arrivée. Au cours du projet PYROPLASM, nous avons également étudié l'oxydation partielle de CH₄ par le réacteur statorc. Ces travaux ont permis de montrer que pour les mélanges CH₄ + air, la production maximale de gaz de synthèse était obtenue pour de fortes concentrations de méthane dans l'air (40%), et de faibles débits massiques du mélange injectée avec un coût énergétique optimal de ~45kWh/kg_{H₂} (obtenu pour les débits massiques les plus élevés).

Un des intérêts de cette étude expérimentale était de la compléter avec une approche numérique de simulation des processus impliqués dans le réacteur. Pour cette simulation, nous avons

considéré le réacteur statarc comme étant un réacteur parfaitement agité en 0D. La cinétique chimique a été simulée avec un modèle de combustion [72-75] en tenant compte de la température au niveau des électrodes en fonction du débit massique et en considérant la puissance électrique injectée dans le réacteur [76]. Une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et ceux simulés est obtenue pour les concentrations des espèces à la sortie du réacteur statarc (Figure 36a).

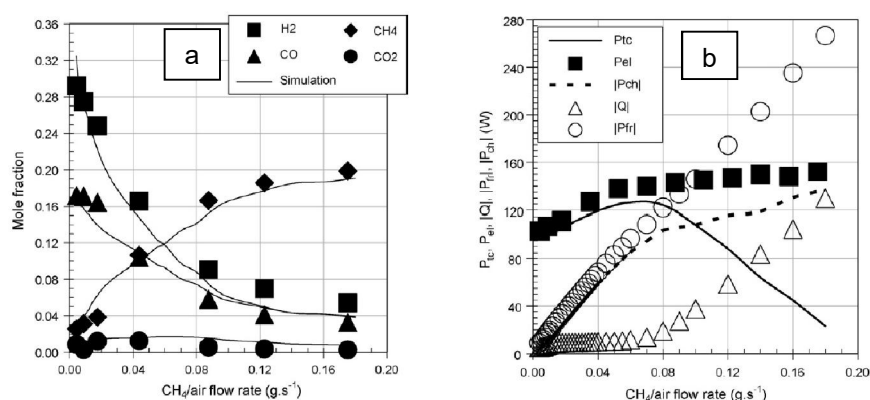


Figure 36. Effet de la composition initiale pour l'oxydation du méthane a) comparaison des concentrations expérimentales des espèces issues du réacteur statarc et de la simulation et b) bilan énergétique calculé avec P_{ei} : puissance électrique consommée pour l'effet Joule ; P_{tc} : pertes thermiques par conduction thermique ; P_{fr} : échauffement du gaz injecté ; P_{ch} : puissance consommée pour les réactions chimiques [76].

Le bilan énergétique et l'estimation de la consommation énergétiques des différents processus impliqués ont pu être évalués comme le montre la Figure 36b. Pour les faibles débits et à haute concentration initiale de méthane dans l'air, la majeure partie de l'énergie électrique fournie au plasma est perdue par effet thermique n'est donc pas consommé dans la réaction chimique, cela entraîne un coût énergétique élevé pour produire H₂.

Cette étude a démontré que la modélisation permettait de bien déterminer le comportement du réacteur statarc et effectuer un bilan énergétique du réacteur pour l'oxydation du méthane.

2.9. Conclusion

Ce travail a permis de montrer l'efficacité des procédés plasmas pour la valorisation énergétique directe ou indirecte des produits issus de la biomasse pour la production de gaz de synthèse. De nombreux composés de natures différentes (alcools, alcanes, huiles végétales, huiles issues de la pyro-gazéification de la biomasse...) ont pu être testés. Au global, nous avons pu mettre en évidence le rôle efficace de la réaction de *water gas shift* dans nos configurations afin d'obtenir un gaz de synthèse enrichi en H₂. Au laboratoire (réacteur statarc), les coûts énergétiques demeurent encore élevés de par la configuration mise en œuvre. L'objectif principal de ces études avec ce réacteur était d'obtenir des informations précises sur les caractéristiques de la décharge. Ce travail a permis d'avoir une meilleure connaissance des processus impliqués dans les décharges

électriques avec une approche expérimentale paramétrique comparée à des résultats numériques obtenus avec des modélisations utilisant des modèles de combustion. La comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus avec les simulations a permis de montrer qu'un bon accord était obtenu en termes de composition des produits générés. Nous avons également pu estimer les pertes énergétiques nous permettant ainsi de définir des voies d'optimisation du procédé.

Le projet ANR PYROPLASM a permis d'associer un réacteur cyclone avec un réacteur à plasma non thermique dans le but d'étudier quantitativement l'abattement des vapeurs condensables produites par la pyrolyse rapide de la biomasse et de voir si cet abattement changeait la nature du gaz. Le travail réalisé a montré qu'un réacteur plasma situé en sortie du réacteur de gazéification permettait de réduire significativement la quantité de liquides condensés (huiles de pyrolyse) en favorisant la production de gaz. Ce travail s'est poursuivi au laboratoire dans la cadre d'un Contrat Plan État Région avec la mise en place d'un gazéifieur couplé à un réacteur plasma. Ce dispositif a été mis en œuvre au GREMI au cours de l'année 2013 en partenariat avec la société ATANOR, partenaire industriel du projet PYROPLASM.

Actuellement, je ne travaille plus cette thématique de recherche qui continue au laboratoire. J'ai profité du recrutement d'un Maître de conférences en 2011 au sein de l'équipe « chimie-plasma » pour orienter mes travaux de recherche sur les aspects plus spécifiques de la dépollution et de développer de nouvelles sources plasmas (microdécharges) comme cela sera montré dans la suite de ce manuscrit.

2.10. Publications et communications liées à cette activité de recherche

Journaux avec comité de lecture :

R3, R4, R7, R11, R13, R15, R16.

Conférence invitée :

OI-1.

Communications avec actes de congrès avec comité de lecture :

ACL4, ACL5, ACL6, ACL7, ACL10, ACL11, ACL13, ACL14, ACL18, ACL19, ACL22, ACL23, ACL25, ACL27, ACL30, ACL32, ACL33, ACL34.

Communications orales et posters sans acte à des congrès :

O1, O5, O7, O8, O9, O10, P4, S4, S6, S8, S10.

2.11. Encadrements sur cette activité de recherche

Elise El Ahmar (2004-2007), « Combustion assistée par hydrogène et radicaux générés par plasma non thermique ». Thèse de l'Université d'Orléans, soutenue le 25 octobre 2007. Encadrement : J.M. Cormier (Directeur de thèse), co-encadrants : O. Aubry, A. Khacef.

Khadija Arabi (2008- 2011), « Traitement par plasma non thermique d'alcools et produits issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse ». Thèse de l'Université d'Orléans, soutenue le 3 novembre 2011. Encadrement : J.M. Cormier (Directeur de thèse, 50%), O. Aubry (50%).

J. Luche (2006-2008), post-doctorat 24 mois. Projet ANR PNRB Pyroplasm. « Pyrolyse de la biomasse à haute température assistée par plasma non thermique ». Encadrement : J.M. Cormier, O. Aubry, A. Khacef.

A. Soulard, A. Brun (projet de fin d'études Polytech, janvier-mars 2006). « Conception d'un réacteur rotarc multi-électrode ».

Clabecq, S. Guérin (projet de fin d'études Polytech, janvier-mars 2007). « Optimisation et étude d'un réacteur rotarc multi-électrodes ».

A. Lejars, M. Mougnot (projet de fin d'études Polytech, janvier-mars 2008). « Mise en œuvre d'un réacteur rotarc multi-électrodes pour la production d'hydrogène ».

3. Applications des plasmas non thermiques au traitement d'effluents gazeux

3.1. Introduction

La seconde activité de l'équipe chimie-plasma, que j'ai intégré lors de mon arrivée au GREMI, était la dépollution des gaz par PNT. Dans le cadre du traitement des effluents gazeux, un des principaux avantages de l'utilisation des plasmas froids est leur capacité à produire des espèces oxydantes. Dans le cas des décharges dans l'air, l'une des principales espèces responsables de l'oxydation des molécules polluantes est l'oxygène atomique précurseur de la formation de l'ozone, espèce reconnue pour ses capacités oxydantes. Dans des milieux humides, le radical OH et le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , sont également des espèces reconnues comme ayant des pouvoirs oxydants et leurs mécanismes de production sont de mieux en mieux connus dans les procédés plasmas. Le traitement des Composés Organiques Volatils (COV) par plasmas non thermiques s'est largement développé depuis plusieurs décennies [77-88] et pouvant être couplé à d'autres techniques (catalyse, photocatalyse...) [89-94]. L'intérêt majeur des PNT est de permettre l'oxydation des COV à température ambiante avec peu de pertes d'énergie liées à l'échauffement des gaz. L'évaluation de l'efficacité du procédé ne se résout pas seulement à évaluer le taux de conversion du polluant. Il convient, en effet, de déterminer les principaux produits générés lors de la dégradation du polluant en fonction des conditions opératoires. Des produits nocifs peuvent être formés (NO_x , CO, aldéhydes...). La nature et la concentration de ces composés dépendent des conditions opératoires (nature du gaz de fond, densité d'énergie injectée, ...).

Précédemment, l'équipe chimie-plasma du GREMI a pu mettre en place un réacteur DBD de type fil-cylindre couplé ou non à un catalyseur pour le traitement des NO_x , SO_x et des gaz de type échappement automobiles [95]. L'intérêt des DBD est de permettre une voie alternative aux procédés conventionnels de type catalytique pour la dépollution de faibles concentrations d'effluents gazeux (< quelques milliers de ppmv).

Le premier objectif de ce travail était de montrer la possibilité de traiter des polluants en faible concentration par des décharges à barrières diélectriques (DBD) sans couplage à d'autres procédés comme les catalyseurs. Le second objectif était d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques impliqués dans ce procédé. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la concentration en polluant, de l'humidité de l'air, de la température et de la densité d'énergie injectée dans la décharge (fréquence, tension appliquée) sur la dégradation des polluants et sur les produits générés (natures et concentrations). Plusieurs mélanges gazeux contenant des COV dilués dans l'air ont été étudiés. Les molécules étudiées au cours de ce travail sont des molécules "tests" : C_2H_2 , C_2H_6 et C_3H_8 . Ces molécules ont été choisies car elles sont présentes dans de nombreux modèles cinétiques qui nous ont servi pour effectuer les simulations numériques.

3.2. Dispositif expérimental

Le réacteur plasma utilisé est un réacteur de type Décharges à Barrières Diélectrique (DBD) avec une configuration géométrique de type fil-cylindre dont une des électrodes a la particularité d'être recouverte par un matériau isolant (paroi en verre du réacteur) (Figure 37).

Le diamètre interne du réacteur est de 10 mm et le diamètre de l'électrode centrale est de 1 mm. L'électrode externe est constituée d'une feuille d'aluminium. Les streamers générés ont une durée de vie courte (10 ns) et un diamètre de l'ordre de 100 μm . Le plasma généré est composé d'une multitude de décharges filamenteuses aléatoirement réparties dans l'ensemble du volume inter-électrode (16 cm^3).

Le réacteur plasma est placé dans un four qui permet de chauffer l'air ambiant. Ce chauffage permet d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité du traitement plasma. Pour étudier l'effet de l'humidité sur le traitement plasma des molécules à traiter, le mélange de gaz injecté peut être humidifié par barbotage dans un réservoir d'eau.

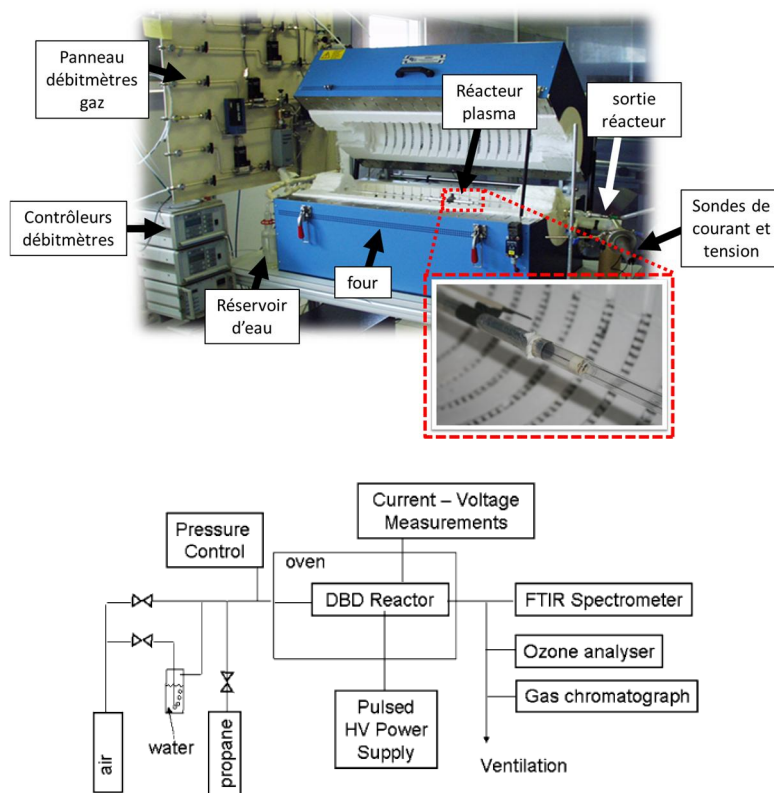


Figure 37. Photographie et schéma du dispositif expérimental.

3.3. Caractérisation de l'alimentation électrique Haute-Tension

L'alimentation électrique Haute-Tension de type Blumlein utilisée a été conçue au laboratoire. Elle est constituée de deux bancs de condensateurs (de stockage et de transfert) commandé par un thyatron. Seule l'énergie contenue dans la partie de stockage est transférée dans le réacteur. Cette

alimentation permet de délivrer des impulsions de montée de plusieurs kV (10 à 20) avec des fronts de montée de l'ordre de 10^{11} V.s⁻¹.

La fréquence des impulsions HT peut être ajustée de quelques Hz jusqu'au kHz. Un exemple de l'évolution temporelle des signaux de courant et de tension caractéristique est donné dans la Figure 38a. La Figure 38b montre la puissance électrique instantanée et l'énergie injectée par impulsion.

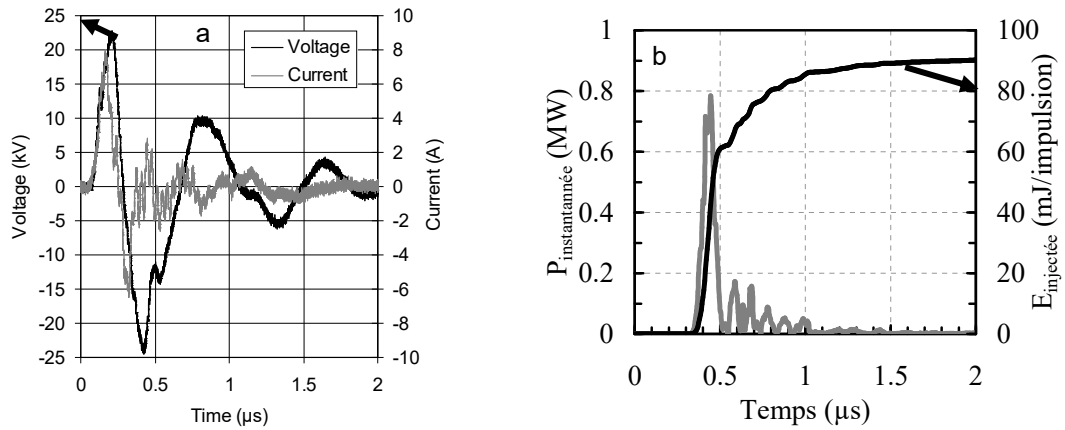


Figure 38. a) Signaux tension-courant types et b) puissance instantanée et énergie injectée dans le réacteur ($U_{\text{charge}} = 4,5$ kV).

3.4. Dégradation des polluants

L'influence de la densité d'énergie injectée, E_d , sur la dégradation du polluant est bien connue. Une augmentation de E_d conduit à celle du taux de conversion du polluant (Figure 39a). La façon dont est déposée l'énergie ne semble pas jouer de rôle sur le taux de conversion obtenu. L'augmentation de E_d peut être obtenue par celle de la tension appliquée, de la fréquence de l'impulsion HT ou par la diminution du débit de gaz injecté (Figure 39b).

La densité d'énergie est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_d = \frac{\frac{1}{2}C.U^2.f}{Q} \quad (\text{éq. 13})$$

avec C (en F), la valeur de la capacité du banc de condensateur, U (en V), la tension de charge aux bornes des condensateurs, f (en Hz) la fréquence et Q (en L), le débit total de gaz.

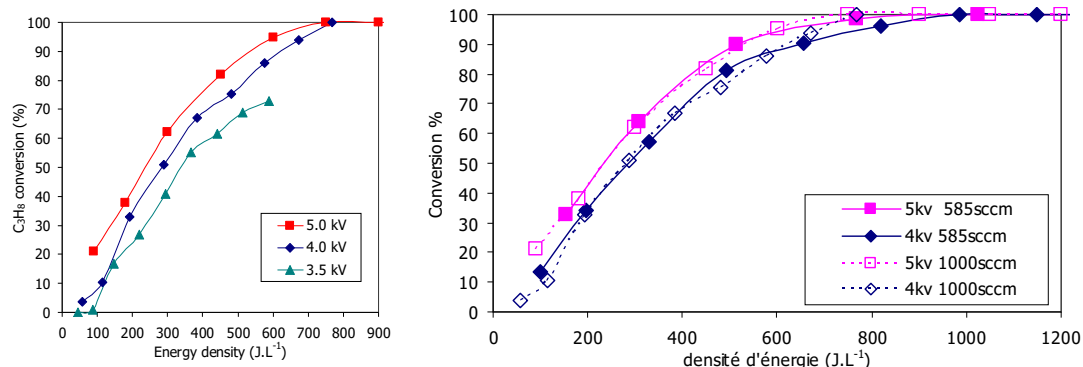


Figure 39. Taux de conversion du propane en fonction de la densité d'énergie ($[C_3H_8]$ initiale = 1000 ppm) a) avec variation de la fréquence et de la tension (1000 sccm, $f = 15 - 200$ Hz ; b) avec variation de la tension et du débit de gaz injecté.

3.4.1. Effets de la température sur la dégradation des molécules cibles

Afin de connaître l'influence de la température sur la dégradation des polluants ciblés dans notre travail, nous avons chauffé le four dans lequel est situé le réacteur plasma. La Figure 40 montre l'effet de la température (jusqu'à 800 K) sur la conversion de 1000 ppmv de propane dans de l'air sec en fonction de E_d . Quelle que soit la température, une augmentation de la densité d'énergie injectée conduit à une augmentation du taux de conversion du propane. L'augmentation de la température du milieu ambiant conduit à une diminution de la densité d'énergie injectée nécessaire pour un taux de conversion donné. La température du milieu joue donc un rôle important sur la dégradation du polluant.

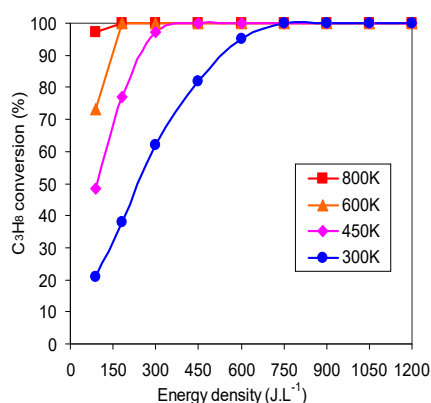


Figure 40. Taux de conversion du propane en fonction de la densité d'énergie.

Dans certains procédés industriels, les COV peuvent être émis à température plus élevées que la température ambiante. Le traitement par plasma de ces composés peut donc être intéressant dans ces conditions. Néanmoins, dans le cas où les polluants ne sont pas émis à des températures « élevées », il peut apparaître judicieux d'apporter un chauffage additionnel au gaz afin d'utiliser l'effet de la chaleur pour amplifier la dégradation du polluant en limitant la puissance injectée dans le plasma. Le diagramme, Figure 41, présente la puissance « plasma » nécessaire pour obtenir un

taux de conversion de l'ordre de 100% et la puissance calorifique nécessaire pour chauffer le gaz de 300 K à la température de travail (450, 600 et 800 K).

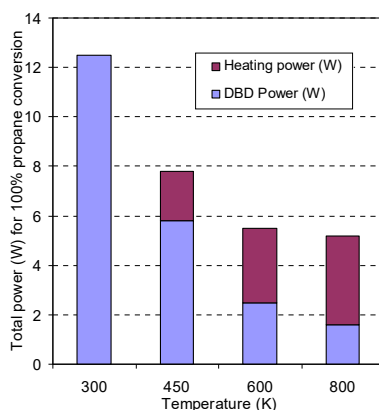


Figure 41. Puissance plasma et puissance calorifique consommées pour la conversion du propane dans l'air sec.

La puissance totale reportée Figure 41 représente la somme de la puissance plasma et de la puissance nécessaire pour chauffer le gaz de 300 K à la température du four. Nous observons que la puissance totale nécessaire pour obtenir de forts taux de conversion diminue pour toutes les températures étudiées. Il est donc particulièrement intéressant de chauffer le milieu pour limiter le coût énergétique total du traitement.

Afin de comparer les résultats expérimentaux en termes de coût énergétique pour toutes les températures étudiées, l'efficacité de la dégradation du polluant en fonction de la densité d'énergie totale injectée (tEd) a été évaluée. Avec $tEd = Ed + Ec$ où Ed est la densité d'énergie « plasma » injectée et Ec est l'énergie calorifique nécessaire pour porter le mélange polluant + air de 300 K à la température considérée (Figure 42).

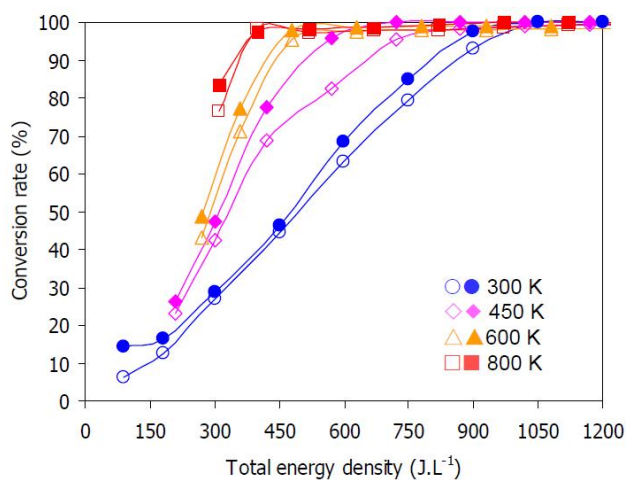


Figure 42. Taux de conversion de l'éthane en fonction de la densité totale d'énergie injectée, tEd , et de la concentration initiale d'éthane (symboles ouverts : 1660 ppm; symboles pleins : 1100 ppm).

Quelle que soit la nature du polluant (éthane ou propane), on observe que le coût total de traitement diminue grâce à l'apport de la chaleur ; des taux de conversion élevés sont obtenus à basse densité d'énergie « plasma » en comparaison des résultats obtenus à 300 K. En revanche, il n'est pas nécessaire de travailler dans des milieux trop « chauds », d'un point de vue de coût énergétique car le gain énergétique dans ces conditions devient faible.

3.4.2. Effets de la nature du polluant et de la composition initiale du mélange

La nature du polluant joue un rôle important sur l'efficacité du traitement à densité d'énergie donnée comme le montre la Figure 43 où la quantité de carbone injectée dans le mélange initial est identique. Le coût énergétique est donc directement lié à la nature et la structure du polluant et donc à sa facilité d'être dégradée. Néanmoins, une augmentation de la densité d'énergie injectée dans le réacteur conduit à une dégradation plus grande du polluant.

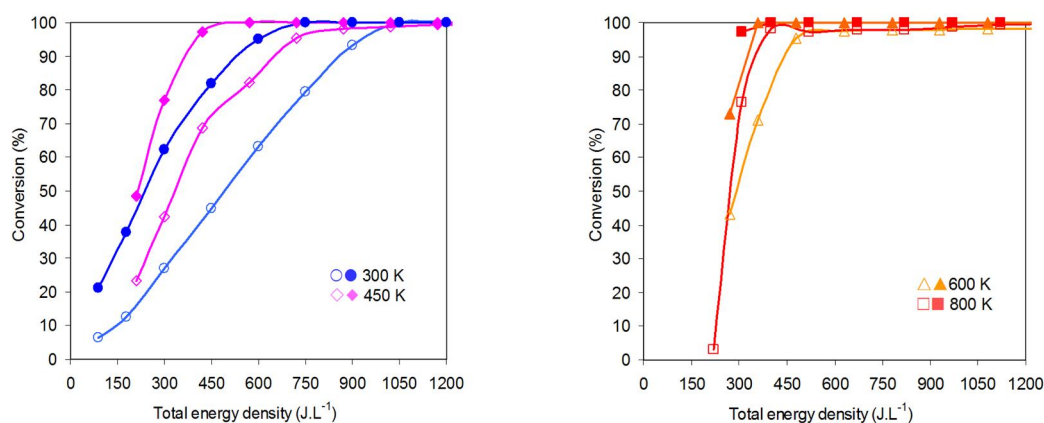


Figure 43. Taux de conversion en fonction de la densité totale d'énergie (symboles ouverts : 1660 ppm C₂H₆ + air ; symboles fermés : 1100 ppm C₃H₈ + air).

La nature du milieu initial dans lequel est le polluant influence fortement l'efficacité du traitement en termes de taux de conversion. L'influence de la composition initiale du milieu réactionnel sur la conversion des polluants a été étudiée tel que l'effet de l'humidité et de la quantité d'oxygène injectée (Figure 44).

A une densité d'énergie donnée, l'ajout de O₂ (de 0 à 20%) dans N₂ conduit à une augmentation du taux de conversion. Ce résultat est accentué en milieu humide comme le montre la Figure 44b ou avec une augmentation de la température (Figure 44c et d). Dans ces conditions, la présence de l'oxygène et/ou de l'humidité en plus grande quantité dans le milieu conduit à une plus grande quantité d'espèces oxydantes (O, O₃, OH, ...) dans le plasma qui peuvent alors réagir avec le polluant à traiter. Ces effets sont plus particulièrement marqués quand la température est faible. En fonction de la température, l'obtention de forts taux de conversion dépend également de la quantité de O₂ et de la présence éventuelle d'humidité.

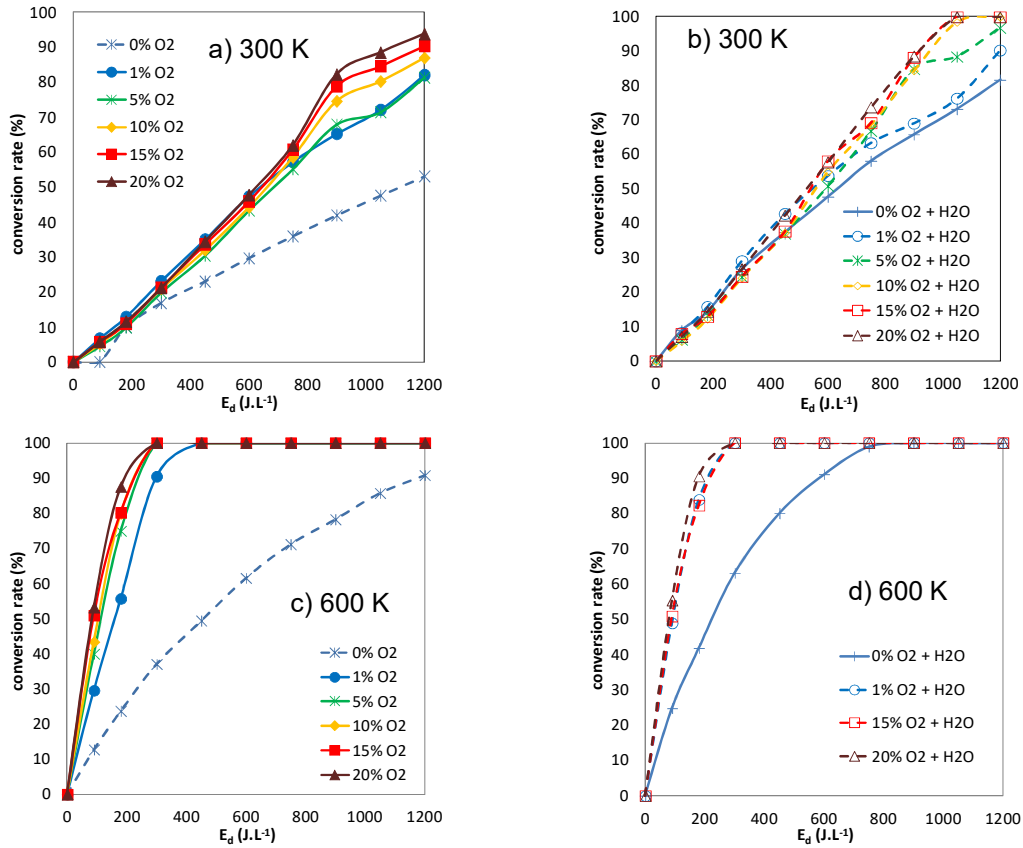


Figure 44. Taux de conversion de l'éthane en fonction de la densité d'énergie. C₂H₆ dans a) des mélanges secs (300 K), b) mélanges humides (300 K) ; c) milieu sec (600 K) et d) milieu humide (600 K) (débit total : 1000 sccm, [C₂H₆]_i = 1050 ppm).

Le coût énergétique total du traitement est fortement dépendant des conditions expérimentales et du milieu dans lequel est effectué le traitement. D'un point de vue de coût énergétique, il est important de bien définir les conditions opératoires (température, %O₂, humidité) pour optimiser le procédé comme le montre le Tableau 14.

Température (K)	Milieu humide ou sec	%O ₂	Puissance plasma (W)	Puissance totale (W) = puissance plasma + puissance chauffage
300	sec	20%	19,6	19,6
300	humide	5%	16,8	16,8
600	sec	1%	3,7	6,3
600	humide	1%	3,7	6,3

Tableau 14. Puissance plasma, puissance totale et quantité d'oxygène nécessaires pour convertir 90% d'éthane en fonction de la température et des conditions d'humidité.

A titre d'exemple, A 600 K, les conditions d'humidité ne jouent pas de rôle sur le coût énergétique total pour l'obtention d'un taux de conversion de 90% où seulement 1% de O₂ est nécessaire dans le mélange injecté.

Ces résultats démontrent qu'un milieu plus oxydant favorise fortement la conversion de l'éthane ou du propane, même à basse température. Le chauffage permet de réduire le coût énergétique total du traitement en considérant la puissance plasma injectée et la puissance nécessaire au chauffage à partir de 300 K jusqu'à 600 K, par exemple.

3.4.3. Bilan sur la dégradation des polluants

Les évolutions sur la conversion en polluant semble pouvoir être décrites par des réactions entre les radicaux (tels que O, OH ou H) produites par la décomposition de O₂ et H₂O par impact électronique dans le plasma. Dans les procédés thermiques, les constantes de vitesse de décomposition de O₂ sont inférieures à 10⁻⁴⁰ cm⁻³.molécule⁻¹.s⁻¹ même à 800 K [96]. La décomposition de H₂O nécessite des températures élevées pour être initiée. Aucune donnée sur la constante de vitesse de dissociation H₂O n'est décrite dans la littérature en-dessous de 2000 K [97], hors procédé plasma où la décomposition de H₂O dépend de l'énergie des électrons .

Les espèces produites dans le plasma dépendent directement de la composition du mélange gazeux injecté. Pour l'étude du traitement des COV en faible concentration dans l'air, les espèces principalement présentes sont N₂ et O₂. Comme indiqué par la figure 4, dans ces mélanges et dans la gamme des énergies des électrons de nos décharges, les réactions par impact électronique conduisent principalement à la formation de molécules excitées (O₂ (A), N₂ (A)), à des atomes et des radicaux produits par dissociation de O₂ et N₂ [10, 98] :



où N(⁴S), O(³P), N(²D), O (¹D) sont les états fondamentaux de N, O et des états excités de N et O, respectivement.

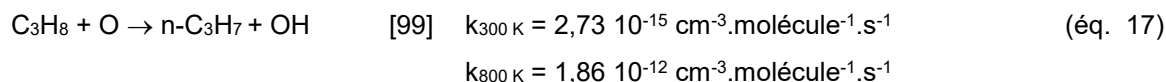
Dans nos décharges, l'énergie moyenne des électrons est comprise entre 3 et 6 eV, les principaux radicaux sont donc issus de la réaction de dissociation de O₂ ; l'énergie de dissociation de O₂ étant plus faible que celle de N₂.

En complément, la formation d'atome d'oxygène peut également provenir de la réaction de dissociation de O₂ par collision avec N₂ (A) :

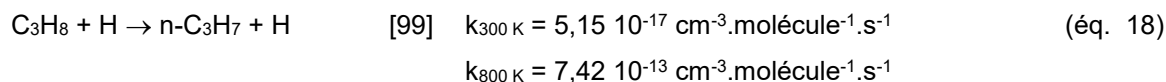


Dans nos conditions expérimentales, à pression atmosphérique, les molécules excitées de O₂ et N₂ peuvent être rapidement désexcitées. En air sec, la consommation de propane la plus probable est celle avec la réaction de l'oxygène atomique de par la concentration en oxygène atomique dans le réacteur et par les valeurs élevées des constantes de vitesse de la réaction. Une augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante de vitesse de cette réaction et donc

celle de la consommation du propane ou du polluant mis en jeu comme nous avons pu le mettre en évidence expérimentalement.



Par la décomposition du propane, des atomes d'hydrogène sont également produits :



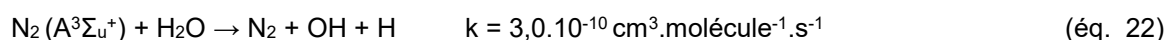
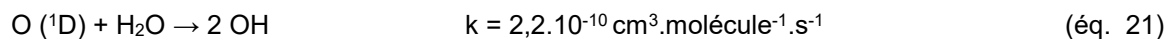
Le quenching des états excités de N_2 peut également être obtenu par réaction avec la molécule polluante et dépend fortement du pourcentage de O_2 présent dans le mélange réactionnel [11,100] :



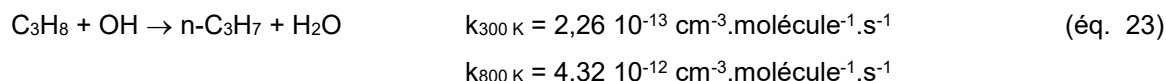
En milieu humide, OH est produit à partir de la dissociation de H_2O [101] :



La réaction avec l'oxygène atomique et l'azote moléculaire dans leurs états excités sont également des voies réactionnelles possibles pour produire OH [100] :

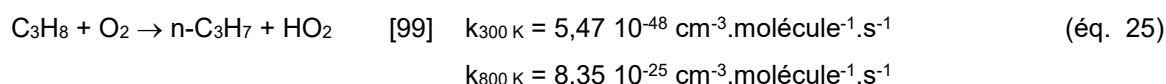
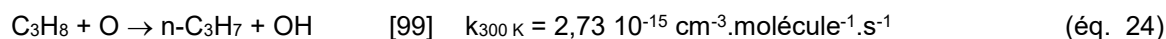


OH peut réagir avec le propane [102],



En milieu sec, OH peut également être formé à partir de O et de H issus de la dissociation de O_2 et du polluant, mais dans des quantités qui plus limitées.

Les constantes de vitesse des réactions entre C_3H_8 et O_2 sont plus faibles que les constantes de réactions impliquant O, OH et H et C_3H_8 .



Une forte conversion du polluant peut donc être obtenue avec des réactions entre C_3H_8 et O, OH ou H par rapport à la réaction seule entre C_3H_8 et O_2 . Cela permet d'expliquer la plus forte dégradation observée des COV étudiés en milieu humide. Dans toutes les réactions, on observe une augmentation de la constante de vitesse avec la température ce qui correspond expérimentalement à de plus fortes consommations du polluant dans ces conditions.

Une analyse fine par modélisation cinétique du procédé plasma, non faite au cours de ce travail, permettrait de valider les hypothèses formulées ci-dessus. Cette modélisation est très complexe par la nature même du mélange réactionnel étudié dans les conditions plasmas et nécessite des outils numériques spécifiques et des compétences complémentaires au travail d'expérimentation. Seule une première approche de simulation a été proposée au cours de ce travail (cf. section 3.6).

3.5. Produits de dégradation

La dégradation des polluants dans les procédés de traitement n'est pas le seul critère permettant de déterminer l'efficacité du procédé. D'autres critères peuvent également être utiles pour juger de l'efficacité d'un procédé de traitement comme le coût énergétique (en g de polluant traité.kWh⁻¹, par exemple) mais également les produits formés (nature et quantité). La détermination des produits générés représente une très grande difficulté par la très grande complexité des mélanges étudiés et par la grande variété des espèces produites. Une analyse fine des produits en fonction des conditions expérimentales peut permettre de déterminer l'avancement de l'oxydation du procédé et les voies réactionnelles. Un exemple caractéristique des composés formés est présenté sur le spectre infra-rouge de la Figure 45.

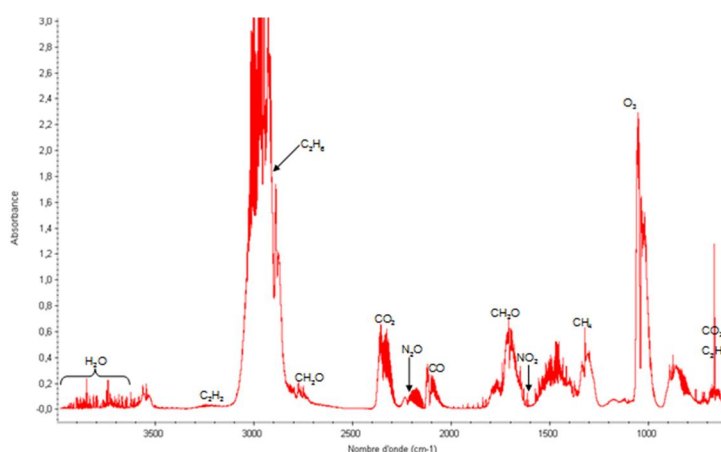


Figure 45. Spectre Infra-Rouge caractéristique. Mélange initial C₂H₆ + Air sec ; T=300 K, Ed=170 J.L⁻¹.

Dans un procédé de traitement, le contrôle des émissions des produits générés est primordial d'un point de vue sanitaire (toxicité des produits émis) et de la protection des installations (production d'acides par exemple). L'ensemble des paramètres étudiés influencent également fortement la formation des produits et l'avancement des réactions. Dans ce travail où le polluant est principalement oxydé, les produits finaux attendus sont principalement H₂O et CO₂. Néanmoins, d'autres composés peuvent être formés (aldéhydes, hydrocarbures insaturés, ...) en fonction des conditions expérimentales. La température, la composition initiale du mélange (milieu sec ou humide, la quantité d'oxygène), le débit des gaz injectés (donc le temps de séjour dans le plasma) et les paramètres plasmas (densité d'énergie injectée) influencent fortement les sous-produits générés.

Afin de tenir compte de la variation de la composition initiale et de la quantité de carbone présente, qui est fonction de la nature de du polluant, les quantités de CO et de CO₂ produits peuvent être suivies par leurs sélectivités, S_{CO} et S_{CO_2} , calculées respectivement par :

$$S_{CO} = \frac{[CO]}{n \times ([C_nH_m]_i - [C_nH_m]_f)} \times 100 \quad (\text{éq. 26})$$

et,

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{n \times ([C_nH_m]_i - [C_nH_m]_f)} \times 100 \quad (\text{éq. 27})$$

où $[CO]$, $[CO_2]$, $[C_nH_m]_i$ et $[C_nH_m]_f$ sont les concentrations de CO, CO₂, du polluant à l'entrée du réacteur et du polluant non dégradé à la sortie du réacteur, respectivement.

Les sélectivités de CO et de CO₂ sont reportées en fonction de la densité d'énergie injectée dans le cas d'un mélange propane + air sec ou humide (Figure 46) ou de mélanges éthane + air sec et propane + air sec (Figure 47). Nous pouvons constater que CO et CO₂ sont les produits carbonés majoritairement formés (S_{CO} , S_{CO_2} ou $S_{CO}+S_{CO_2} > 50\%$) lors du traitement est essentiellement favorisée avec la température et/ou la densité d'énergie injectée. La nature et la concentration du polluant modèle n'affecte pas les tendances observées. L'évolution de la sélectivité de CO correspond à celle d'un produit intermédiaire qui est formé prioritairement alors que CO₂ est un produit qui est obtenu à fortes densités d'énergie et qui devient la seule espèce carbonée générée. Ceci est particulièrement observé en milieu humide dès 450 K où l'oxydation du milieu est plus avancée.

A 300 K, les sélectivités de CO et de CO₂ restent faibles (inférieures à 50%) pour les densités d'énergie inférieures à 400 J.L⁻¹ dans les conditions sèches et humides. Dans ces conditions, les produits majoritairement formés sont donc d'autres espèces hydrocarbonées comme le montre le spectre infra-rouge de la Figure 45.

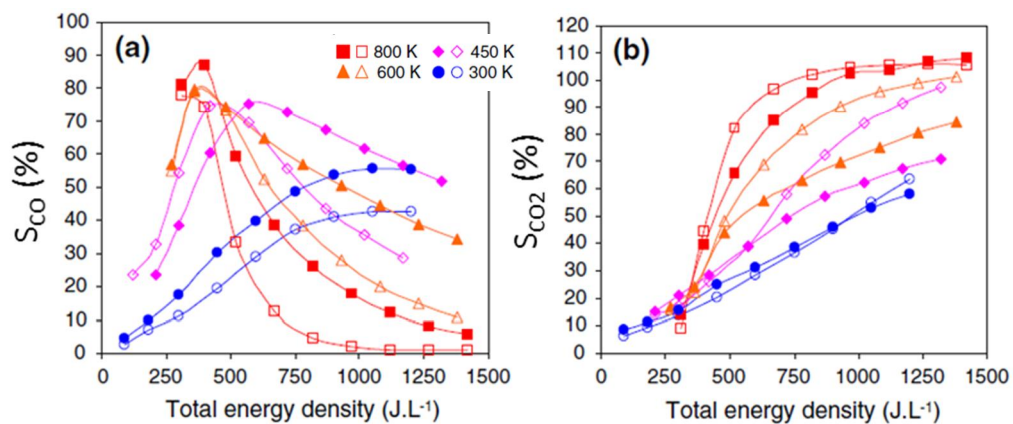


Figure 46. Sélectivités de a) CO et b) de CO₂ en fonction de la densité totale d'énergie. $[C_3H_8]_i=1050$ ppm dans l'air sec (symboles fermés) et dans l'air humide (symboles ouverts) à 300K, 450K, 600K et 800K.

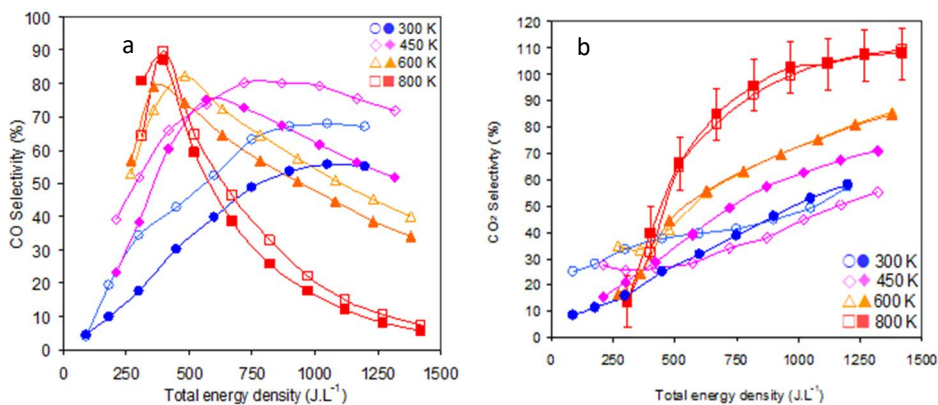


Figure 47. Sélectivités de a) CO et b) de CO₂ en fonction de la densité totale d'énergie dans des mélanges hydrocarbure + air sec (symboles ouverts : C₂H₆ - 1660 ppm ; symboles pleins : C₃H₈ – 1100 ppm).

La nature oxydante du mélange injecté (quantité de O₂ injectée et/ou présence d'humidité) est un facteur important qui modifie notablement les sélectivités de CO et de CO₂ en fonction de la température (Figure 48).

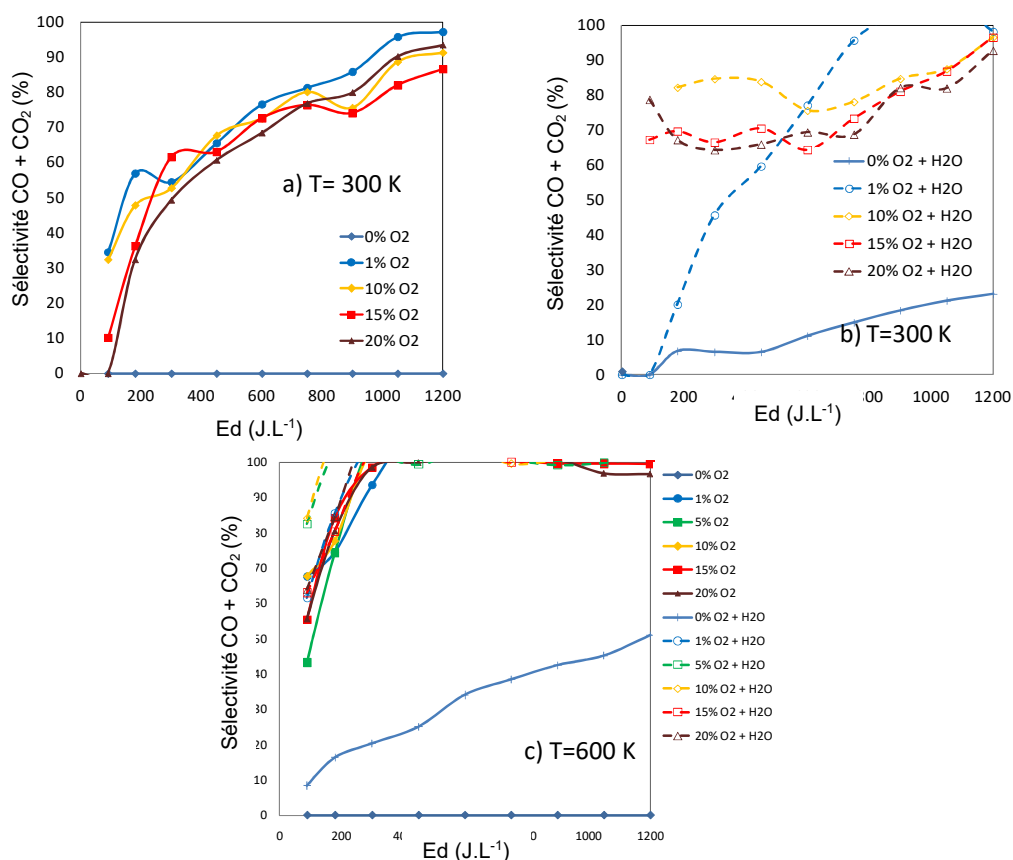


Figure 48. Sélectivités CO+CO₂ en fonction de la densité totale d'énergie à 300 K; a) en milieu sec ; b) en milieu humide ; c) en milieu sec et humide à 600 K.

En milieu humide, quel que soit le pourcentage de O₂ dans le milieu injecté (de 1 à 20%) CO et CO₂ deviennent rapidement les espèces prépondérantes lors de la dégradation du polluant (Figure 48b et c). En milieu sec, l'évolution de S_{CO+CO₂} dépend principalement de la densité d'énergie injectée. Le pourcentage de O₂ ne joue qu'un faible rôle comme lors de la conversion du polluant (Figure 44).

Le déficit de carbone mesuré (S_{CO+CO₂} < 100%) correspond à la formation d'espèces carbonées contenant de l'oxygène tels que CH₂O, CH₃CHO... La concentration de ces produits oxygénés dépend fortement des conditions expérimentales. La formation de ces composés est favorisée en milieu humide à faible température comme le montre les spectres de la Figure 49.

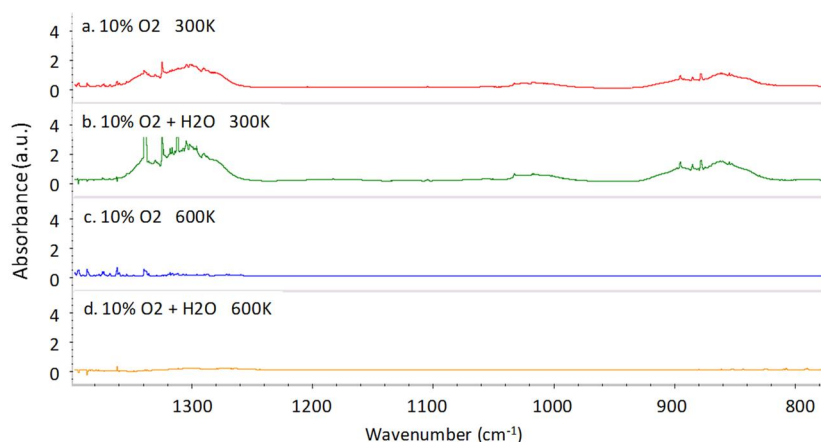


Figure 49. Spectres IR de CH₃CHO obtenus en fonction des conditions opératoires (mélange injecté et Température, Ed=750 J.L⁻¹).

L'identification des produits générés par spectrométrie infra-rouge pose beaucoup de difficultés de par la complexité des mélanges obtenus mais il est néanmoins possible d'obtenir certaines informations à partir des spectres en fonction des conditions opératoires comme la présence de l'ozone. O₃ est formé préférentiellement à basse densité d'énergie (dans la gamme étudiée) et à température ambiante ; une augmentation de la température conduisant à une disparition quasi-totale de l'ozone formé dans nos conditions expérimentales dès les plus basses densités d'énergie étudiées à 450 K (Figure 50).

L'évolution des concentrations de O₃ peut être reliée à celles des concentrations de CO et de CO₂. Lors du traitement des polluants, la concentration de O₃ passe par un pic avant de connaître une diminution quand Ed augmente. Cette décroissance peut être liée à une diminution de la production de O₃ due à un excès d'énergie injecté dans le réacteur pouvant conduire à une augmentation de la production des NO_x (observé expérimentalement) par une consommation compétitive de l'oxygène atomique issue de la décomposition de O₂, par une plus grande consommation de l'ozone (réaction de décomposition de O₃ : O₃ + O + M → O₂ + M) mais également par la possibilité d'avoir un échauffement local par effet joule de l'électrode centrale qui mène à une augmentation de la consommation de O₃ par l'oxygène atomique.

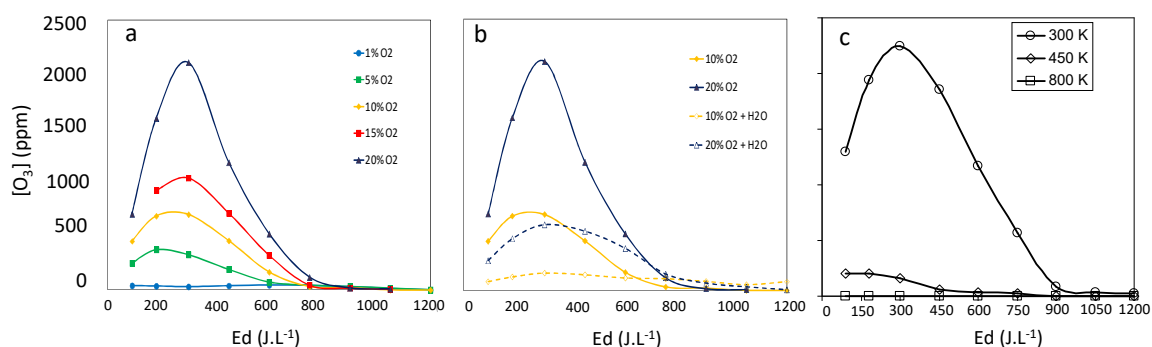
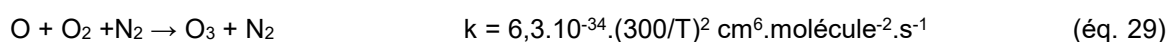
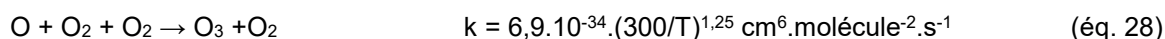
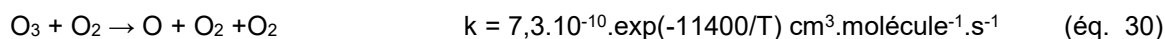


Figure 50. Concentrations de O_3 en fonction de la densité d'énergie ($T=300$ K) a) mélanges 1000 ppm C_2H_6 + % O_2 + N_2 ; b) dans des mélanges 1000 ppm C_2H_6 + % O_2 + N_2 avec et sans humidité ; c) 1000 ppm propane+ air pour différentes températures ($U_{ch}=5.0$ kV; $T = 300, 450$ and 800 K).

La formation d'ozone est alors facilement obtenue par réaction de l'oxygène atomique obtenu dans la décharge avec une molécule d'oxygène et en présence d'un troisième corps (O_2 ou N_2 dans le cas de l'air) [10, 103] :



Comme l'indiquent l'expression des constantes de vitesse et, comme nous l'avons observé expérimentalement (figure 50), la cinétique de formation de l'ozone est ralentie par la montée en température du milieu réactionnel. De plus, des réactions de destruction de l'ozone formé peuvent également intervenir :



La diminution de la concentration de l'ozone s'accompagne également d'une augmentation de la concentration des NO_x formés. Il y a une compétition entre la formation de l'ozone à partir de l'oxygène atomique produit dans la décharge et la formation des NO_x ou d'acide nitrique comme le montre les mécanismes réactionnels ci-dessous. Les oxydes d'azote (NO , NO_2) ou de N_2O ont également été suivis expérimentalement. La production de N_2O dépend fortement de la densité d'énergie, de la température et de la nature des mélanges injectés (% O_2 , H_2O) (Figure 51 et Figure 52). A partir de l'azote atomique et de l'azote moléculaire excité, les oxydes d'azote peuvent être produits. Les principales réactions de formation des NO_x sont similaires à celles du mécanisme de Zeldovich qui se déroulent généralement à haute température dans les mécanismes de combustion. La principale différence étant, qu'avec les PNT, la production des NO_x par cette voie réactionnelle est obtenue pour des températures proche de l'ambiante [10,83,104] :



La formation des NOx a un effet néfaste sur la production de O₃ si l'on se réfère aux Figures 50, 51 et 52.

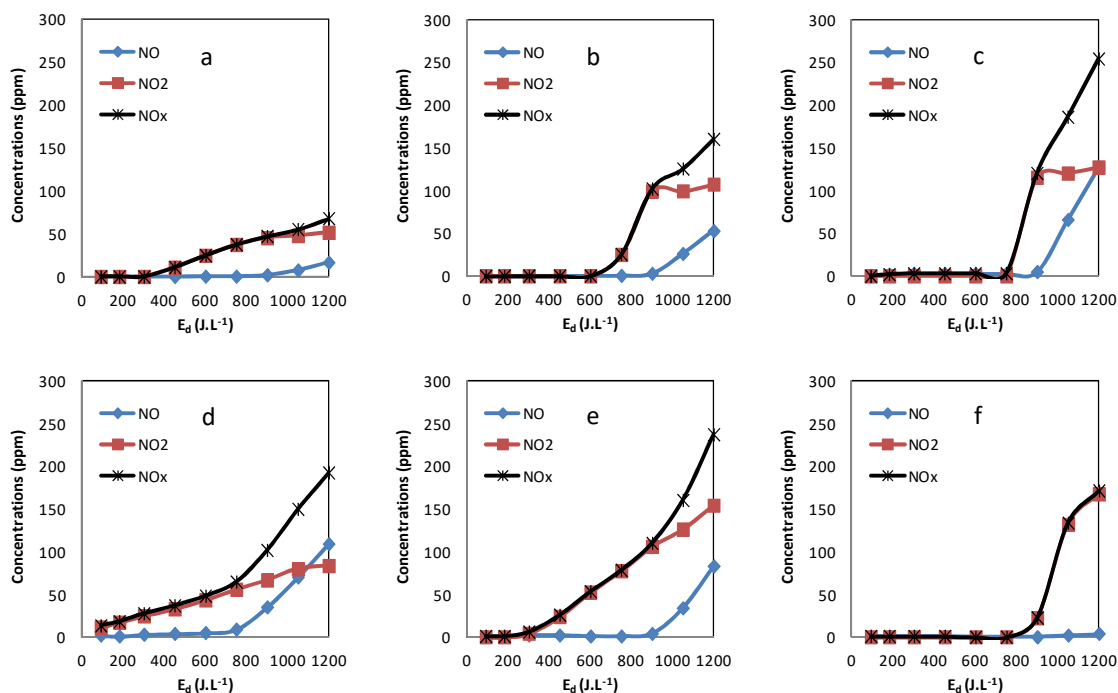


Figure 51. Concentrations de NO et NO₂ vs. Ed, T=300 K, a) 1% O₂ dans N₂ sec ; b) 5% O₂ dans N₂ sec ; c) 20% O₂ dans N₂ sec ; d) 1% O₂ dans N₂ humide ; e) 5% O₂ dans N₂ humide et f) 20% O₂ dans N₂ humide.

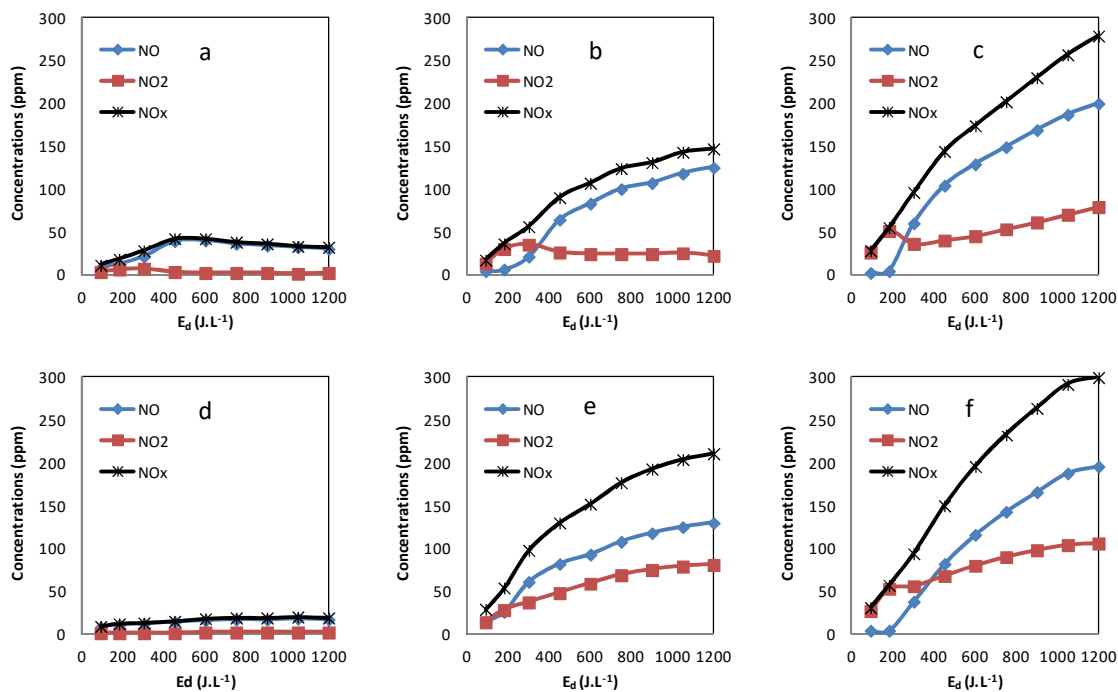
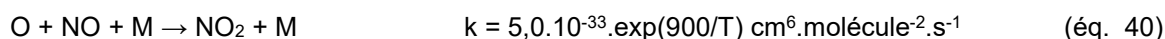
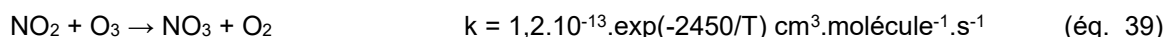
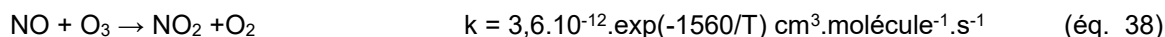
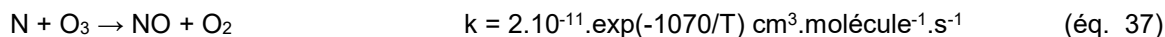
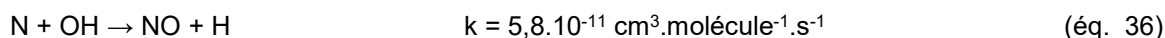


Figure 52. Concentrations de NO et NO₂ vs. Ed, T=600 K: a) 1% O₂ dans N₂ sec ; b) 5% O₂ dans N₂ sec ; c) 15% O₂ dans N₂ sec ; d) 1% O₂ dans N₂ humide ; e) 5% O₂ dans N₂ humide et f) 15% O₂ dans N₂ humide.

La consommation des atomes d'oxygène dans les réactions produisant les NOx est plus rapide et l'ozone formé peut être consommé également pour produire les NOx [10,105]. L'augmentation de

la température (de 300 K à 800 K) est néfaste à la production de O_3 et promeut ainsi la production de NO_x .



Nous avons pu observer également la production en milieu humide de HNO_3 et N_2O_5 préférentiellement à 600K et avec de faibles concentrations de O_2 dans le mélange initial (Figure 53).

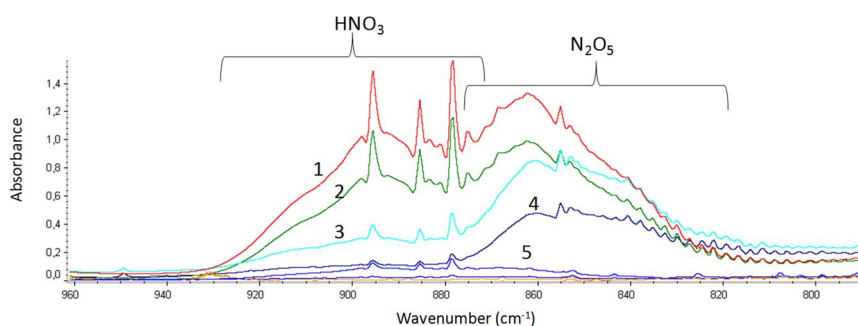
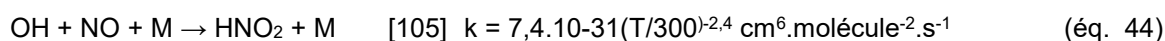
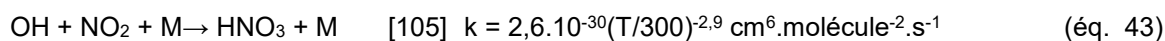
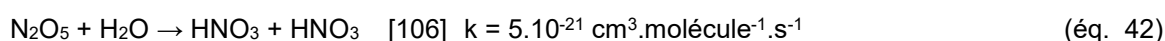
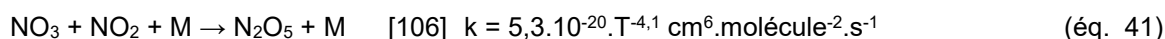


Figure 53. détection en IRTF de HNO_3 et N_2O_5 pour des mélanges $C_2H_6+N_2$, $E_d=600 \text{ J.L}^{-1}$ avec 1) 15% O_2+H_2O , $T=300\text{K}$; 2) 15% O_2 , $T=300 \text{ K}$; 3) 1% O_2+H_2O , $T=300 \text{ K}$; 4) 1% O_2 , $T=300 \text{ K}$; 5) 15% O_2+H_2O , $T=600 \text{ K}$.

Les formations de N_2O_5 et de HNO_3 sont directement liées à la présence des NO_x dans le milieu.

Le mécanisme majoritaire de formation de N_2O_5 est la réaction à trois corps :



La présence de O_2 dans le mélange initial joue un rôle crucial sur les espèces produites. Nous avons vu dans la Figure 44 que la dégradation du polluant dans les conditions privées de O_2 demeurait faible même aux plus fortes densités d'énergie et à 600 K. Dans un milieu privé d'oxygène, CO et CO_2 ne sont évidemment pas produits. En revanche, des espèces azotées telles que HCN , NH_3 sont produites ainsi que CH_4 (Figure 54). HCN peut être formé à partir des réactions

entre des radicaux C_xH_y , issus de la décomposition du propane, et N_2 ou N présents dans le réacteur [107].

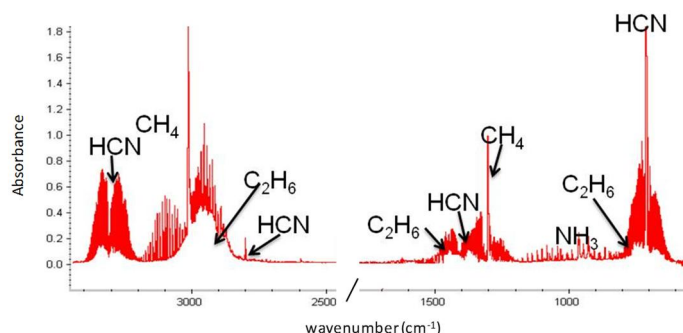


Figure 54. Spectres infra-rouge typiques dans des mélanges $C_2H_6 + N_2$. $T=600$ K, $f= 175$ Hz, $E_d = 1050$ J.L⁻¹.

Les concentrations des principales espèces azotées (HCN, NH_3) dépendent des conditions opératoires, notamment de la température et de la présence d'humidité dans le mélange injecté dans le réacteur plasma (Figure 55). Sans oxygène, CH_4 peut être fortement produit et peut être un des produits carbonés générés majoritaire (sélectivité > 50%) (Figure 56).

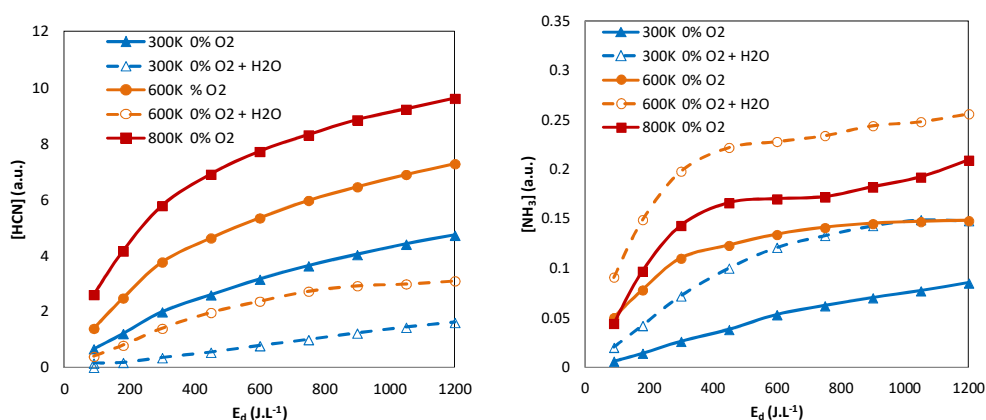


Figure 55. Production de HCN et NH_3 en fonction de la température et E_d (mélanges $C_2H_6+N_2$), concentrations exprimées à partir des aires calculées sur les spectres IRTF.

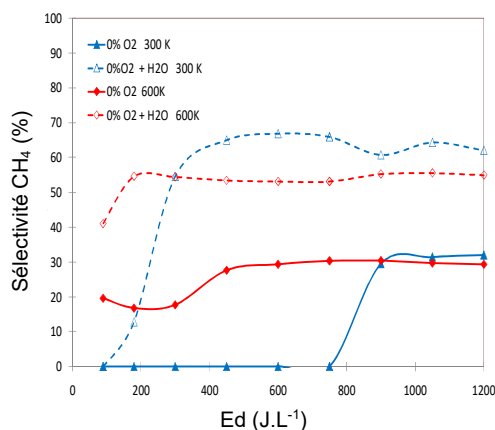


Figure 56. Sélectivité de CH_4 après traitement plasma d'un mélange $C_2H_6+N_2$ en milieu humide ou sec en fonction de E_d .

Sur la base de nos résultats expérimentaux nous avons élaboré un modèle numérique simple ayant pour objectif de prédire la dégradation de composés par notre procédé plasma. Ce modèle est présenté dans le paragraphe suivant.

3.6. Simulation numérique : élaboration d'un modèle prédictif

La complexité des milieux plasmas (espèces chargées, neutres, ionisées, moléculaires, atomiques radicalaires...) implique une très grande difficulté pour les modéliser. L'intérêt de travailler expérimentalement avec des molécules telles que C_2H_6 ou C_3H_8 est de pouvoir simuler leur conversion dans des PNT en utilisant des modèles cinétiques de combustion où ces molécules sont bien connues. Toutefois, il est à noter que les modèles de combustion sont à la limite de leurs domaines de validité à 800 K.

Au cours de ce travail sur le traitement des effluents gazeux par DBD, nous avons ainsi pu élaborer un modèle simplifié du procédé utilisé afin de permettre une meilleure compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu. Ainsi, comme cela sera montré ci-dessous, il nous a été possible de déterminer les principales réactions permettant d'expliquer les voies de formation des principales espèces détectées en fonction des conditions expérimentales. Nous avons pu montrer que la cinétique chimique impliquée dans ces procédés était identique à celle des mécanismes de combustion mise à part la production d'espèces actives tels que l'oxygène atomique pour nos températures de travail. Pour prendre en compte la formation de O, nous avons dû prendre en compte la dissociation de l'oxygène moléculaire dans notre réacteur plasma dû aux streamers. La Figure 57 représente le principe de la simulation utilisée.

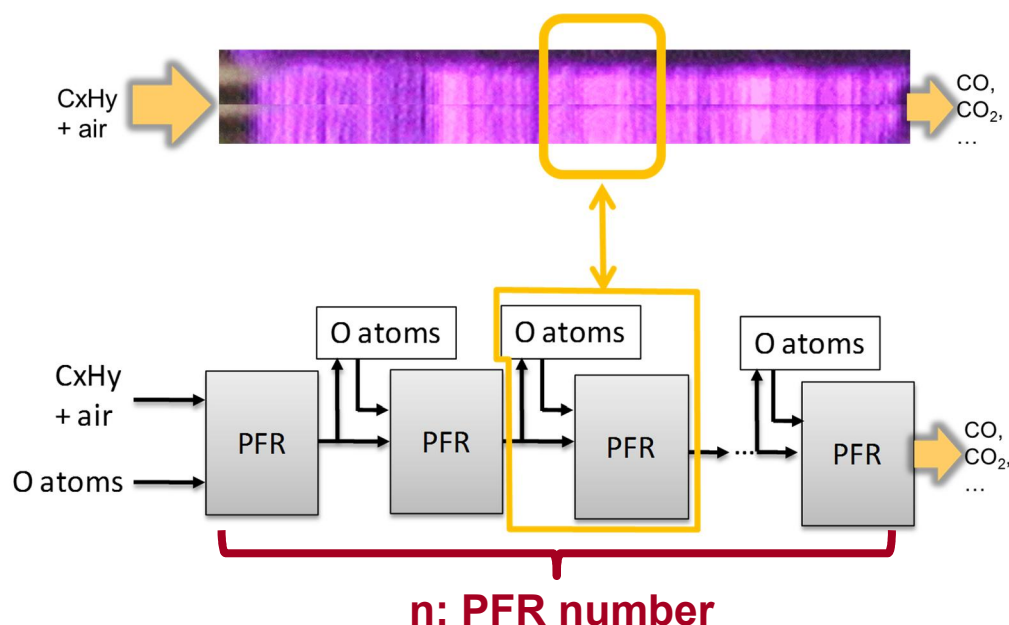


Figure 57. Schéma de la simulation du réacteur DBD et photographie du réacteur DBD.

Pour simuler la géométrie de notre décharge fil-cylindre, la décharge DBD a été considérée comme une succession de réacteur à écoulement piston où chaque réacteur correspond à plusieurs décharges filaires réparties le long de l'écoulement. Pour tenir compte de l'effet du plasma sur la dissociation de O_2 , une quantité d'oxygène atomique provenant d'une partie de O_2 restant du réacteur précédent a été introduite à l'entrée de chaque réacteur élémentaire. Ces nouveaux O peuvent alors réagir également avec les espèces produites dans le réacteur élémentaire précédent. Deux paramètres liés entre eux ont été pris en considération : la quantité d'oxygène atomique introduite à l'entrée de chaque réacteur piston et le nombre de réacteurs piston élémentaire pour simuler la DBD.

Afin de mettre au point notre outil de simulation, nous n'avons pris en compte que les résultats de la décomposition de l'éthane dans l'air à une composition donnée et à 800 K afin que le modèle de combustion utilisé (GRImech 3.0; 53 espèces et 325 réactions) puisse fonctionner [108, 109].

Sur la Figure 58, sont reportés la comparaison des concentrations expérimentales de CO et CO_2 et les résultats obtenus par la simulation en fonction du nombre de réacteur piston élémentaire, n , et des concentrations de production de O atomique dans chaque réacteur. La quantité d'oxygène atomique a pu être reliée au nombre de réacteur utilisé pour simuler notre réacteur DBD.

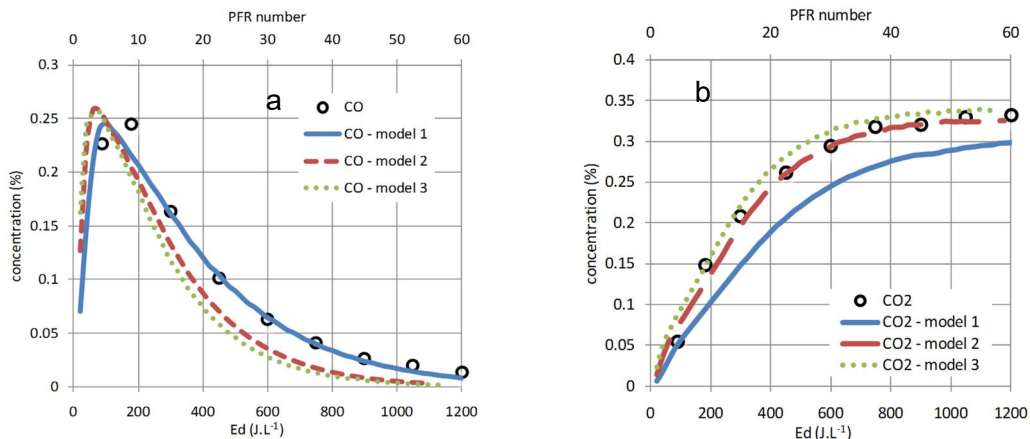


Figure 58. Comparaison des concentrations expérimentales (symboles) a) CO et b) CO_2 en fonction de la densité d'énergie et des concentrations simulées (traits) et en fonction du nombre de réacteurs ($[C_3H_8]_i=1100$ ppm, 800 K). Modèle 1 : $[O] = 0,25\%$ de la concentration totale de O_2 ; Modèle 2 : $[O] = 0,375\%$ de la concentration totale de O_2 ; Modèle 3 : $[O] = 0,5\%$ de la concentration totale de O_2 .

Il est possible de rapprocher n , le nombre de réacteur PFR dans le modèle, avec la densité d'énergie injectée expérimentalement avec $X = n / \text{Densité d'énergie}$ et de simuler la concentration de CO et CO_2 en sortie du réacteur (Figure 59).

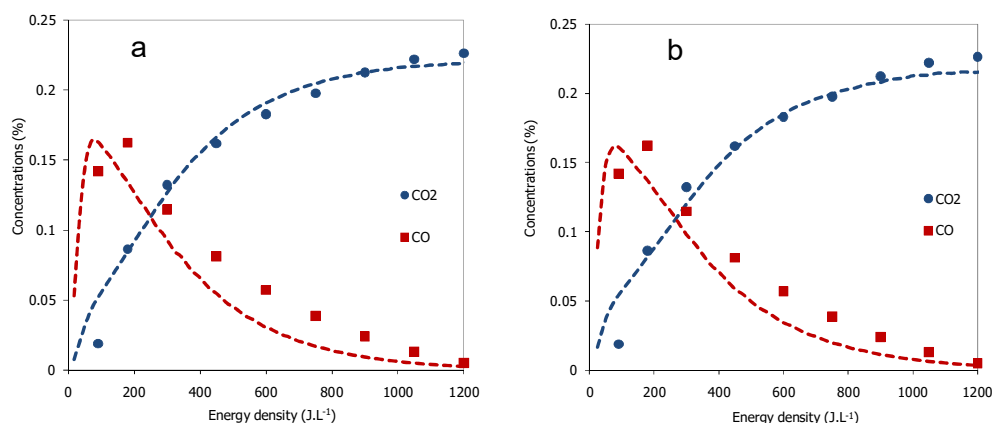


Figure 59. Concentrations de CO et CO₂ vs. densité d'énergie a) Modèle 1, X=18, [C₂H₆]_i=1100ppm, 800 K; b) modèle 2, X=25, [C₂H₆]_i=1100ppm, 800 K. (symboles : concentrations expérimentales; lignes : modélisation).

A partir de la définition d'un couple de valeurs densité de O et nombre de réacteurs, la simulation a été testée avec des concentrations initiales en éthane différentes (Figure 60a) ou avec d'autres molécules (Figure 60b).

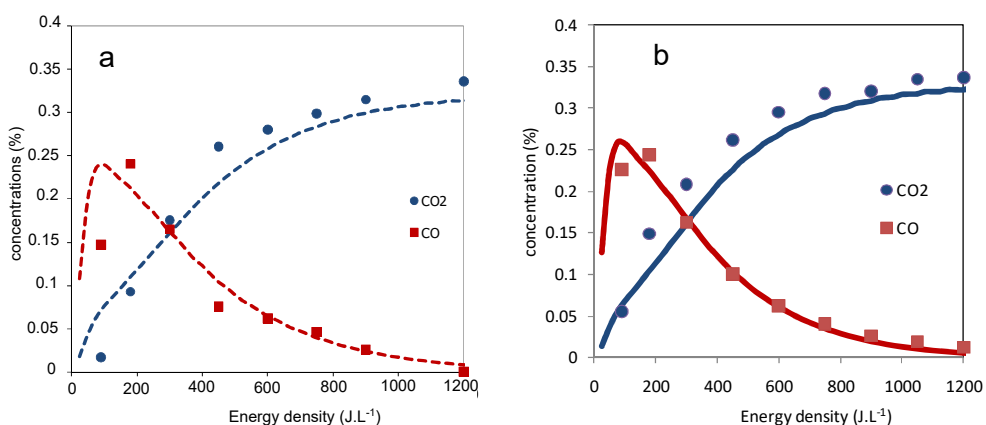


Figure 60. Concentrations de CO et CO₂ vs. densité d'énergie a) modèle 2, x=25, [C₂H₆]_i= 1660ppm; b) modèle 2, [C₃H₈]_i=1100 ppm, 800 K. (symboles: concentrations expérimentales; lignes: modélisation).

Ce modèle prédictif simplifié permet également d'obtenir des informations sur les sous-produits générés dans le milieu réactif obtenus expérimentalement à basse densité d'énergie comme nous l'avons montré précédemment avec une estimation des quantités produites (Figure 61).

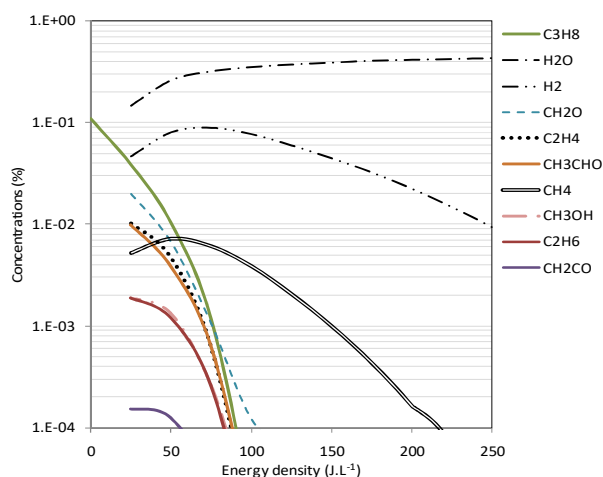


Figure 61. Concentrations calculées des principales espèces ($[C_3H_8]_i = 1100 \text{ ppm}$, modèle 2).

3.7. Étude de la réaction du gaz à l'eau en DBD

Nous avons pu observer précédemment que CO et CO₂ étaient produits dans la décharge lors du traitement des COV et qu'avec une augmentation de la densité d'énergie, par exemple, la concentration de CO diminuait au profit du CO₂. Il est donc possible d'oxyder en partie le CO dans ces décharges. De plus, le CO est reconnu comme étant dangereux pour la santé, l'environnement, mais aussi pour les électrodes utilisées dans les piles à combustible. Comme cela a été décrit lors de la présentation de mes activités de recherche sur le vapo-reformage d'alcool, l'inconvénient principal de notre procédé est la quantité de CO produit, qui peut atteindre jusqu'à 20 %. Pour réduire la concentration de CO, une technique possible est de produire la réaction du gaz à l'eau ("Water Gas Shift", WGS) en sortie du réacteur pour mener à H₂ et CO₂ par la réaction suivante :

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

L'association du vapo-reformage de bioéthanol ou de résidus agricoles avec le WGS peut réduire notablement la quantité de CO produite par un procédé plasma non thermique. L'avantage de cette voie est qu'elle peut conduire à un bilan global de CO₂ nul, suivant la source de biomasse et le lieu de production du gaz de synthèse.

L'objectif de l'étude présentée ici consistait donc à déterminer si la réaction WGS était bien compatible avec un réacteur DBD à pression atmosphérique. Les paramètres étudiés ont été la composition du mélange réactionnel, le temps de séjour et les paramètres électriques de la décharge (tension, fréquence, énergie injectée). La Figure 62 montre les fractions molaires de H₂ et CO₂ mesurées en sortie du réacteur en fonction de la fraction molaire initiale de H₂O et de la tension appliquée pour des fréquences de 180 Hz. La quantité initiale de H₂O joue un rôle important sur le taux de conversion des réactifs et donc sur les fractions molaires de H₂ et CO₂ produits.

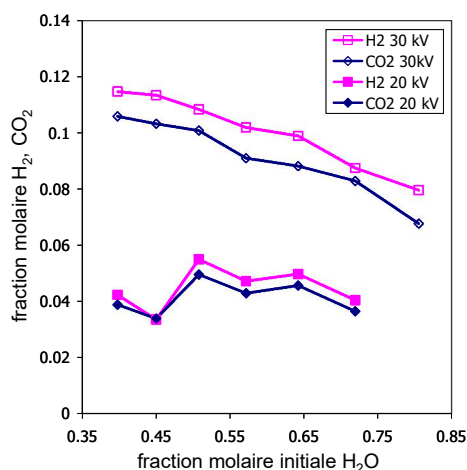


Figure 62. Effets de la concentration initiale de H₂O sur les concentrations de H₂ et CO₂ mesurées en sortie du réacteur plasma (Débit total=110 sccm, f=180 Hz) en fonction de la tension appliquée.

Les paramètres électriques jouent également un rôle sur la conversion de CO₂ et H₂O : une augmentation de la tension de la décharge mène à une augmentation des concentrations de H₂ et de CO₂ (Figure 63).

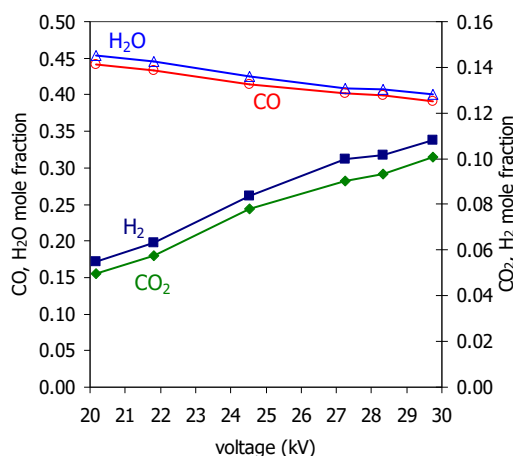


Figure 63. Concentrations des espèces à la sortie du réacteur plasma en fonction de la tension appliquée (composition initiale CO/H₂O = 0,49/0,51; débit total = 140 sccm; T=120°C; f = 180 Hz).

Ce travail a permis d'obtenir des taux de conversion de CO et de H₂O proches de 30 %, démontrant que la technique est tout à fait réalisable dans un procédé plasma. Cette réaction peut donc se dérouler dans les procédés de production du gaz de synthèse comme nous l'avons supposé dans le chapitre 2.

3.8. Conclusion

L'étude du traitement des COV en faible concentration dans l'air portait uniquement sur la mise en œuvre d'une Décharge à Barrière Diélectrique sans couplage telle que la catalyse. Nous avons pu

montrer le rôle des paramètres opératoires sur la conversion du polluant et sur la formation des principaux produits. Nous avons montré que la sélectivité des produits formés pouvait être modifiée facilement avec un apport de chaleur.

Les résultats obtenus pour diverses conditions opératoires démontrent que la dégradation de polluants tels que des hydrocarbures en faibles concentrations dans un gaz contenant de l'oxygène peut être obtenu avec de forts taux de conversion. La formation des précurseurs responsables de la dégradation (et principalement de l'oxydation) de ces composés est étroitement liée à la composition du milieu réactif dans lequel se déroule la réaction et des paramètres plasmas (tension appliquée, fréquence). L'oxydation totale obtenue pour les valeurs relativement élevées (en fonction des conditions opératoires) de E_d mène à la formation du CO_2 pour les composés carbonés. Cette formation de CO_2 s'accompagne de la production d'oxydes d'azote pour les expériences réalisées en présence d'azote (dans l'air par exemple).

L'un des paramètres les plus intéressants étudié a été l'effet du chauffage des gaz sur la conversion et la sélectivité des produits obtenus. Nous avons pu montrer qu'il était possible de diminuer l'énergie totale à injecter dans la décharge pour obtenir de forts taux de conversion. De plus, en fonction de la température, les voies réactionnelles, à même densité d'énergie, sont modifiées ce qui implique un changement de la nature des produits générés. Il est donc particulièrement intéressant de mettre en œuvre ce type de décharge sur des procédés où les polluants sont émis à des températures modérées.

Sur la base des résultats obtenus à 800 K, nous avons commencé à développer un outil de modélisation basé sur des mécanismes cinétiques de combustion. Dans cet outil, le réacteur DBD fil-cylindre est modélisé par une succession de réacteurs à écoulement piston. Chacun de ces réacteurs correspond à une zone regroupant un grand nombre de décharges filaires qui conduisent à la production d'oxygène atomique par dissociation de O_2 dans l'air sec. Dans le modèle, la production d'oxygène atomique dans le plasma est prise en compte en ajoutant des densités d'oxygène atomique à l'entrée de chaque réacteur élémentaire. Cet outil a permis de montrer le rôle essentiel que joue la chimie des espèces neutres dans les réactions chimiques impliquées dans les PNT. L'association de la chimie et de la physique est indispensable pour valider les modèles physiques et physico-chimiques et avoir une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu.

Ce travail a permis en complément de celui réalisé sur le traitement de la biomasse pour la production de gaz de synthèse de mettre en évidence le rôle supposé de la réaction de *water gas shift*. Cette réaction peut facilement être mise en œuvre dans les procédés de PNT. Les quantités de H_2 et CO produites dépendent fortement des paramètres électriques utilisées pour initier la décharge.

3.9. Publications et communications liées à cette activité de recherche

Journaux avec comité de lecture :

R6, R8.

Communications avec actes de congrès avec comité de lecture :

ACL8, ACL9, ACL15, ACL16, ACL17, ACL20, ACL24, ACL26, ACL31.

Communications orales et posters sans acte à des congrès et participation à des séminaires :

O4, O6, O8, S5, S7.

3.10. Encadrements sur cette activité de recherche

Vanessa Sarron (2009), « Étude de la dégradation de composés organiques volatils par plasma non thermique ». Stage Master 2 physique des plasmas, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Encadrement : O. Aubry.

4. Application des plasmas non thermiques au traitement d'effluents liquides

4.1. Introduction

Ce travail de recherche bien qu'il concerne le traitement de polluants par plasma non thermique présenté dans le chapitre 2 est présenté indépendamment car il porte sur mes activités de recherche actuelles. Ce sujet de recherche est encore récent au laboratoire. Je m'y suis particulièrement impliqué depuis quelques années avec l'aide de deux collègues (Dunpin Hong, Professeur de l'Université d'Orléans et Hervé Rabat, Ingénieur de Recherches CNRS) et avec lesquels je n'avais pas encore eu l'opportunité de travailler depuis mon arrivée au laboratoire.

En février 2013, j'ai été porteur d'un projet de recherche ANR ECO-TS portant sur le traitement des effluents liquides industriels pharmaceutiques par plasma froid. Ce projet a été soumis à l'ANR pour la première fois et n'a pas été retenu malgré une labellisation par le pôle de compétitivité DREAM (Durabilité de la Ressource en Eau Associée aux Milieux). Les partenaires de ce projet étaient au nombre de 4 : le GREMI, le laboratoire ICOA (université d'Orléans-CNRS), le LPGP (université Paris Sud-CNRS) et la société Ethypharm, leader européen de la galénique (Eure et Loir). Afin de répondre aux commentaires des experts du projet ANR ECO-TS de 2013, en septembre 2013, le projet a été redéposé en revoyant son champ d'action et en le recentrant sur des recherches plus fondamentales dans le cadre des appels à pré-projet de l'ANR. Ce projet associait alors le GREMI, le LPGP et l'ICOA mais n'a pas été sélectionné.

En parallèle, un projet avait été déposé auprès de la région Centre-Val de Loire dans le cadre d'un appel à projet qui se voulait plus appliqué aux problématiques des industriels. C'est ce projet qui a été subventionné et qui a débuté en janvier 2015. Il associe le GREMI, l'ICOA et la société Ethypharm. Il est labellisé par le pôle de compétitivité DREAM.

Avant l'obtention du financement par la région Centre Val de Loire, le projet traitement des effluents liquides par plasma non thermique a été soutenu par le Contrat de Plan Etat Région (CPER). Ce soutien a permis d'acquérir courant 2013, un grand nombre des dispositifs nécessaires pour débiter cette nouvelle activité tels qu'une alimentation Haute-Tension, un spectromètre d'absorption UV-visible...

4.2. Présentation du projet de recherche

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre du développement durable et de l'amélioration de la qualité des milieux naturels particulièrement, domaines d'importance stratégiques en Région Centre-Val de Loire. La Région a pour objectif de préserver la qualité des milieux aquatiques dans sa stratégie Régionale pour la Biodiversité qui s'inscrit dans une des actions prioritaires de l'Agenda 21. Ce projet s'inscrit également dans le cadre du CPER au titre de l'article 1.3 qui soutient les programmes d'actions en faveur de l'innovation au bénéfice de groupes d'entreprises. Ce projet

participe à un des objectifs du Plan Régional Santé Environnement qui vise la maîtrise des risques liés aux résidus médicamenteux dans l'eau par la collecte de données sur les sites étudiés mais également de manière indirecte car l'un des objectifs du projet consiste à réduire ces pollutions et leur impact sur l'environnement.

Depuis une dizaine d'années, de nombreuses études tentent de caractériser la présence des micropolluants (résidus médicamenteux, composés organiques...) dans les milieux et leurs impacts sur la santé et les écosystèmes [110-112]. Le projet ANR AMPERES [113] a étudié une centaine de micropolluants présents dans les eaux domestiques et a analysé les capacités de traitement de ces substances par les stations d'épuration. Des substances dites émergentes (hormones, composés pharmaceutiques...) ont également été identifiées et présentent un risque potentiellement élevé pour l'environnement. Par exemple, la mise en évidence de la présence des résidus médicamenteux dans la nature démontre la faible dégradation de ces composés par les usines de traitement des eaux usées. Ces composés, tels que les résidus d'antibiotiques, d'analgésiques ou des molécules présentes dans la pilule contraceptive, dans les milieux naturels aquatiques mènent à des effets néfastes sur l'environnement par leur bioaccumulation. Il a été montré que la faible efficacité de traitement de ces composés par les stations d'épuration pouvait être due à une concentration trop élevée à l'entrée de la station d'épuration, ou bien encore à une inefficacité des traitements organiques sur ces molécules... [114-116].

Aujourd'hui, Il n'existe pas de réglementation obligeant les industries pharmaceutiques à réduire les rejets de ces molécules au-delà des normes usuelles de rejets (MES, DCO, DBO5, ...). Il est néanmoins prévisible qu'un certain nombre de résidus médicamenteux vont, à courte échéance, venir allonger la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/DCE) et ainsi contraindre les sites de production à s'équiper d'une filière de traitement plus spécifique. Un procédé de traitement efficace permettra également à ces industries d'avoir une meilleure image auprès du grand public et de valoriser cette approche au titre du développement durable. D'autres segments de marché pourraient également s'ouvrir à un tel procédé : tous les acteurs produisant un rejet contenant des micropolluants sont potentiellement concernés (collectivités, industries pharmaceutique, agro-alimentaire et chimique, monde agricole).

De nombreuses études font état du traitement des molécules organiques présentes dans l'eau par les procédés d'oxydation avancées (POA) : photocatalyse, ozonation.... Les POA permettent de produire des espèces oxydantes (oxygène atomique, ozone, radical hydroxyle...) qui réagissent de façon non sélective sur un grand nombre de molécules dont les résidus médicamenteux [114-125]. Les procédés plasmas non thermiques ont déjà démontré leur grande efficacité pour la production de ce type d'espèces. Ils sont déjà utilisés, entre autres, pour la dépollution des effluents gazeux (traitement des oxydes d'azote, composés organiques volatils...) dans les activités déjà développées actuellement au GREMI. L'objectif du projet de recherche développé au laboratoire

est d'optimiser un procédé plasma dédié au traitement de molécules médicamenteuses variées présentes dans des effluents industriels.

Un traitement efficace doit permettre d'obtenir simultanément de bonnes efficacités de traitement et des coûts énergétiques faibles. Les configurations des réacteurs, telles que la position des électrodes par rapport à la surface du liquide, le type d'alimentation électrique (alternatif, pulsé, ...) jouent un rôle non négligeable sur la nature des espèces produites par la décharge, sur la conversion du polluant et la sélectivité des produits. Des études disparates (type de réacteurs, nature des molécules traitées) font état de l'application des plasmas non thermiques au traitement de molécules organiques et de composés pharmaceutiques en phase aqueuse. La nature de la décharge est un paramètre à prendre en compte avec, par exemple, la mise en œuvre de décharges dans l'air au-dessus du liquide à traiter (type traitement de surface, traitement de gaz, traitement de tissus biologiques, ...) ou directement dans le liquide pollué. L'association de catalyseurs et/ou de photocatalyseurs couplés à la décharge au sein du liquide ou à la surface peuvent améliorer l'efficacité du traitement [112,117,126-137]. Les décharges générées en amont ou au contact des liquides produisent et des espèces actives (OH, O, H₂O₂, etc.) et des rayonnements UV qui sont efficaces pour agir sur de la matière biologique et sur des composés chimiques complexes.

Ces travaux ont démontré le grand potentiel des procédés plasmas pour la dégradation des composés pharmaceutiques. Ils sont une alternative crédible face aux POA les plus couramment utilisés : ils ont en effet un coût énergétique de dégradation des polluants comparable et présentent l'avantage de pouvoir fonctionner sans aucun additif chimique. Néanmoins, étant donnée la grande diversité des composés ciblés par ces études et la myriade des conditions opératoires testées, il n'est pas possible d'établir de recoupement permettant de définir un procédé optimisé. L'efficacité d'un traitement par plasma et son coût énergétique dépendent fortement de la configuration du réacteur utilisé et de la molécule à traiter [127-139].

Pour développer le procédé plasma au traitement des effluents liquides, il est nécessaire de développer les connaissances sur les processus physico-chimiques impliqués lors de la dégradation de ces polluants. L'identification et la quantification des produits de dégradation doivent permettre d'établir les mécanismes réactionnels conduisant à leur formation en fonction des conditions opératoires. C'est dans cet objectif que le projet a été élaboré avec l'ICOA, spécialiste dans la chimie analytique sur le campus d'Orléans.

Ce projet de recherche permet également de développer de nouvelles compétences au GREMI liées à celles acquises dans le domaine des applications des plasmas non thermiques à la dépollution et à la production d'espèces oxydantes. Elles concernent, entre autres, la mise en œuvre des décharges en interaction avec les liquides, les diagnostics électriques,

spectroscopiques et des décharges physico-chimiques du milieu plasma non thermique et des espèces produites (Infra-Rouge, chromatographie gazeuse...).

L'activité « Traitement d'effluents » au laboratoire a permis de démontrer le rôle des décharges pour la production des espèces radicalaires et oxydantes (*i.e.* O, OH). Ces dernières permettent une oxydation des composés à température proche de l'ambiante dans le traitement des gaz et la production de gaz de synthèse.

4.3. Principaux résultats

Les résultats présentés ici, concernent ceux obtenus dans le cadre de la thèse de Yasmine Baloul financée par le projet TREMEMAP de la Région Centre Val de Loire que je coordonne. Cette thèse, que je co-encadre, est dirigée par Dunpin Hong et a débuté en février 2015.

Le réacteur plasma mis en œuvre permet le traitement direct du liquide avec une décharge produite directement au-dessus de celui-ci. La Figure 64 présente le schéma du réacteur multi-pointes (jusqu'à 12) - plan mis utilisé pour l'étude du traitement du paracétamol.

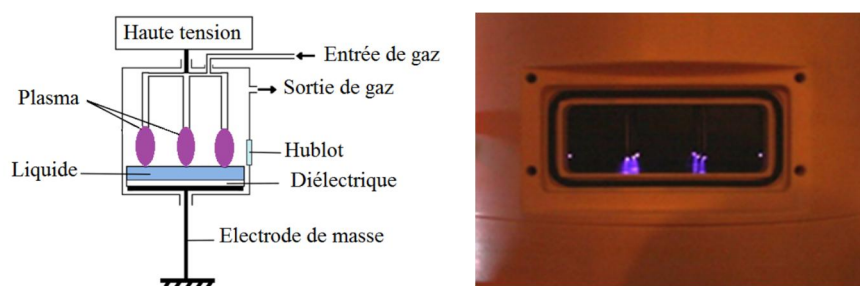


Figure 64. Schéma du réacteur multi-pointes et photographie du réacteur en fonctionnement.

Le plasma est généré entre la pointe des électrodes reliées à la Haute-Tension (HT) et la surface du liquide à traiter. La distance entre les pointes des électrodes et la surface du liquide peut varier entre 0 et 10 mm. L'électrode de masse est une électrode en cuivre sur une plaque en époxy (diélectrique). L'intérêt principal de ce type de décharge est de pouvoir générer les radicaux (OH•) et les espèces atomiques et moléculaires (O, O₃...) au contact du liquide à traiter grâce à l'énergie élevée des électrons à une température proche de la température ambiante.

Cette configuration de réacteur permet de modifier les conditions opératoires (nombre d'électrodes HT alimentées, distance surface du liquide-pointe des électrodes, composition du gaz...) et d'étudier leurs effets sur la dégradation des polluants et les produits générés. La tension appliquée aux électrodes pointe est délivrée par un amplificateur Haute-Tension (Trek® 20/20C) piloté en basse tension par un générateur de signal (TTI® TG4001). Les décharges, dans notre étude, sont générées avec des signaux carrés ou sinusoïdaux à la fréquence de quelques Hz à plusieurs kHz. La Figure 65 présente des mesures typiques de courant et de tension. Les pics de courant mesurés sont de l'ordre de quelques dizaines de mA.

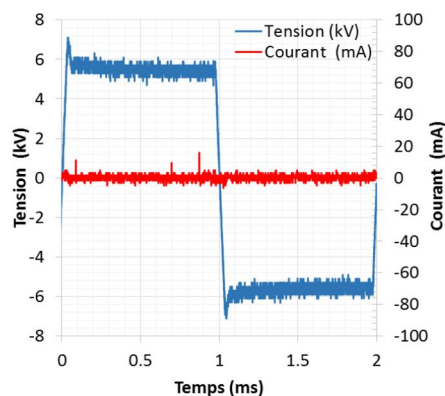
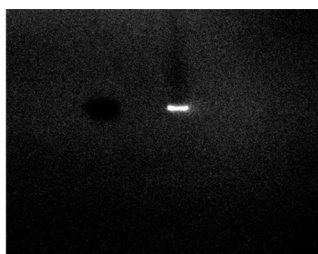


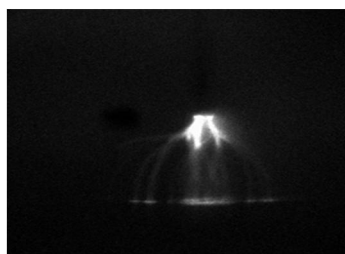
Figure 65. Signaux carrés typiques de courant et de tension (décharges dans flux d'air, $U = \pm 5,4$ kV, $f=500$ Hz).

4.3.1. Choix du régime de décharge

Trois types de régimes de décharge peuvent être générés dans le réacteur plasma : décharges couronnes, streamers et spark. Des images des décharges (réalisées par caméra rapide intensifiée) permettent de visualiser ces trois régimes (Figure 66) pour des décharges réalisées entre une électrode et la surface du liquide à traiter. Sur ces photographies, on constate qu'avec une décharge couronne, le volume de décharge est plus limité. Avec les deux autres types de décharges, le plasma généré atteint la surface du liquide ce qui peut permettre aux espèces produites de pouvoir être injectées dans le liquide.



Régime décharge couronne



Régime décharge filamenteire



Régime décharge spark

Figure 66. Images par caméra intensifiée des différents régimes de décharges. Diamètre interne des aiguille 0,4 mm ; distance pointe-surface du liquide 4 mm ; temps d'exposition 200 μ s.

Pour caractériser la décharge et obtenir des informations par spectroscopie optique d'émission, un dispositif expérimental de type mono-pointe a été utilisé. Celui-ci permet une mise en place plus aisée des différents dispositifs optiques et une meilleure visualisation des microdécharges que le réacteur multi-pointes (Figure 67).

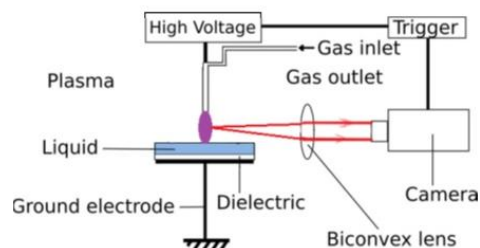


Figure 67. Montage expérimental pour l'imagerie avec une décharge mono-pointe.

La spectroscopie optique d'émission réalisée pour les trois régimes de décharge montre que le régime spark permet une plus grande production de radicaux OH dans les décharges (Figure 68). Ce régime apparaît donc comme particulièrement intéressant en termes de production du radical OH.

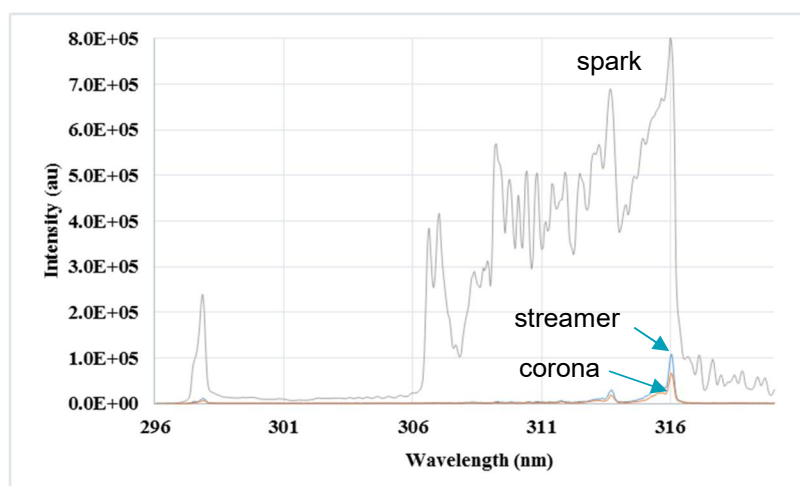


Figure 68. Spectroscopie optique d'émission des bandes de OH (10 000 acquisitions) en fonction des régimes de décharges. Décharges réalisées dans l'air avec électrode de diamètre interne de 0,4 mm ; Distance liquide-pointe : 3 mm ; Fréquence : 2 kHz ; Upp=5,6 kV (décharge couronne), 9,4 kV (décharge streamer) et 14,0 kV (décharge spark).

Les mesures de courant montrent que des pics de courant plus intenses sont observés en régime spark, ce qui peut expliquer la plus grande production de radicaux OH au sein de la décharge par la présence de micro-décharges de densité de puissance plus importante. Néanmoins, il est nécessaire d'étudier de manière plus précise ces pics de courant (d'une durée de quelques ns) en se focalisant sur des bases de temps plus faibles que celle d'une période comme c'est le cas dans la Figure 66.

La modélisation des spectres d'émission optique avec le logiciel SPECAIR® [140] nous ont permis d'évaluer les différentes températures plasmas comme la température rotationnelle, Trot en régime streamer (450 K) ou en régime spark (1800 K) (Figure 69).

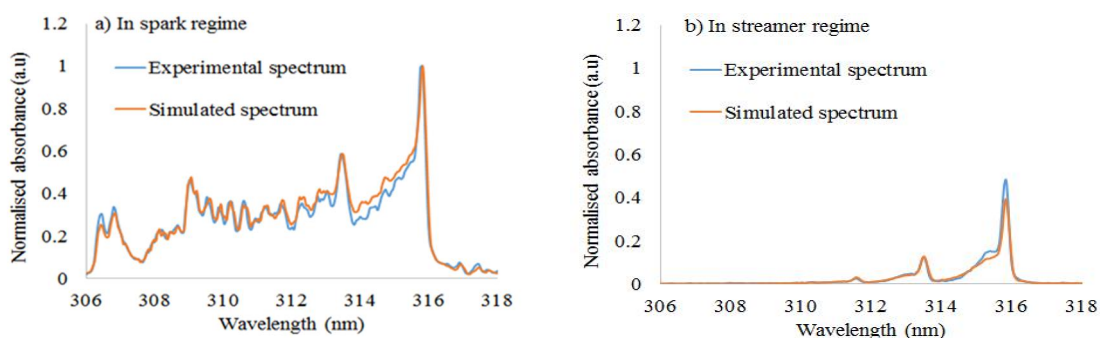


Figure 69. Comparaisons des spectres d'émission optiques expérimentaux et simulés pour a) un régime de décharge de type spark, $T_{rot}=1800K$ et b) un régime de décharges de type streamer, $T_{rot}=450K$.

4.3.2. Traitement du paracétamol en solution aqueuse

Les paramètres électriques jouent un rôle important sur la conversion du polluant (Figure 70). Un meilleur taux de conversion est obtenu lorsque la tension appliquée augmente quelles que soient les durées de traitement étudiées.

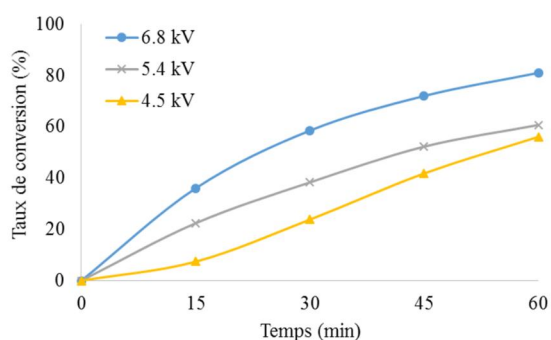


Figure 70. Taux de conversion en fonction de la tension appliquée (fréquence 500 Hz) dans l'air.

Comme l'a montré la Figure 66, la morphologie des décharges générées dépend fortement de la tension appliquée : une augmentation de la tension appliquée permet d'obtenir des décharges plus volumineuses sous formes de filament. Ainsi, lorsque la tension appliquée est faible, les décharges obtenues demeurent au voisinage de la pointe des aiguilles reliées à la haute tension ce qui conduit à un plus faible traitement du liquide dû à des quantités plus faibles d'espèces oxydantes produites (OH^\bullet). En revanche, le fonctionnement en mode spark, permettant une plus grande production en radical OH^\bullet , n'est pas applicable dans le réacteur multi-pointes. Dans ce régime de décharge, il est impossible d'allumer plusieurs électrodes HT. De plus, ce mode conduit à une dégradation rapide de l'aiguille à la pointe de laquelle est produite la décharge et une vaporisation plus grande du liquide qui se recondense ensuite sur les parois du réacteur ce qui conduit à un dysfonctionnement du réacteur et à une mauvaise reproductibilité des résultats.

La nature du gaz injecté joue un rôle important sur la décomposition du paracétamol dans le liquide (Figure 71).

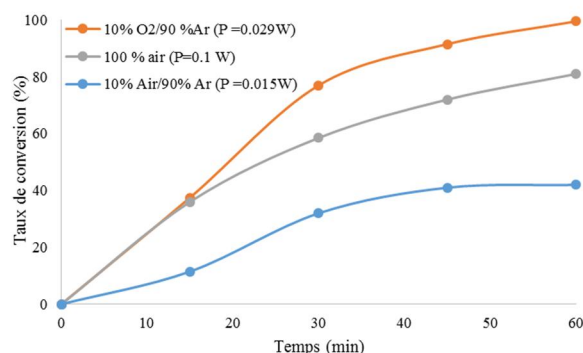


Figure 71. Taux de conversion du paracétamol en fonction de la durée de traitement pour différentes compositions du mélange gazeux injecté.

Dans les mélanges de gaz injectés contenant le plus d'oxygène, de plus forts taux de conversion du paracétamol sont obtenus. Dans tous ces mélanges, la morphologie des décharges générées est identique ; à savoir des décharges filamenteuses qui s'étendent de la pointe des électrodes à la surface du liquide.

L'intérêt de générer les décharges dans l'argon est de permettre de diminuer la tension appliquée aux bornes des électrodes. Dans les mélanges gazeux contenant de l'argon, la tension appliquée aux bornes des électrodes est plus faible que dans l'air, *i.e.* ± 5 kV pour le mélange 90% Ar + 10% O₂, et $\pm 3,6$ kV pour le mélange 90% Ar + 10% air. En absence d'oxygène dans le gaz injecté, aucune dégradation du paracétamol n'est observée (Figure 72). Sans oxygène, les espèces produites dans la décharge comme N₂^{*}, Ar^{*} ne permettent pas, à elles seules, de produire au sein du liquide des espèces capables de dégrader le paracétamol par la décomposition de l'eau. Il semble donc important de générer des espèces oxydantes telles que O ou O₃ à partir de la dissociation de O₂ pour produire dans le liquide des espèces telles que OH^{*}, H₂O₂... et qui dégraderont ensuite le polluant. L'efficacité du procédé semble donc dépendant de la dissociation de O₂ et de la diffusion dans le liquide des espèces produites.

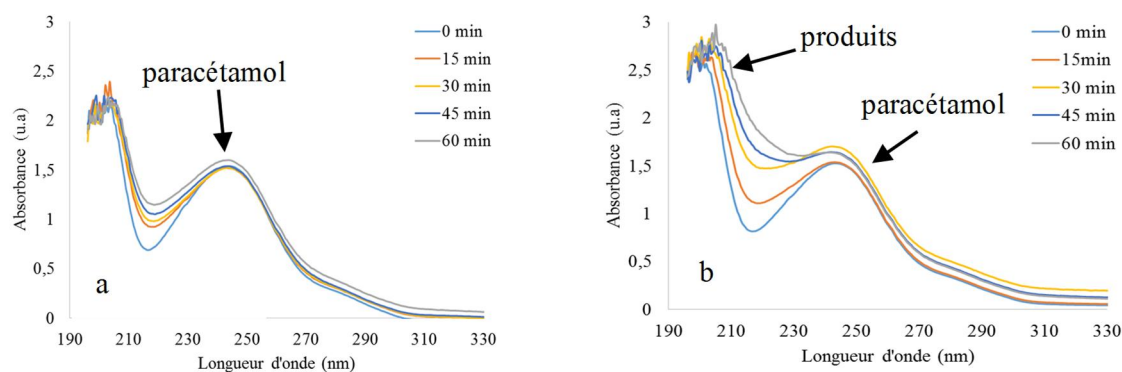


Figure 72. Spectres d'absorption en fonction de la durée du traitement plasma avec a) 100% Ar; b) 100% N₂.

A partir des mesures des concentrations et de la puissance électrique consommée, il est possible d'évaluer le rendement énergétique, RE, en g de polluant traité dans le liquide par kWh à partir de l'équation suivante :

$$RE = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{(t_t - t_0) \cdot P} \quad (\text{éq. 45})$$

avec C_t et C_0 les concentrations (en g.L^{-1}) en paracétamol dans la solution à l'instant t_t et t_0 , respectivement, V le volume de la solution à traiter (en L) et P , la puissance consommée (en W).

Les meilleurs résultats sont obtenus à partir du mélange Ar + 10% O_2 où les meilleurs taux de conversion sont obtenus avec des RE élevés (Figure 73).

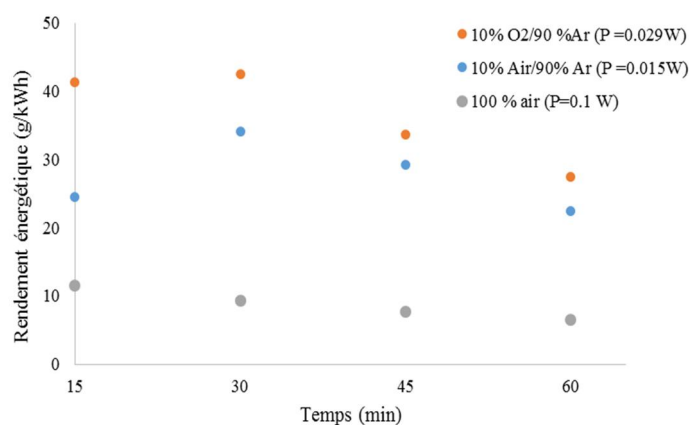


Figure 73. Rendements énergétiques en fonction du temps de traitement pour différentes compositions du gaz injecté.

Dans l'air, des taux de conversion comparables au mélange Ar + O_2 sont obtenus mais la puissance électrique consommée avec l'air est plus importante. Le procédé plasma, non encore optimisé, étudié permet d'obtenir une bonne dégradation du paracétamol en solution avec un rendement énergétique compris entre 8 et 42 g/kWh. Ces valeurs sont comparables à d'autres procédés plasmas appliqués au traitement du paracétamol, 21 g/kWh dans l'air pour un taux de conversion de 45% [137].

4.3.3. Produits formés

Outre l'efficacité de conversion à moindre coût, un point essentiel d'un traitement efficace est la connaissance des produits générés et l'influence des paramètres opératoires sur leur formation et sur les quantités produites.

Les produits de dégradation observés en spectroscopie d'absorption dépendent des conditions expérimentales (Figure ci-dessous). Des bandes d'absorption entre 190 et 210 nm sont détectées; elles correspondent à la présence de NO_3^- et NO_2^- dans les liquides traités [141]. Ces composés ne sont pas produits en absence de N_2 dans le gaz injecté. Ces résultats ont été confirmés avec les

analyses réalisées en spectrométrie de masse haute résolution à l'ICOA et qui seront présentées plus loin.

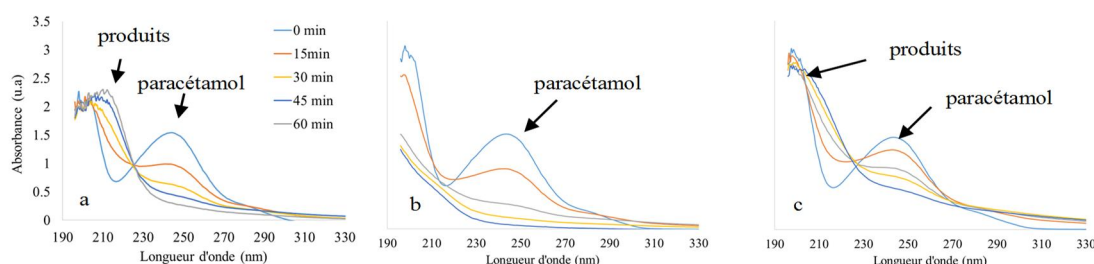


Figure 74. Spectres d'absorption en fonction de la durée du traitement plasma et de la composition du gaz injecté a) air U= ±6,8 kV ; b) 90% Ar + 10% O₂ U= ±5 kV ; c) 90% Ar + 10% air U= ±3,6 kV).

Lors du traitement, une acidification du liquide est observée comme cela est décrit dans la littérature [142-144]. Cette acidification ne semble pas liée à une plus grande conversion du paracétamol puisque dans les mélanges Ar + O₂, des taux de conversion comparables à ceux obtenus dans l'air sont obtenus pour un pH final de la solution qui est moins acide. D'après la littérature, une des principales espèces oxydantes qui peut réagir de manière non sélective est H₂O₂ [145]. Dans nos expériences, on observe que la concentration de H₂O₂ dans les liquides traités est semblable dans l'ensemble des conditions étudiées malgré des taux de conversion très variables. Une augmentation de la durée du traitement conduit à des concentrations mesurées de H₂O₂ plus élevées. Le Tableau 15 regroupe les mesures des concentrations en NO₃⁻, NO₂⁻, H₂O₂ et le pH. Les productions de NO₃⁻ et NO₂⁻ ne sont pas liées à la dégradation du paracétamol. Dans les mélanges Ar + O₂, ces espèces ne sont pas produites alors que le taux de conversion du paracétamol est du même ordre de grandeur que celui obtenu à partir des décharges générées dans l'air.

Durée (mn)	90% Ar + 10% O ₂				90% Ar + 10% air				100 % Air			
	[NO ₃ ⁻] mg.L ⁻¹	[NO ₂ ⁻] mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	pH	[NO ₃ ⁻] mg.L ⁻¹	[NO ₂ ⁻] mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	pH	[NO ₃ ⁻] mg.L ⁻¹	[NO ₂ ⁻] mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	pH
15	0	0	0,5-2	6,9-7,2	0-10	0-1	2-5	6,6-6,9	10-25	0-1	0,5-2	6,9-7,2
30	0	0	2-5	6,9-7,2	10-25	5-10	5-10	6,6-6,9	25-50	0-1	5-10	6,6-6,9
45	0	0	5-10	6,9-7,2	10-25	5-10	5-10	6,6	25-50	0-1	5-10	6,3-6,6
60	0	0	10-25	6,9	25-50	5-10	10-25	5,7-6	50-100	0-1	10-25	6-6,3

Tableau 15. Gammes de concentrations de NO₃⁻, NO₂⁻, H₂O₂ et de pH mesurés dans le liquide en fonction de la durée du traitement et de la composition du mélange gazeux injecté (pH initial de la solution = 7,2).

Les nitrates et nitrites peuvent être formés à partir des NO_x produits en phase gazeuse (mécanisme décrit précédemment dans le chapitre 3) et qui passent en phase liquide par dissolution [146].



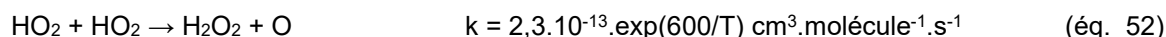
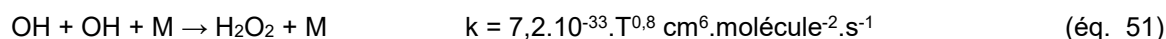
NO₂ peut subir une hydrolyse en milieu aqueux pour donner l'ion nitrite.



Et NO et NO₂ peuvent également réagir avec l'oxygène dissous pour produire les ions nitrites et nitrates :



La formation du peroxyde d'hydrogène s'effectue à partir du radical OH pouvant être issu de la dissociation de l'eau [97, 147]:



Une analyse plus complète des produits générés (environ 70) a été effectuée par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). Une liste non exhaustive des principaux produits de dégradation détectés est présentée dans le Tableau 16. La plupart des composés identifiés et présentés sont communs aux trois types de traitements.

Différentes familles de produits issus de la dégradation du paracétamol ont été identifiées. On retrouve des composés de dégradation similaires à ceux issus de la dégradation du paracétamol observés dans d'autres POA [148-151] mais également dans des procédés plasma non thermique [137]. On retrouve principalement les nitrites et nitrates, les acides carboxyliques et des composés aromatiques. D'après ces résultats, on peut indiquer à ce stade que le paracétamol peut se décomposer par rupture des liaisons aliphatiques ou par décomposition du cycle aromatique [149,152] en donnant, par exemple, l'aminophénol (*m/z* 110,06) et l'acide acétique (*m/z* 59,01). Le cycle aromatique quant à lui peut subir une ou plusieurs oxydations. Les nitrates sont retrouvés en phase liquide dans les conditions opératoires où de l'air est injecté (100% air et 10% air + 90% Ar), ce qui confirme les analyses réalisées par spectroscopie UV (bandes d'absorption à 210 nm). L'injection d'argon dans une atmosphère oxydante favorise, entre autres, la production de radicaux OH• à l'interface gaz-liquide [153,154].

mode	<i>m/z</i> expérimental	Tentative d'identification	Formule brute	Formule développée	Air	10% Air + 90% Ar	10% O ₂ + 90%Ar
négatif	45,993	Nitrite [Torun, 2014]	NO ₂ ⁻		+	+	-
négatif	59,014	Acide acétique [Zhang, 2015 ; Moctezuma, 2012]	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻		+	+	+
négatif	61,988	Nitrate [Torun, 2014]	NO ₃ ⁻		+	+	-
négatif	103,004	Acide malonique [Zhang, 2015 ; Andreozzi, 2003]	C ₃ H ₃ O ₄ ⁻		+	+	+
négatif	109,030	Hydroquinone [Andreozzi, 2003]	C ₆ H ₂ O ₂ ⁻		+	+	+
positif	110,061	Aminophénol [Zhang, 2015]	C ₆ H ₇ NO ⁺		+	+	+
Négatif	115,004	Acide maléique [Zhang, 2015]	C ₄ H ₃ O ₄ ⁻		+	+	+
Négatif	117,019	Acide succinique [Andreozzi, 2003]	C ₄ H ₅ O ₄ ⁻		+	+	+
positif	140,035	Nitrophénol [Moctezuma, 2012; Zhang, 2015]	C ₆ H ₅ NO ₃ ⁺		+	+	+
négatif	141,020	Acide muconique [Torun, 2014]	C ₆ H ₅ O ₄ ⁻		+	+	+
négatif	145,014	Acide acétonedicarboxylique	C ₃ H ₃ O ₅ ⁻		+	+	+
négatif	166,051	hydroxy-4-(Nacetyl)- aminophenol [Andreozzi, 2003]	C ₈ H ₉ NO ₃ ⁻		+	+	+
positif	200,055	[Andreozzi, 2003; Moctezuma, 2012]	C ₈ H ₁₀ NO ₅ ⁺		+	+	+
négatif	214,035	[Andreozzi, 2003]	C ₈ H ₉ NO ₆ ⁻		+	+	+

Tableau 16. Liste des composés identifiés par HRMS et similaires à la littérature (+ présence de la molécule, - absence de la molécule).

4.4. Conclusion

Les travaux sur le traitement des liquides par plasma non thermique n'ont réellement commencé qu'au début de l'année 2015 et beaucoup reste à faire sur ce nouveau sujet de recherches. Néanmoins, nous avons pu montrer les effets de la nature du gaz plasmagène et des paramètres de fonctionnement du réacteur plasma sur le taux de conversion et les produits formés. Une meilleure dégradation du paracétamol est obtenue lorsque le plasma produit à la pointe des électrodes est en contact avec le liquide à traiter, permettant une meilleure diffusion des espèces actives comme OH• et une meilleure dégradation du polluant. La présence d'oxygène dans le gaz injecté est primordiale pour dégrader le paracétamol. En effet, sans O₂, aucune conversion du

paracétamol n'a été observée. La dissociation de O₂ dans le plasma et la diffusion des espèces produites dans le liquide à traiter sont donc deux étapes nécessaires dans le procédé mis en œuvre. Le coût énergétique du procédé présenté dans ce travail, compris entre 8 et 42 g/kWh est un paramètre dépendant fortement des conditions expérimentales et principalement de la nature du gaz injecté.

Les perspectives pour ce travail consistent à optimiser le procédé avec l'étude de l'influence de la distance électrode-liquide afin de réduire la puissance électrique consommée et réduire le coût énergétique du traitement. L'étude de l'analyse des liquides en fonction de la durée de traitement sera également mise en œuvre afin d'élaborer des schémas cinétiques concernant la formation des produits de dégradation.

Pour ce projet de recherche, différents diagnostics chimiques ont été mis en place récemment :

- Spectroscopie Infra-Rouge (pour l'analyse de la phase gazeuse et des composés désorbés) ;
- Analyseur de carbone total, inorganique et organique (suivi global de la teneur en carbone de la solution traitée).

Ces nouveaux équipements et d'autres à venir démontrent la volonté de développer cette thématique au laboratoire dans les années à venir.

Ce travail sera également poursuivi par des études comparatives mettant en œuvre le traitement d'autres molécules médicamenteuses mais également le traitement d'effluents industriels réels.

Ce projet de recherche constitue également une voie potentielle d'application des réacteurs micro-décharges qui sont développés au GREMI (chapitre 5). L'intérêt majeur de ces microdécharges est basé sur leur conception qui permet de réaliser des microréacteurs de diamètre et de position contrôlés. Il sera possible d'évaluer l'efficacité d'un procédé microdécharges fonctionnant en décharge continu par rapport aux dispositifs impulsionsnels avec des décharges filamenteuses. Une des possibilités de mise en œuvre des micro-décharges est l'accroissement du volume plasma par l'utilisation d'une troisième électrode qui constituerait le liquide à traiter.

Ce projet de recherche a également permis de mettre en œuvre le réacteur plasma multi-pontes dans le cadre d'un projet transversal de fin d'études entre deux spécialités de Polytech Orléans : Ecotechnologies Electronique-Optique et Génie Civil-Géo Environnement. Ces premiers travaux ont porté sur l'étude des eaux exhaures de mines en vue de l'utilisation des eaux traitées pour l'irrigation. Les premiers résultats, très prometteurs, ont permis de montrer que le réacteur plasma permettait une oxydation accélérée du fer présent dans les eaux et la possibilité de récupérer ces oxydes par centrifugation.

4.5. Publications et communications liées à cette activité de recherche

Journaux avec comité de lecture :

R18.

Communications avec actes de congrès avec comité de lecture :

ACL38, ACL39, ACL40, ACL41, ACL42, ACL43.

Communications orales et posters sans acte à des congrès et séminaires :

P15.

4.6. Encadrements sur cette activité de recherche

Yasmine Baloul (février 2015-...), thèse. « Traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par réacteurs plasmas non thermiques ».

Encadrement : O. Aubry (50%), D. Hong (Directeur de thèse, 50%).

Sothera Chuon (2015), « Etude de décharges électriques au contact de liquides dans un réacteur plasma multipointes-plan ». Stage Master 2 Instrumentation, Métrologie, Management de la Performance des Systèmes », spécialité EMD « Expertise, Métrologie, Diagnostic », Université d'Orléans, Collegium Sciences et Techniques, site de Bourges.

Encadrement : O. Aubry (50%), H. Rabat (50%).

M.E. Rybinsky (Projet de fin d'études Polytech, janvier-mars 2014) « Traitement des eaux par plasmas ». Projet en collaboration avec la spécialité Génie Civil-Géo Environnement de Polytech Orléans.

C. Pattyn (Projet de fin d'études Polytech, janvier-mars 2015). « Mise en œuvre de la spectroscopie d'émission pour un réacteur plasma multipointes-plan ». Encadrement : O. Aubry, H. Rabat.

5. Microplasmas

5.1. Introduction

En 2009, j'ai participé à l'ANR Jeunes Chercheuses-Jeunes Chercheurs SIMPAS (2009-2013) « Systèmes de Microplasmas Intégrés en Silicium » portée par Rémi Dussart du GREMI. L'intérêt de ce sujet de recherche est de développer de nouvelles sources plasmas qui pourraient être appliquées aux domaines de recherche que j'étudie particulièrement. Cette thématique continue actuellement au laboratoire avec une thèse qui doit être soutenue en 2016 (Valentin FELIX) et une autre qui a débuté en octobre 2016.

Les microdécharges sont des plasmas dont l'une des dimensions, au moins, est inférieure au millimètre. Les micro-nanotechnologies largement développées pour la microélectronique et les procédés semi-conducteurs offrent de nombreuses perspectives pour réaliser de tels microréacteurs, qui pourront par ailleurs être intégrés dans des microsystèmes. Le potentiel des applications de ces nouveaux dispositifs technologiques est très vaste et couvre des domaines du biomédical, du photonique, des capteurs, de l'instrumentation mais également du traitement d'effluents [155-159]. Les microréacteurs de type « Micro Hollow Cathode Discharge » (MHCD) ont été développés par Schoenbach [155]. Un MHCD est composé de deux électrodes séparées par un isolant. La structure est percée de un ou de plusieurs trous. Des décharges, localisées dans les trous, peuvent alors être initiées par l'application d'une tension suffisante entre les électrodes [160-166].

Les courbes U-I caractéristiques d'un MHCD peuvent être divisés en 3 parties : à faible courant, la tension augmente avec le courant, la décharge reste à l'intérieur du trou ; à forte intensité, la tension se maintient plus ou moins constante contre le courant et la micro-décharge s'étend sur la surface de la cathode. Dans l'intervalle, un régime "pulsé" est obtenu et le plasma oscille en restant à l'intérieur du trou et s'étend sur la surface de la cathode [167,168]. En général, en régime normal, une puissance de l'ordre de plusieurs watts peut être injectée dans un MHCD unique, qui correspond à plusieurs centaines de $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-3}$ disponible en DC. La densité d'électrons peut atteindre 10^{15} cm^{-3} [169].

L'originalité de l'étude menée au GREMI est de développer des micro-décharges à base de silicium de type MHCD, est l'utilisation des procédés de fabrication habituellement utilisés pour les dispositifs utilisés au laboratoire par l'équipe de Rémi Dussart dans la microélectronique avec des procédés de salle blanche : lithographie, dépôt, gravure... [170]. Habituellement, les MHCD sont assemblés mécaniquement et percés avec un faisceau laser ou mécaniquement. Dans ce cas, le diamètre des cavités reste supérieur à $100\ \mu\text{m}$. En outre, dans ce cas, l'épaisseur des électrodes est généralement du même ordre de grandeur que celui du diélectrique [171].

5.2. Caractérisation des microdécharges

L'un des principaux objectifs de ce projet est de caractériser les microdécharges réalisées. Pour permettre l'optimisation de ces microréacteurs en vue d'applications, il est nécessaire de déterminer leurs limites de fonctionnement en termes de puissances électriques, de dimensions, de durée de vie.... Des études sur leurs caractéristiques électriques et optiques ont donc été effectuées.

Différents types de configurations des microréacteurs ont été étudiées en fonction des applications visées : la première configuration porte sur des applications pour des traitements localisés et pour lesquels une seule ou peu de microdécharges sont suffisantes ; la seconde, potentiellement utilisable pour des traitements à l'échelle macroscopique, implique l'élaboration d'un très grand nombre de microréacteurs (matrice) où il est nécessaire de contrôler l'allumage simultané d'un grand nombre de microdécharges.

Deux types de prototypes ont donc été étudiés avec des configurations différentes (nombre de cavités, nature de la surface cathodique, dimensions...). Le premier type de prototypes (Figure 75a) correspond à des cavités non débouchantes. Dans ce cas, la cathode est le silicium du wafer. L'intérêt de cette configuration est de permettre le traitement de gaz en ajoutant une troisième électrode (ou une surface telle que celle d'un liquide à traiter) en face de la cavité ce qui pourra étendre le volume du plasma au-delà de la cavité.

Le second type de prototype (Figure 75b) présente une cavité traversant toute l'épaisseur du wafer. L'avantage de cette configuration, est la possibilité de réaliser un écoulement de gaz à l'intérieur de la cavité où est produite la décharge.

Dans ces microréacteurs, une couche de diélectrique couvre partiellement la cathode pour limiter le courant dans chaque micro-plasma et créer un régime de décharge anormale nécessaire à l'allumage simultané des microdécharges.

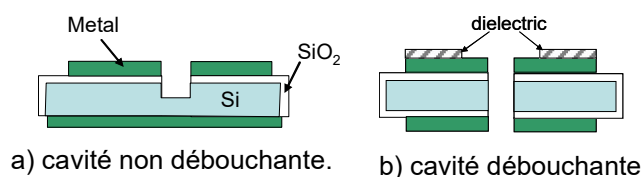


Figure 75. Schémas de principes de la géométrie des microdécharges étudiés.

Les caractéristiques électriques des différentes configurations, à savoir une micro-décharge unique et des matrices de microdécharges ont été étudiées en fonction de différents paramètres tels que le diamètre des microréacteurs, la profondeur des trous, la pression, la nature des gaz...

Au final, il nous a été possible d'allumer en parallèle plus de mille microplasmas de 100 μm de diamètre. En revanche, la densité de puissance étant très importante, nous nous sommes heurtés

à un problème de durée de vie. Ce problème a été l'une des principales difficultés rencontrées au cours du projet ANR SIMPAS et l'identification de sa cause lors de la thèse de V. Félix (présenté ci-dessous) permet de modifier les processus de micro-fabrication pour la thèse qui a débuté en octobre 2016.

Dans le cas de l'allumage de nombreuses microdécharges simultanément, les dispositifs peuvent être actionnés en utilisant la puissance en courant continu à la pression atmosphérique. Nous avons pu montrer l'effet de la profondeur des cavités sur l'allumage des décharges. Sur une matrice ayant 1024 cavités, pour une profondeur de 75 μm , des expériences ont été effectuées dans l'argon (Figure 76a) et dans l'hélium (Figure 76b).

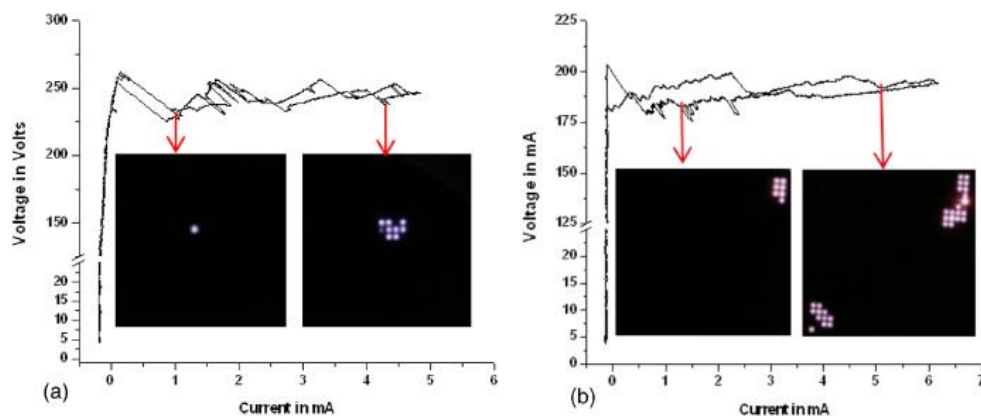


Figure 76. Caractéristiques U-I pour des matrices de cavités de 150 μm de diamètre, profondeur des cavités de 75 μm à 350 Torr (a) dans de l'argon (b) dans de l'hélium.

On peut observer que le nombre de cavités allumées dans l'argon est plus petit que dans l'hélium à courant et pression donnés grâce à un plus grand coefficient de Townsend dans He [172] ; les densités de courant et d'électrons sont donc plus élevées dans le plasma d'argon à une pression donnée. On constate que la courbe U-I suit une série de régimes anormaux : lorsque la tension de claquage est atteinte, une ou plusieurs décharges s'allument et une chute de tension est observée. En augmentant la tension, le courant augmente jusqu'à ce que la tension de claquage soit atteinte pour de nouveau allumer des microplasmas dans d'autres cavités. Le nombre de cavités susceptibles d'être allumées avec une profondeur de 75 μm reste néanmoins faible.

Dans le cas de cavités moins profondes (28 μm) et avec des diamètres d'ouverture de 100 μm , il est possible d'allumer de plus nombreuses microdécharges simultanément (Figure 77). L'allumage de l'ensemble de la matrice peut être obtenu avec une augmentation progressive du courant. Les premières décharges peuvent être générées dès 0,2 mA puis, à 2 mA, les microcavités aux alentours s'allument également [170]. À 5 mA, des décharges sont allumées de l'autre côté de la matrice. Une propagation des deux régions d'allumage et de manière préférentielle au niveau du bord (10 à 15,5 mA) puis vers le centre (15,5 à 21,2 mA) est observé. Enfin, l'ensemble de la matrice est allumée et l'émission lumineuse devient assez homogène (21,2 mA). En raison de la

proximité des premières décharges, le plasma est plus facilement produit dans les cavités adjacentes. Une fois les microdécharges au niveau du bord sont générées, une chute de tension peut être obtenue entre le bord et le centre de la matrice en raison de la résistance de la couche de nickel

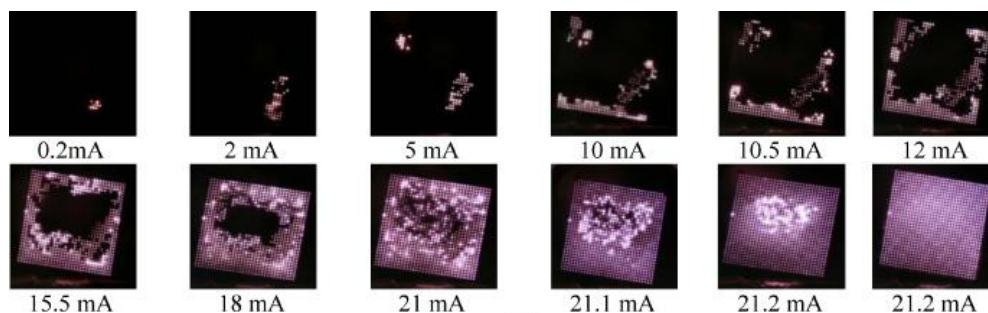


Figure 77. Allumage de 1024 cavités isotropes de 100 μm de diamètre et 28 μm de profondeur dans He à 350 Torr pour différents courants de décharge.

Il a été possible d'évaluer la densité de courant dans chaque microcavité. Avec un courant de 21,2 mA. Chaque cavité à une profondeur de 20 μm , en moyenne, et avec une gravure isotrope, il est possible d'estimer la surface totale d'une cavité à 2500 μm^2 . La densité de courant moyenne calculée dans ces conditions est de l'ordre de 0,8 A cm^{-2} .

Pour appliquer les microdécharges au traitement d'effluents, il est important d'étudier l'influence de la pression sur les caractéristiques de ces microdécharges ; la plupart des procédés de dépollution nécessitant de travailler à pression atmosphérique. La pression joue un effet important pour la génération des décharges et la durée de vie des microréacteurs. L'effet de la pression dépend de la géométrie des microcavités. Sur la Figure 78, une matrice de microcavités présentant des dimensions différentes est présentée. Toutes les cavités présentées ont une profondeur de 20 μm mais leurs diamètres ne sont pas tous identiques (50, 100 et 150 μm).

Avec un courant maintenu à 15 mA, la pression initialement fixée à 900 Torr a été réduite à 350 Torr (Figure 78c). Malgré des distances inter-cavités identiques, les premières microdécharges sont générées préférentiellement dans les cavités de plus petit diamètre ; le diamètre des cavités jouant un rôle sur le mécanisme d'allumage [173]. Les densités de courant sont d'environ 13 A.cm^{-2} pour les cavités de 50 μm et de 1,2 A.cm^{-2} pour celles de 150 et 100 μm à 400 Torr.

La stabilité des décharges a pu être reliée à la qualité de la gravure des microcavités. Les cavités gravées de façon isotrope présentent une plus grande stabilité des microdécharges due à une distribution de champ électrique plus homogène à l'intérieur des cavités.

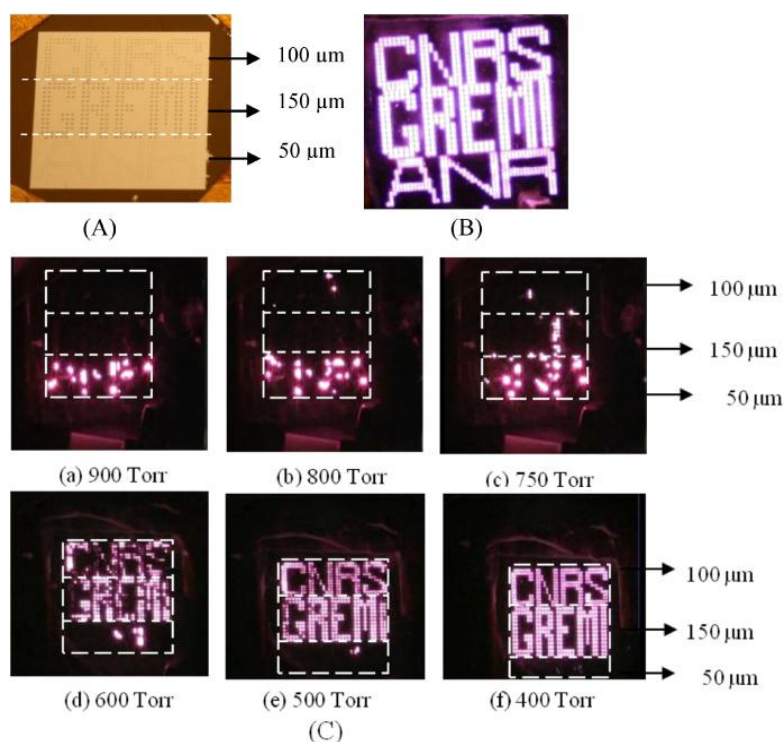


Figure 78. (A) matrice de Si contenant trois géométries de microdécharges avec des diamètres 50, 100 et 150µm, (B) Ensemble des microcavités allumées à 350 Torr ; (C) effet de la variation de pression.

5.3. Durée de vie des microréacteurs

Une des problématiques majeures des microréacteurs développées au laboratoire est leur durée de vie qui peut varier de quelques minutes à quelques heures en fonction du courant injecté et de la géométrie des microcavités. La Figure 79 présente une photographie d'une cavité type avant son utilisation.

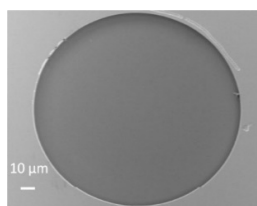


Figure 79. Image MEB (vue de dessus) de la cavité micro-décharge avant décharge plasma.

La Figure 80 présente des photographies d'une microcavité ayant subi un dommage au cours de la décharge. Un dépôt de Si est observé à l'intérieur de la cavité menant à une diminution du diamètre de celle-ci et conduisant à la formation de court-circuit.

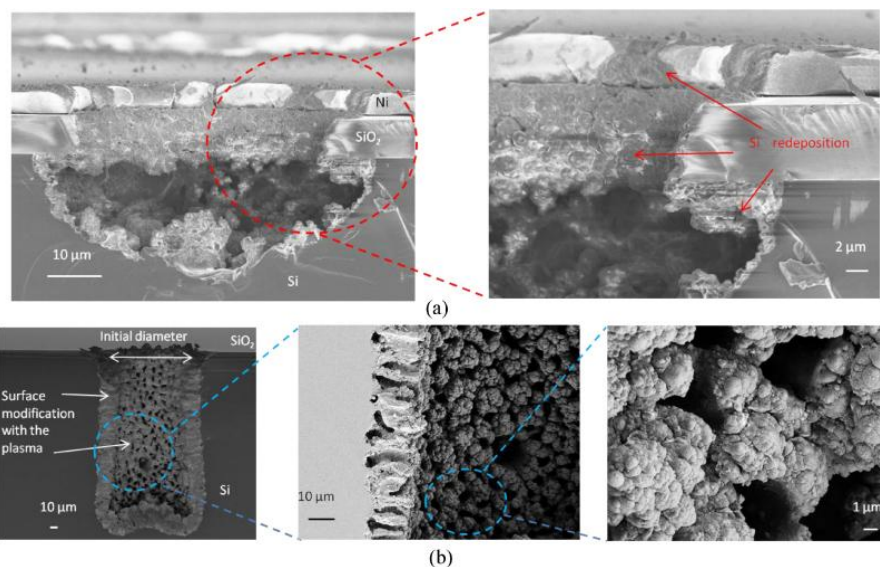


Figure 80. Images MEB de microcavités après utilisation. (a) cavité gravée de façon isotrope avec 20 µm de profondeur et 50 µm de diamètre et (b) cavité anisotrope de 160 µm de profondeur et de 100 µm de diamètre.

Les mesures de la tension et du courant au cours de la décharge montrent que des pics de courant de plusieurs dizaines de mA sur 0,5 µs peuvent être produits lors de la décharge (Figure 81). Ces forts pics de courant semblent responsables d'un phénomène de fusion de la cathode. Les particules de Si sont alors éjectées et se redéposent sur les parois latérales de la cavité, sur le SiO₂ et sur l'anode.

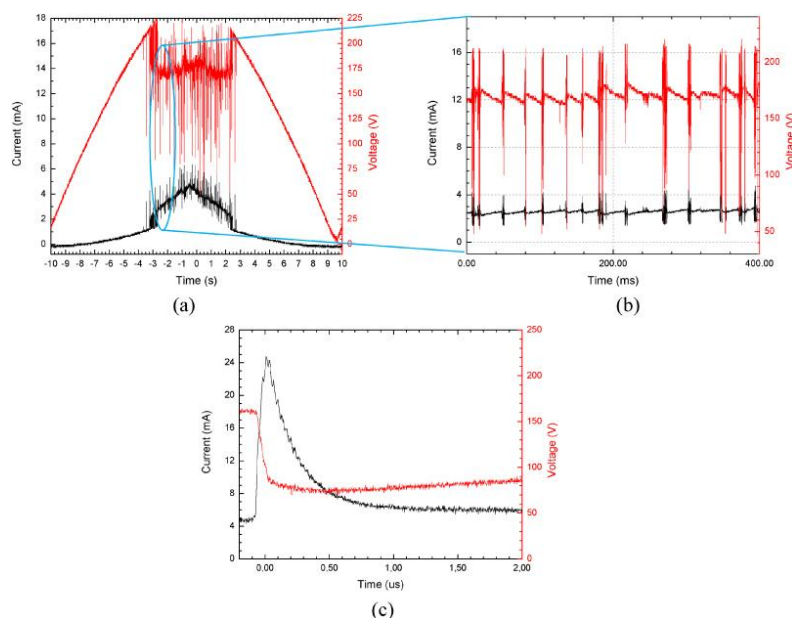


Figure 81. Caractérisations électriques des matrices dans He à 450 pression de gaz Torr ; (a) fenêtre normale de temps (en s), (b) fenêtre de temps en ms et (c) fenêtre de temps en µs.

L'imagerie rapide corrélée à la mesure de la tension de la décharge confirme que des flashes lumineux sont émis par des micro-arcs dans les décharges (Figure 82). La Figure 82b indique la

corrélation entre l'émission lumineuse par des micro-arcs et les pics de tension. Il est à noter que les instabilités ne sont observées que dans le cas de polarité positive.

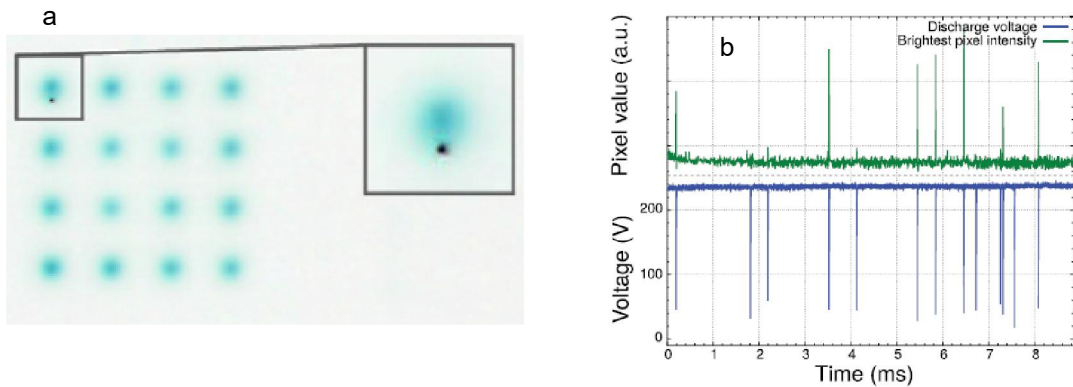


Figure 82. a) Image (négative) d'un réseau de cavités de MCHD de 150 µm de diamètre prises par caméra haute vitesse à 4000 images par seconde (He, P = 350 mbar, 2 mA). Zoom sur la cavité supérieure gauche montrant une tache lumineuse (noir) au bord de la cavité. b) Corrélation entre le signal optique et le signal électrique.

La présence des particules de Si a pu être démontrée car des cavités ont pu être réutilisées après gravure par SF₆ pour enlever le Si redéposé. Cela montre clairement que la durée de vie est limitée par la redéposition de Si à travers le diélectrique (Figure 83).

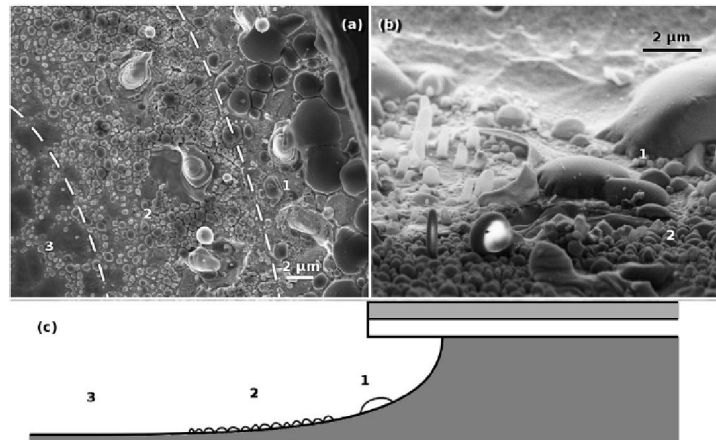


Figure 83. Images MEB de l'intérieur d'une cavité après décharge plasma (30s, 125 µA) a) vue du dessus et b) vue de côté ; c) vue schématique de la distribution des cloques de silicium à la surface des cavités.

La cause de la présence des instabilités peut être liée aux changements qui se produisent sur la surface du matériau lorsqu'il est soumis à un flux ionique. Des ions hélium peuvent être implantés et provoquer une rapide formation de cloques sur la surface de silicium. Livengood *et al.* [174] ont observé des cloquage en utilisant un faisceau d'ions He⁺ sur une surface de silicium cristallisé avec des fluences de 10¹⁸ cm⁻². Des calculs [175] effectués pour un bombardement d'ions He⁺ avec une énergie de 200 eV ont montré qu'il était possible d'implanter des ions jusqu'à une profondeur d'environ 10 nm ; la majorité ions est implantée entre 3 et 6 nm de profondeur. Deux mécanismes de formation de l'arc peuvent être possibles :

- (i) Le bombardement de la surface par les ions He^+ provoque la croissance des cloques. Lorsqu'une cloque devient trop grande, elle se casse et libère l'hélium conduisant à une augmentation locale de la pression. Une augmentation du champ électrique, dû aux arêtes vives des restes de la cloque peut se produire (Figure 83b). L'accroissement soudain de la pression et du champ électrique près de la cathode déclencherait alors le micro-arc.
- (ii) La présence de cloques sur la surface dégrade ses conductivités électriques et thermiques et conduit à une augmentation de l'effet Joule. La température de surface augmente alors et permettrait une émission thermoïonique et déclencherait l'instabilité.

La répartition en trois zones des cloques et le fait qu'il n'y a que peu de cloques dans la région 3 montre que l'implantation de l'hélium est plus susceptible de se produire aux endroits où le champ électrique est le plus fort. Il s'avère que la croissance des cloques crée également une rugosité de surface. Ce mécanisme de base de l'implantation de l'hélium est conforme à la réduction du diamètre de cavité de silicium observée durant le fonctionnement des micro-décharges.

L'identification du mécanisme d'implantation de l'hélium dans le silicium et la croissance des cloques en surface ont pu être suivis comme le montre la Figure 84. La croissance des cloques peut être observée sur l'image au bas de la figure par l'apparition d'un anneau sur le silicium.

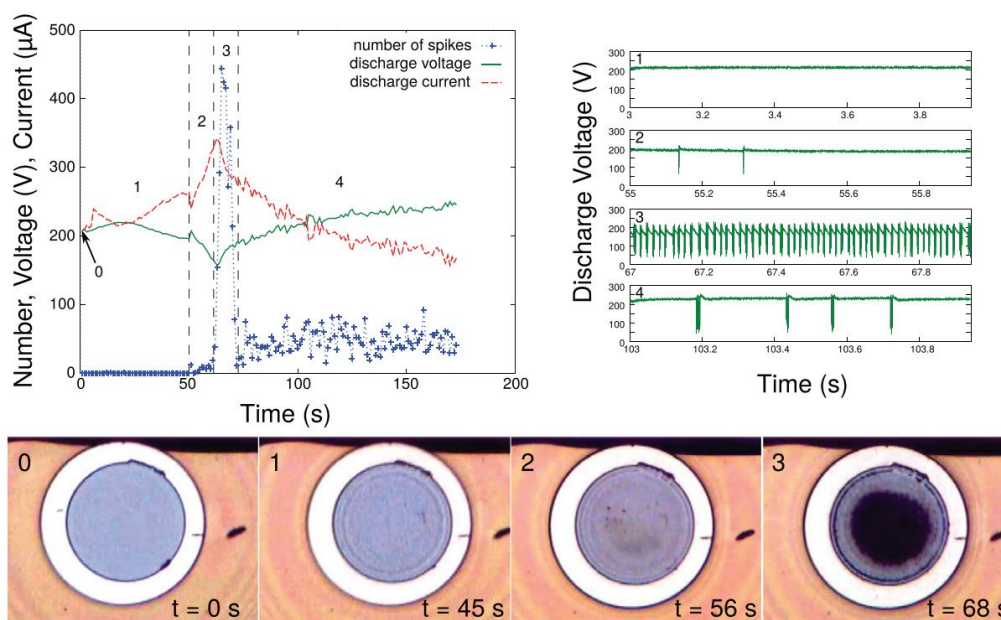


Figure 84. En haut, à gauche : évolution temporelle du nombre d'arcs, de la tension de décharge et du courant ; à droite : évolution de la tension de décharge en fonction des phases. En bas : photographies de l'aspect de la cathode Si initialement (0) et durant les trois premières phases (1, 2, 3). Le silicium est le cercle bleu, les zones noires sont les traces laissées sur le silicium par les instabilités, les zones blanche et marron sont le nickel et le nickel recouvert par le matériau photorésistant, respectivement.

Nous pouvons observer sur les signaux électriques que le comportement de la décharge peut être séparé en quatre phases (mis en évidence par des lignes pointillées verticales dans le graphique de gauche de la figure) :

- i) Les 50 premières secondes (phase 1), le plasma est stable avec une légère diminution suivie d'une augmentation du courant de décharge pendant cette période.
- ii) La phase 2 ($t > 50$ s) commence lorsque la surface présente suffisamment de cloques. Cette phase est caractérisée par un plasma plus instable, des pics de tension et de courant et par des points noirs sur le silicium. La phase 2 se caractérise par une augmentation approximativement linéaire du courant moyen de décharge et l'augmentation, en densité et en taille, des cloques.
- iii) Au début de la phase 3, de nombreuses explosions de cloques déclenchent des micro-arcs qui conduisent à une forte augmentation du nombre de pics de tension. La surface du silicium est couverte de nombreux points noirs.
- iv) En phase quatre, la surface de silicium est plus uniformément endommagée et le nombre de pics de tension a diminué. Au cours des phases 3 et 4, le courant de décharge diminue également.

Ces quatre phases ont été observées pour toutes les expériences. Seule, la durée de chaque phase peut varier d'un micro-dispositif à l'autre. L'évolution temporelle de chaque phase est reliée à la densité de courant. Le délai nécessaire à l'apparition des instabilités semble correspondre au temps requis pour que la surface de silicium soit suffisamment implantée ou endommagée par le flux d'ions.

L'ensemble de ces résultats a clairement montré qu'il était nécessaire de modifier la conception des micro-décharges afin d'augmenter leur durée de vie pour leur mise en œuvre sur diverses applications futures.

5.4. Voies d'optimisation de fonctionnement des microréacteurs

Pour éviter les dommages provoquant les instabilités, l'utilisation d'un gaz capable de graver le dépôt de Si a été utilisé. En ajoutant 1% de SF_6 à l'hélium, la formation d'instabilité est plus difficile et le Si qui se dépose dans la cavité est gravé au cours de la décharge. En présence de SF_6 , quelques pics de courant sont encore présents (Figure 85a) mais leur répartition dans le temps est très différente de celle observée dans l'hélium pur. Nous pouvons noter que la tension de décharge moyenne est en baisse et que le courant moyen de décharge augmente de façon monotone, sauf pour les premières secondes. Ces variations peuvent être attribuées à l'évolution de la géométrie de la cathode en silicium du fait de sa gravure. Cette gravure de la cathode de Si est montrée sur les images de la Figure 85b.

La modification de la cathode de silicium peut facilement être observée durant les 20 premières secondes de la décharge. La vitesse moyenne de gravure est de l'ordre de $25 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui permet d'empêcher la formation des « cloques » et les instabilités.

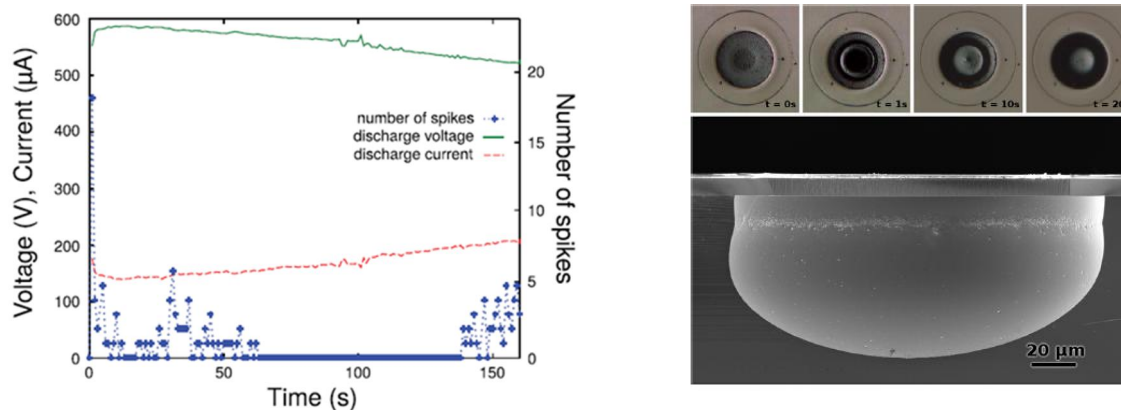


Figure 85. a) Evolution temporelle de la tension de décharges, du courant et du nombre d'instabilités dans un mélange 1% SF₆ + He (500 mbar) ; b) haut : photographies vues du dessus d'une microcavité en fonction de la durée de la décharge et, bas : image MEB du profil d'une microcavité après 3 minutes de décharge.

Le fonctionnement des microdécharges en polarité négative n'a montré aucune instabilité. De ce fait, nous pouvons supposer qu'en choisissant un meilleur matériau de cathode, les instabilités peuvent être évitées. A ce stade, il pourrait y avoir au moins deux moyens permettant de modifier le matériau de cathode : le premier consiste à revêtir le silicium à l'intérieur des cavités avec un autre matériau. Le second conduirait à modifier la conception des micro-puces en limitant la surface d'électrode supérieure afin d'être en mesure d'allumer l'ensemble des cavités en polarité négative. La limitation de la zone de nickel peut être obtenue en ajoutant une couche diélectrique au-dessus des électrodes de nickel en laissant un espace ouvert réduite afin de forcer le régime anormal.

5.5. Conclusion

Au cours de ces travaux, la principale difficulté rencontrée a concerné la durée de vie des microdécharges à base de silicium fonctionnant en courant continu de par la nature du matériau de la cathode utilisé. Une meilleure connaissance des phénomènes impliqués pour expliquer les instabilités a permis d'élaborer des pistes pour optimiser le fonctionnement de ces microdécharges et de les mettre en œuvre pour des applications déterminées (traitement de gaz et/ou de liquides). Une des voies d'amélioration consiste en la protection de la surface de silicium avec un matériau plus réfractaire comme le nickel ou d'autres métaux. Une autre possibilité serait de concevoir les MHCD de telle sorte que le silicium serait utilisé comme une anode. Ces travaux se poursuivent actuellement au laboratoire et vont continuer avec un nouveau sujet de thèse portant, d'une part, sur l'allongement de la durée de vie des microréacteurs (avec de nouveaux procédés de fabrication) et, d'autre part, à la mise en œuvre de ceux-ci pour le traitement d'effluents.

5.6. Publications et communications liées à cette activité de recherche

Journaux avec comité de lecture :

R12, R14, R17.

Communications avec actes de congrès avec comité de lecture :

ACL28, ACL29, ACL35, ACL37, ACL39.

Communications orales et posters sans acte à des congrès et participation à des séminaires :

O11, O12, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, S9.

5.7. Encadrement sur cette activité de recherche

Valentin Félix (2012-...), « Réalisation et caractérisation de réseaux de microdécharges sur substrat de silicium ». Soutenance de thèse prévue en 2016.

Encadrement : R. Dussart (Directeur de thèse), O. Aubry.

6. Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire ont concerné la mise en œuvre et la caractérisation de décharges électriques permettant de générer des plasmas non thermiques pour des applications liés à l'environnement et à la valorisation énergétique. Dans toutes ces études, nous avons voulu mieux comprendre les phénomènes impliqués afin d'élaborer des voies d'optimisation des procédés plasmas.

J'ai eu l'opportunité de travailler sur des sujets variés mettant en œuvre des procédés plasmas différents : décharges stationnaires, glissantes, Décharges à Barrières Diélectriques, couronnes, microdécharges de type MHCD. Ces décharges ont été mises en œuvre pour la production de gaz de synthèse à partir de nombreuses sources hydrogénées issues de la biomasse principalement (alcools, bois) mais aussi pour le traitement d'effluents gazeux (COV) ou liquides (molécules médicamenteuses). Nous avons pu montrer qu'il était possible d'obtenir des résultats intéressants que ce soit d'un point de vue chimique (production efficace de H₂, taux de conversion des polluants élevés, sélectivité des produits formés en fonction des conditions opératoires) ou d'un point de vue énergétique (coût de production et limitation des pertes énergétiques pour optimiser les procédés). Des modèles de combustion appliqués à nos procédés ont permis par ailleurs de montrer que la chimie impliquée dans les procédés plasmas pouvait être similaire à celle vue dans la chimie « classique » si il était pris en compte les atomes et radicaux formés initialement dans les décharges.

Les principales perspectives de mes travaux de recherche portent principalement sur les plasmas en interaction avec les liquides. Ces travaux sont actuellement financés dans le cadre du projet TREMEMAP. La thèse en cours sur ce sujet doit se terminer au début de l'année 2018. Les résultats obtenus sont encourageants et ont déjà démontré la potentialité de nos procédés plasmas pour le traitement des résidus médicamenteux cibles. La poursuite de ces travaux est fortement envisagée avec le dépôt d'un appel à projet ANR prévu en 2017.

Ces travaux rentrent dans le cadre de plusieurs autres projets du laboratoire tels que le projet APR Capt'eau (coordonné par Eva Berndt au GREMI) de la Région Centre Val de Loire et qui a pour objectif de développer des capteurs de polluants dans l'eau et qui pourraient être associé à des procédés de traitement des eaux.

Plus globalement, le traitement des effluents liquides par plasma rentre dans le cadre du projet ARD PIVOTS (2016-2022) développé en Région Centre Val de Loire et qui concerne la mise au point de nouveaux capteurs et instruments pour le suivi environnemental et le développement et la validation de nouveaux procédés de remédiation des milieux contaminés. Plusieurs plateformes technologiques seront développées dans ce projet et le GREMI est particulièrement associé à la plateforme DECAP qui concerne les capteurs et les procédés de traitement. PIVOTS associe de nombreux laboratoires orléanais du BRGM (qui en est coordonnateur), du CNRS, de l'INRA, de l'Université d'Orléans, le Studium, le pôle de compétitivité DREAM et la société ANTEA GROUP.

Dans le cadre de PIVOT, je suis porteur, pour le laboratoire, d'un projet FEDER et d'une demande de subvention CPER pour un montant global de subvention demandées de 428 k€. Dans un cadre plus large, cette thématique de recherche est également intégrée au COST TD1208 « Electrical Discharges with Liquids for Future Applications » auquel le GREMI participe.

En complément des travaux sur le traitement des effluents liquides tels que ceux étudiés dans le projet TREMEMAP et afin d'avoir une meilleure connaissance des processus impliqués dans l'interaction plasma-liquide, une thèse financée par une bourse ministère intitulée « Jets plasmas en interaction avec des cibles liquides : étude physique et physico chimiques pour des applications environnementales et biologiques ». Cette thèse (2016-...) que je co-encadre est dirigée par E. Robert et J.M. Pouvesle. Un des points clé de ce sujet est de permettre également de rapprocher au laboratoire deux équipes qui travaillent sur les plasmas en interaction avec les liquides.

Une des voies potentielles d'application des réacteurs micro-décharges qui sont développés au GREMI est le traitement des liquides et des gaz, domaines dans lesquels j'ai acquis des compétences au cours de ces dernières années. L'intérêt majeur de ces microdécharges est basé sur leur conception avec la réalisation de microréacteurs de diamètre et de position contrôlés. Il est envisagé d'évaluer l'efficacité d'un procédé microdécharges fonctionnant en décharge continu par rapport aux dispositifs impulsionsnels avec des décharges filamenteuses. Pour cela, une thèse que je codirigerai avec Rémi Dussart et co-encadrée par A. Stolz a débuté en octobre 2016. Elle est intitulée : « Microplasmas réactifs de mélanges gazeux appliqués au traitement de gaz et de liquides ».

L'ensemble de ces futurs travaux, en prolongement de ceux sur lesquels je travaille actuellement, me permettront de continuer à développer les analyses physiques des décharges mises en œuvre et les outils de diagnostics chimiques que j'ai pu mettre en place au laboratoire sur la thématique plasma en interaction avec les liquides (spectroscopie UV-visible d'absorption, spectrométrie Infra-Rouge, analyseur de carbone organique total...). Ces diagnostics permettent d'obtenir un grand nombre d'informations sur les procédés mis en œuvre et de pouvoir développer des procédés plasmas optimisés d'un point de vue chimique (forts taux de conversion et sélectivités des produits générés) mais également d'un point de vue énergétique (faible coût de traitement, en $g_{\text{polluant traité}}/kWh$).

En complément de ces travaux, je participe également à un nouveau projet ANR intitulé DESPATCH qui débute fin 2016 pour une durée de 3 ans. L'objectif est de développer une source plasma pour générer des espèces précurseurs pour le dépôt atomique de couches appliqué aux hétérojonctions de cellules solaires Si par PE-SALD (plasma Enhanced Spatial ATomiC Layer Deposition). L'objectif est d'améliorer les vitesses de dépôt et la qualité des dépôts réalisés par les espèces présentes dans le plasma. Le GREMI concevra, développera et mettra en œuvre la source plasma à pression atmosphérique dédiée au processus de dépôt de couches atomiques. Mon

implication concerne particulièrement l'analyse des espèces présentes dans la décharge. Ce projet est coordonné par D. Muñoz-Rojas (LMGP, Grenoble). Les partenaires sont le GREMI (D. Hong, H. Rabat), le LTM (Grenoble), le laboratoire INES (Grenoble) et la société ANNEALYS.

Concernant mes activités administratives, en complément de celles dont je m'occupe (présentée section C), il est prévu que je devienne co-responsable de l'axe « Plasmas pour l'Environnement, le Vivant et la Sécurité » du laboratoire. En effet, au 1^{er} Janvier 2018, une nouvelle direction sera mise en place au laboratoire pour prendre la succession de Chantal Leborgne. Dans la future organisation prévue, les activités de recherche du laboratoire seront réparties suivant deux axes qui pourront avoir de fortes interactions entre eux par des projets communs comme c'est le cas avec les recherches effectuées actuellement sur les microdécharges ou les capteurs pour l'environnement. L'axe « Plasmas pour l'Environnement, le Vivant et la Sécurité » regroupera les opérations de recherche destinées à l'innovation en termes de développement de sources et procédés plasmas appliqués aux défis sociétaux liés à l'Environnement, à la médecine et plus largement au Vivant, à la Sécurité notamment la sécurité « électrique » des personnes et des moyens, et aux procédés thermiques. Les travaux menés couvrent ainsi l'étude de nouveaux réacteurs, leur caractérisation et leur diagnostic, notamment par diverses méthodes optiques, puis leur optimisation pour des applications spécifiques.

Partie B. Activités d'enseignement et d'encadrement

Introduction

Cette seconde partie de ce mémoire est consacrée à la présentation de la deuxième (ou première...) face du métier d'enseignant-chercheur, à savoir l'enseignement. J'ai eu l'opportunité d'avoir connu cette « face » dès ma première année de thèse. J'ai donc tout de suite su ce qu'était la dualité enseignement-recherche. Une seule année de mon parcours professionnel s'est faite sans enseignement, année durant laquelle j'avais un contrat d'Ingénieur de Recherche du CNRS (2004-2005).

Une autre particularité de mon parcours d'enseignant est que j'ai connu les trois principaux départements ou composantes des sciences « dures » de l'Université d'Orléans, à savoir l'UFR Sciences (1999-2002), l'IUT de Chimie d'Orléans (2003-2004) et Polytech Orléans (depuis 2005).

1. Activités d'enseignement

Mon expérience d'enseignement s'est enrichie après ma thèse durant laquelle j'étais moniteur à l'UFR Sciences au département Chimie (1999-2002) de l'Université d'Orléans. Mon enseignement s'était alors « limité » aux Travaux Pratiques de chimie générale de 1^{ère} année.

1.1. ATER

En 2003-2004, j'ai occupé un poste de demi-ATER à l'IUT d'Orléans au département Chimie. Mon service d'enseignement comportait des Travaux Dirigés en atomistique de 1^{ère} année et des Travaux Pratiques en chimie minérale (1^{ère} et 2^{ème} années).

- Travaux Dirigés de 1^{ère} année (24 hTD) : Atomistique : l'atome de Bohr, niveaux d'énergie de l'électron, structures électroniques, orbitales atomiques et moléculaires.
- Travaux pratiques de chimie minérale de 1^{ère} année : Dosages volumétriques, analyses chimiques de l'eau, dureté de l'eau, équilibre solide-liquide, exploitation de diffraction des Rayons X, analyse qualitative d'ions dans des composés et des solutions, synthèses minérales, spectroscopie UV-visible.
- Travaux pratiques de 2^{ème} année : Ces TP étaient centrés sur l'utilisation de l'Analyse Thermogravimétrique (dont j'ai établi une notice d'utilisation simplifiée), sur l'Analyse Calorimétrique Différentielle et sur la spectroscopie Infra-Rouge. Le but étant d'associer l'ensemble de ces techniques pour identifier des composés et de comprendre l'intérêt de chacune et les informations qu'elles apportent.

1.2. Maître de conférences

Depuis septembre 2005, je suis maître de conférences à Polytech Orléans, école d'ingénieur interne de l'Université d'Orléans. Mon service se répartit principalement entre la première année du Parcours Élève Ingénieur Polytech (**PEIP**, Préparation intégrée à l'école, niveau L1 et L2) et des

enseignements dans la **spécialité Écotechnologies Électronique et Optique**, EEO, de la première année à la troisième année du cycle ingénieur (niveaux L3 à M2).

Mon enseignement en 1^{ère} année du PEIP est centré sur la chimie générale, à savoir :

- Thermodynamique et cinétique chimique (en CM et TD) ;
- Chimie des solutions (TD) ;
- Structure et organisation de la matière (de l'échelle des atomes à l'échelle macroscopique : l'atome de Bohr, les niveaux d'énergie, les orbitales atomiques (CM et TD), les orbitales moléculaires, la cristallographie (TD), les diagrammes de phase, les propriétés de la matière à l'état solide, liquide, gaz, plasma, cristal liquide, l'état granulaire, l'état colloïdal (CM et TD).

Dans la **spécialité EEO**, mon service concerne les applications des plasmas non thermiques, les lasers et les réacteurs plasmas. En fonction des années, j'encadre également des projets centrés sur les plasmas, l'éclairage, ... (cf. activités d'encadrement, page 105).

Détails de mes enseignements Niveau M2 (3^{ème} année du cycle ingénieur)

- Applications des plasmas non thermiques : cinétique chimique, production d'ozone, dépollution, production H₂ et gaz de synthèse. (CM et TD).
Ces cours étaient en commun entre Polytech et le Master 2 Physique et Sciences pour l'Ingénieur, spécialité Énergétique, Environnement et Espace de l'Université d'Orléans jusqu'en 2012, année où le Master a été remplacé par le Master Matériaux et Energie. Le cours de cinétique chimique (4h CM + 2hTD) permet de rappeler les bases de la cinétique aux étudiants de la spécialité étant donné que leurs formations initiales sont très variées : PEIP, BTS optique, DUT mesures physiques...
- Travaux Pratiques de 6 à 7 h par séance : Gravure Ionique Réactive, Dépôt par plasma, LIF, DBD synthèse d'ozone, torche à plasma, spectroscopie, laser Nd-Yag, décharges continues, décharges Radio-Fréquences, vide, ...
- Initiation à la spectroscopie infra-rouge (2h CM + 2h TD).
- Suivi de stages et de projets.

Mon service annuel d'enseignement oscille, généralement, entre 230 et 250 heqTD par an, en fonction du nombre d'étudiants et donc de groupes de TD et de TP que j'encadre. Le Tableau 17 illustre mon service annuel d'enseignement pour l'année 2013-2014, dernière année avant ma demi-délégation CNRS en 2014-2015 et son renouvellement pour l'année 2015-2016.

Niveau	Enseignement UE concernées, nature des enseignements
<i>1^{ère} année du PEIP</i> (42h CM + 48h TD)	<ul style="list-style-type: none"> - UE chimie 1 Thermochimie, cinétique chimique (CM + TD) ; Chimie en solution (TD). - UE structure et organisation de la matière Eléments chimiques, atomistique, interaction rayonnement-matière, effet photoélectrique, nombres quantiques, les liaisons chimiques (CM + TD) ; Cristallographie (TD) ; Etat de la matière à l'échelle macroscopique : diagramme de phases (CM + TD).
<i>2^{ème} année du PEIP</i> (10 h TD)	<ul style="list-style-type: none"> UE matériaux Cristallographie et systèmes cristallins (TD)
<i>1^{ère} année cycle ingénieur, spécialité EEO</i>	<ul style="list-style-type: none"> UE éclairage Travaux pratiques : étude de corps noir, goniomètre, sphère intégratrice, décharge continue (24h TP/groupe, 2 groupes de TP)
<i>2^{ème} année cycle ingénieur, spécialité EEO</i>	<ul style="list-style-type: none"> UE Lasers - Travaux pratiques (24h) : thermique, laser He-Ne, laser Nd :Yag, diodes laser, modulateur opto-acoustique. - Suivi de stages et de projets.
<i>3^{ème} année cycle ingénieur, spécialité EEO option Ingénierie Plasma</i>	<ul style="list-style-type: none"> UE Sources Plasmas - Spectroscopie Infra-Rouge (2h CM + 2h TD) UE Procédés Plasmas - Applications des plasmas non thermiques : cinétique chimique, production d'ozone, dépollution, production de H₂ et de gaz de synthèse. (8h CM + 4h TD). - Travaux Pratiques (6h par séance) : Gravure Ionique Réactive, Dépôt par plasma, LIF, DBD synthèse d'ozone, torche à plasma, spectroscopie, laser Nd-Yag, décharges continues, décharges RF, TP vide, Spectroscopie des plasmas... - Suivi de stages et de projets.

Tableau 17. Service d'enseignement pour l'année 2013-2014.

Dans la cadre de mes activités à Polytech, j'ai également été et suis encore responsable de modules et d'Unités d'Enseignements en 1^{ère} année PEIP et en spécialité EEO parcours Ingénierie Plasma (cf. Activités administratives et collectives).

J'ai également participé entre 2006 et 2014 aux évaluations des enseignements (arrêt lors de ma délégation CNRS) et je participe encore aux commissions préparatoires des jurys pour les années de formation où je suis responsable d'UE.

2. Activités d'encadrement

Au cours de ces dernières années, j'ai eu l'opportunité d'effectuer des encadrements d'étudiants à différents niveaux (thèse, stages de M2) au sein du laboratoire mais également de Polytech (encadrement de projets de fin d'études ou de 2^{ème} année du cycle ingénieur).

2.1. Encadrements de thèse

- Elise El Ahmar (2004-2007), « Combustion assistée par hydrogène et radicaux générés par plasma non thermique ». Thèse de l'Université d'Orléans, soutenue le 25 octobre 2007.
Encadrement : J.M. Cormier (Directeur de thèse), co-encadrants : O. Aubry, A. Khacef.
- Khadija Arabi (2008-2011), « Traitement par plasma non thermique d'alcools et produits issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse ». Thèse de l'Université d'Orléans, soutenue le 3 novembre 2011.
Encadrement : J.M. Cormier (Directeur de thèse, 50%), O. Aubry (50%).
- Valentin Félix (2012-...), « Réalisation et caractérisation de réseaux de microdécharges sur substrat de silicium ». Soutenance de thèse prévue en 2016.
Encadrement : R. Dussart (Directeur de thèse, 50%), O. Aubry (50%).
- Yasmine Baloul (février 2015-2018), « Traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par réacteurs plasmas non thermiques ».
Encadrement : O. Aubry (50%), D. Hong (Directeur de thèse, 50%).

Depuis la rentrée 2016, je co-encadre deux nouvelles thèses :

- Audoin Hamon, « Jets plasmas en interaction avec des cibles liquides : étude physique et physico chimiques pour des applications environnementales et biologiques ».
Encadrement : E. Robert (Directeur de thèse), J.M. Pouvesle (co-directeur), O. Aubry (co-encadrant).
- Ronan Michaud, « Microplasmas réactifs de mélanges gazeux appliqués au traitement de gaz et de liquides ».
Encadrement : R. Dussart (Directeur de thèse), O. Aubry (co-encadrant), A. Stolz (co-encadrant).

2.2. Encadrement de post-doctorat

- Jocelyn Luche, (2006-2008, 2 ans). Projet ANR PYROPLASM.

2.3. Encadrements de stage M2

- Vanessa Sarron (2009, durée 6 mois) « Étude de la dégradation de composés organiques volatils par plasma non thermique ». Master 2 physique des plasmas, Université Joseph Fourier, Grenoble.
Encadrement : O. Aubry (100%)
- Sothera Chuon (2015, durée 6 mois) « Etude de décharges électriques au contact de liquides dans un réacteur plasma multipointes-plan ». Master 2 Instrumentation, Métrologie, Management de la Performance des Systèmes », spécialité EMD « Expertise, Métrologie, Diagnostic », Université d'Orléans, Collegium Sciences et Techniques, site de Bourges.
Encadrement : O. Aubry (50%), H. Rabat (50%).

2.4. Encadrements de projets Polytech Orléans

2.4.1. Projets de 3^{ème} année de cycle ingénieur

Ces projets, d'une durée de deux mois, peuvent être proposés par les enseignants pour développer des TP à Polytech par exemple ou pour des activités liées à leur recherche. D'autres projets peuvent être proposés par des entreprises. Dans ce cas mon rôle est celui de tuteur scientifique afin d'aider les étudiants à mener à bien leur projet par rapport aux cahiers des charges fixés initialement par l'entreprise.

Les différents projets que j'ai encadré sont classés, ci-dessous, en deux catégories : Plasma et Photonique. Depuis mon arrivée à Polytech Orléans, des modifications ont été faites dans les maquettes de formation dans la spécialité Electronique-Optique de Polytech Orléans tant sur les dénominations que sur les programmes des formations. Comme indiqué ci-dessus, les projets peuvent être liés à mes activités de recherche au GREMI, être effectués dans le cadre de l'école comme pour développer des réacteurs dédiés aux TP ou être réalisés pour des entreprises ; ainsi, les types de projets sont indiqués par la notation GREMI, Polytech ou le nom de l'entreprise, respectivement. Les projets ont être réalisés en binôme ou individuellement.

Projets Plasmas :

2006 : A. Soulard, A. Brun. « Conception d'un réacteur rotarc multi-électrode », projet GREMI.

2006 : C. Autourde, M. Sergent. « Conception de réacteurs DBD pour la synthèse de l'ozone », projet Polytech Orléans.

2007 : S. Clabecq, S. Guérin. « Optimisation et étude d'un réacteur rotarc multi-électrodes », projet GREMI.

2008 : A. Lejars, M. Mougenot. « Mise en œuvre d'un réacteur rotarc multi-électrodes pour la production d'hydrogène », projet GREMI.

2013 : R. Alexandre. « Traitement de liquides par plasmas non thermiques », projet Polytech Orléans.

2014 : M.E. Rybinsky « Traitement des eaux par plasmas ». Projet en collaboration avec la spécialité Génie Civil-Géo Environnement de Polytech Orléans, projet GREMI.

Projets Photonique :

2008 : J. Dürr, C. Tarby et 2009 : Y. Gromfeld. « Développement d'un réflecteur pour encastrés de plafond avec lampes fluo compactes » projet société Holight.

2011 : S. Bergerat et F Chandat. « Tests de détecteur de feux », projet société FARE SA.

2.4.2. Projets de 2^{ème} année de cycle ingénieur

Ces projets ont une durée de 4 semaines et ont été effectués dans le cadre de sujets concernant Polytech.

2006 : A. Le Sourd. « Production d'ozone par réacteurs plasma DBD », projet Polytech Orléans.

2007 : M. da Costa, E. Bruneau. « Réalisation d'une interface de commande d'un spectromètre », projet Polytech Orléans.

Partie C. Activités administratives et collectives

Introduction

En complément de l'enseignement et de la recherche à proprement parlé, d'autres activités dites collectives ou administratives font partie du travail de l'enseignant-chercheur. Celles que j'effectue ou que j'ai réalisées sont présentées dans cette section. Elles se déroulent ou se sont déroulées à différents niveaux au sein de l'Université d'Orléans, de Polytech Orléans ou bien au laboratoire.

1. Activités actuelles

1.1. Pour l'Université et Polytech Orléans

- Responsable de l'Unité d'Enseignement « Procédés Plasmas », 3^{ème} année cycle ingénieur (niveau M2), spécialité Écotecnologies Électronique et Optique (EEO), option Ingénierie Plasma (volume horaire : 170h, 18 intervenants).

Contenu du module :

- o Chimie Plasma et génie des Procédés (réacteurs plasmas pour la production d'ozone, la dépollution (gaz, liquides, surfaces) et les procédés pour la biologie) ;
 - o Procédés Plasma Couches Minces (maîtriser les plasmas de dépôt (pulvérisation cathodique, PECVD, ...) et de gravure (composés silicium, de métaux...)) ;
 - o Procédés d'implantation par plasma pour le dopage des semi-conducteurs, procédés des plasmas de nettoyage et les plasmas poudreux ;
 - o Simulation numérique des plasmas (COMSOL®) ;
 - o Expérimentations plasmas (Travaux Pratiques : LIF, Laser He-Ne, DBD, décharges RF, décharges DC, ...)
 - o Séminaires (Plasmas et automobiles ; Cristallographie ; Techniques d'analyses de surfaces ; Dépôts par projection thermique, ...).
- Membre élu au conseil d'école de Polytech Orléans (2015-...). Durée du mandant 4 ans.
 - Membre de l'équipe de formation et du jury du Master Énergie et Matériaux, mention matériaux en conditions extrêmes de l'Université d'Orléans, Master 1 et Master 2 (depuis 2011).
Mon rôle consiste à faire le lien entre le responsable de la mention, les directeurs des études du master et Polytech. Dans ce cadre j'assure la promotion du master 2 auprès des étudiants de Polytech spécialité EEO option Ingénierie Plasma qui ont la possibilité d'obtenir une double diplomation avec ce Master 2 MMCE. Je gère également, entre autres, les problèmes d'emploi du temps entre les deux composantes, de définir les cours plasmas de Polytech mis en commun avec le Master 2.
 - Membre élu et Vice-Président du Comité des Représentants Disciplinaire section 62 de la CNU à l'Université d'Orléans (depuis décembre 2013). Les missions du CRD consistent à :

- proposer au président de l'Université des listes d'experts internes et externes relatives à chaque poste mis au concours qui formeront les Comités de Sélection ;
 - formuler un avis pour les différents conseils concernés sur les 3 missions d'enseignant-chercheur ;
 - donner un avis sur les promotions, avancements des enseignants-chercheurs.
- Membre du groupe de travail du suivi du processus nouveaux projets à Polytech. Le rôle du groupe de travail est la surveillance et le suivi des effets des nouveaux projets (communication, durées des périodes d'enseignement, ...) mis en œuvre sur la réussite des étudiants, sur l'attractivité de l'école...
 - Participation aux commissions pédagogiques (pré-jurys des spécialités de l'école) et jurys de semestre et d'année à Polytech Orléans.
 - Participation à des salons étudiants et forums pour présenter Polytech Orléans et la spécialité EEO.
 - Participation aux entretiens de jury de recrutement aux concours Polytech niveaux post-bac et post-prépa (L3, CPGE, BTS, DUT).

1.2. Au GREMI

- Coordinateur du projet Région APR TREMEMAP (durée 36 mois, accepté en octobre 2014 ; début du projet en janvier 2015). Le financement de ce projet a été accepté en octobre 2014 et le lancement officiel du projet a été effectué en janvier 2015. Il s'agit d'un projet concernant le traitement des résidus médicamenteux dans les effluents aqueux par plasma non thermique (projet TREMEMAP).
Le projet a obtenu une subvention de 200 keuros par la région Centre avec un contrat doctoral. 3 partenaires dont le GREMI sont impliqués dans ce projet, le laboratoire ICOA de l'Université d'Orléans-CNRS et la société Ethypharm. Plus de détails sont donnés dans la présentation de mes Activités de Recherche.
- Membre élu au Conseil de Laboratoire (2016-...)
- Membre du comité de pilotage pour la future direction du laboratoire.
- Expert scientifique auprès de l'ANR en 2015.
- « Referee » pour des revues internationales depuis 2005 :
 - Plasma chemistry and plasma processing : 7 articles

- Journal of Physics D: Applied Physics : 6 articles
- International Journal of Hydrogen Energy : 3 articles
- Plasma Sources Sciences and Technology : 2 articles
- Energy and Fuels : 2 articles
- Industrial and Engineering Chemistry Research : 2 articles
- Chemical Engineering and Processing: Process Intensification : 2 articles
- IEEE Transactions on Plasma Science : 1 article
- Journal of Applied Physics : 1 article
- Journal of the Air & Waste Management Association : 1 article
- European Physical Journal Applied Physics : 1 article
- Journal of Zhejiang University – Science A : 1 article

1.3. Participation à des jurys

1.3.1. Jurys de thèse

- Khadija Arabi, 3 novembre 2011, examinateur. Directeur de thèse Jean-Marie Cormier, Université d'Orléans.
- Wilfrid Faider, 14 février 2013, examinateur. Directeur de thèse ; Stéphane Pasquiers, Université Paris Sud.

1.3.2. Jurys de baccalauréat et de BTS

- 2006 : Jury BTS EROMFM (Études et réalisation d'outillages, mise en forme des matériaux), Vierzon (18).
- 2012 : Président de Jury du baccalauréat SVT, Lycée Charles Péguy, Orléans (45).
- 2016 : Jury VAE BTS Electrotechnique, Lycée Benjamin Franklin, Orléans (45).

2. Activités passées

2.1. Porteur d'appels à projets

- Porteur du projet REMEDPLASMA à l'appel à projet ANR ECO-TS en 2013 (4 partenaires) et en 2014 pour l'appel à projet Défi Gestion sobre des ressources et adaptation au changement climatique (Projet Collaboratif, 3 partenaires). Projets portant sur le traitement des résidus médicamenteux pas plasmafroids, non financés mais ayant obtenu une labellisation par le pôle de compétitivité DREAM en mars 2013 (projet non subventionné).
- Porteur d'un pré-projet ANR en octobre 2013 Thématique du projet ; traitement d'effluents liquides industriels et pharmaceutiques par plasma non thermique (projet ANR non subventionné).

2.2. A Polytech Orléans

- 2006 – 2011 : Responsable du module « Techniques d'analyse et séminaires » 3^{ème} année du cycle ingénieur (28h/an), 6 conférenciers et un vacataire CNRS pour les cours d'analyses de surfaces. Contenu du module : Cours d'analyses de surfaces (DRX, AFM, TEM, ... 22h CM et TD), 6 conférences sur les thématiques Plasmas, Lasers dans les domaines de l'automobile, de l'énergie (Laser MégaJoule), des matériaux.

- 2011-2014 : Responsable de l'UE « Structure et organisation de la matière », 1^{ère} année Polytech (niveau L1), volume horaire 56h, 4 groupes de TD. Arrêt de la responsabilité de l'UE due à ma demi-délégation en 2015 et à la fusion de cette UE avec l'UE chimie 1 (thermochimie/chimie des solutions) en septembre 2014.
Contenu: Description des états de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique : Forces et cohésion de la matière, description de l'atome par les modèles de Bohr et de Rutherford, les éléments chimiques, lumière et spectres, effet photoélectrique, rayonnement électromagnétique, niveaux d'énergie, nombres quantiques, liaisons chimiques, orbitales moléculaires, cristallographie (mailles cristallines, indices de Miller, plans réticulaires), solides ioniques, cristaux covalents, description des états de la matière à l'échelle macroscopique.

- Membre du groupe de l'évaluation des enseignements à Polytech Orléans (2008-2014).
L'ensemble de la formation dispensée à Polytech Orléans est évalué par les étudiants. Les membres du groupe de l'évaluation animent des séances spécifiquement dédiées à l'évaluation des enseignements en présence des étudiants concernés par l'enseignement visé, ils aident à la rédaction et à la mise par écrit des aspects positifs, négatifs et des suggestions pour chaque UE concernée par l'évaluation. Le rôle des évaluateurs ne s'arrête pas là car ils participent également aux réunions de commission pédagogique où les responsables d'UE répondent aux délégués des étudiants sur les différents aspects mis en valeur par l'évaluation. J'ai arrêté en 2014 ma participation à ces évaluations suite à l'obtention de ma délégation CNRS.

- Membre du groupe de travail « Processus Pédagogie de l'enseignement » pour la mise en place en décembre 2014 de la norme qualité ISO9001 à Polytech Orléans.
En 2012, la direction de Polytech s'est donnée pour objectif d'obtenir la norme qualité ISO9001. Pour cela différents axes ont été ciblés et j'ai pu participer à la réflexion portant sur la pédagogie de l'enseignement. Des réflexions ont été menées sur l'enseignement mené à Polytech, sur son évaluation par les étudiants, sur la gestion des notes, des maquettes d'enseignement et leurs évolutions, entre autres.

2.3 A l'Université d'Orléans

- Membre de la Commission de Spécialistes 62^{ème} section du CNU à l'Université d'Orléans (2006-2008).
- Membre du Comité d'Experts Disciplinaire, section 62 CNU, Université d'Orléans (2008-2013).
- Membre du Comité Développement Durable de l'Université d'Orléans (2009-2012).

2.4. Organisation de conférences

- Membre du Comité Local d'Organisation de la conférence « Gas Discharges 2014 », organisée à Orléans par D. Hong (GREMI).
- Membre du Comité Local d'Organisation 12^{ème} congrès SFP division Plasma, mai 2012, organisé par T. Gibert (GREMI) et S. Mazouffre (ICARE) à Orléans.

Principales publications

1. [R3]

O. Aubry, C. Met, A. Khacef, J.-M. Cormier. "On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming". *Chemical Engineering Journal*, 106(3), 241-247, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2004.12.003>

2. [R4]

E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.-M. Cormier. "Hydrogen enrichment of a methane-air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications". *Chemical Engineering Journal*, 116 (1), 13-18, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.10.005>

3. [R7]

J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J.-M. Cormier. "Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: experiments and kinetic modeling". *Chemical Engineering Journal*, 149, 35-41, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.045>

4. [R8]

O. Aubry, J.-M. Cormier. "Improvement of the diluted propane efficiency treatment using a non-thermal plasma". *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29 (1), 13, 2009. DOI : 10.1007/s11090-008-9161-z

5. [R14]

V. Félix, P. Lefauchaux, O. Aubry, R. Dussart, J. Golda, V. Schulz-von der Gathen, L.J. Overzet. "Origin of microplasma instabilities during DC operation of silicon based on micro hollow cathode devices", *Plasmas Sources Science and Technology*, doi:10.1088/0963-0252/25/2/025021, 25, 025021, 2016.

6. [R18]

Y. Baloul, H. Rabat, D. Hong, S. Chuon, O. Aubry. "Preliminary study of a non-thermal plasma for the degradation of the paracetamol residue in water", article accepté en janvier 2016 pour publication dans *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2016.



Chemical Engineering Journal 106 (2005) 241–247

Chemical
Engineering
Journal

www.elsevier.com/locate/cej

On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming

O. Aubry*, C. Met, A. Khacef, J.M. Cormier

GREMI-Polytech'Orléans, 14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

Received 21 July 2004; received in revised form 28 October 2004; accepted 4 December 2004

Abstract

This work is dedicated to the steam reforming study of ethanol in a non-thermal plasma reactor at low temperature and at atmospheric pressure. The plasma reactor was powered by a high voltage 50 Hz AC power supply with a 155 mA sinusoidal current. The voltage delivered by this system was self-adjusted between 0.4 and 1 kV according to the primary voltage of the transformer. Outlet concentration species, mainly H₂, CO and CO₂, were determined using chemical analysis apparatus and studied as functions of the electrical power and electrical discharge characteristics. Reactor behaviour and plasma product distribution are strongly determined by the electrical power and ethanol/water ratio. Chemical species and physical parameter variations have been described using two overall reactions: the ethanol steam reforming and endothermic cracking reactions. This present paper shows interesting results in comparison with catalytic processing of ethanol steam reforming.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen; Non-thermal plasma; Steam reforming; Ethanol

1. Introduction

Fuel cells are considered as a clean energy source. Nevertheless, since hydrogen is difficult to transport and store, its production in situ from an easily transported liquid feedstock can be an efficient alternative. The use of ethanol for energy production is an effective solution for the reduction of CO₂ emissions and preserves the fossil energy resources. Taking these aspects into consideration, the bio-ethanol steam reforming seems to be a promising technique [1,2]. Ethanol can be obtained by fermentation of surplus or agricultural residues and therefore is a renewable energy source that can be used to the H₂ production. During last decade, studies showed that hydrogen present a potential use as a fuel for electricity generation and transportation purposes. Moreover, H₂ is a renewable energy source and do not contribute to the green house effect [3,4]. The use of ethanol catalytic reactors for H₂ production had been presented in previous stud-

ies [1,2,5–8]. Nevertheless, some authors have performed the possibility to use plasma reactors for the hydrogen production from water and hydrocarbons [9–12].

The aim of the present paper is to study the steam-reforming from ethanol with a non-thermal plasma reactor to perform chemical analysis of the exhausts gas by micro gas chromatography (μ GC) and Fourier transform infrared techniques (FTIR) and to identify the main ways implicated.

2. Experimental

The experiments were conducted at atmospheric pressure with a liquid ethanol/water mixture heated by graphite electrodes in a plasma reactor. The electrode gap was 10 mm. The length and diameter of the electrode were 150 and 25 mm, respectively. Fig. 1 is a schematic representation of the experimental reactor. The ethanol and water mole fractions ratio of the inlet mixture studied was in the range from 0–0.72.

* Corresponding author. Tel.: +33 238 494609; fax: +33 238 417154.
E-mail address: olivier.aubry@univ-orleans.fr (O. Aubry).

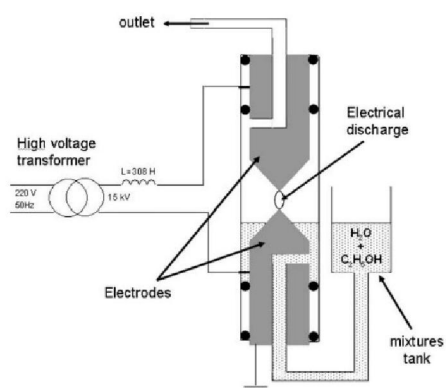
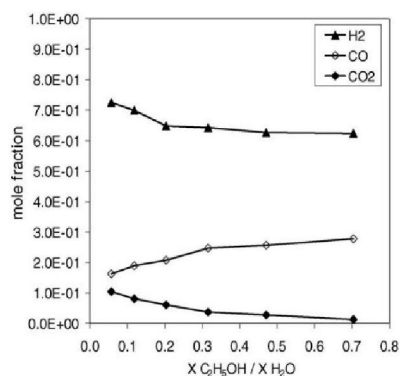


Fig. 1. Schematic reactor experimental.

The outlet gas composition was analysed using two techniques: micro gas chromatography (μ GC, Varian CP2003-P) and Fourier transform infra-red (FTIR, Nicolet Magna-IR 550 series II). The μ GC analyser contained 5 Å Molecular sieve and Plot Q columns. Both columns were equipped with thermal conductivity detectors (TCD) calibrated with standards of known composition. The temperatures of the column and injector for the analysis of H_2 , CH_4 and CO on the Molecular sieve 5 Å column were 70 and 85 °C for Poraplot Q and the analysis of hydrocarbons and CO_2 . The 10 m long FTIR analysis cell was maintained at 110 °C. The species detected and analyzed were H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , C_2H_5OH and H_2O . The latter two were detected only in humid gas. The H_2O concentration at reactor output was estimated from the C, H and O balances, since no other specie was detected in our work.



The exhaust gas was sampled through a hole, in the second electrode, which was linked to μ GC via a heating pipe (110 °C) to quantify the moisture gas or via the heating pipe until a cryogenic trap (-30 °C) to analyse the desiccated gas.

The current and voltage waveforms were measured using a TCP202 Tektronix Hall effect probe and a P5205 Tektronix high voltage differential probe connected to a voltage divider with a ratio of 0.01. The signals from the probes were recorded on a Tektronix TDS 460A digital oscilloscope and processed in a PC.

The gas discharge power was determined from voltage and current measurements. The electrical discharge was powered by a 50 Hz high voltage step-up transformer with leakage flux (AUPEM SEFLI high voltage transformer: primary 230 V, 10000/100, $I_2 = 155$ mA). The sinusoidal current remains at a constant value of 155 mA. In order to verify the running stability, several voltage and current recording were performed for each liquid mixture. Finally, the signal processing was performed on a PC.

3. Results

3.1. Chemical analysis

3.1.1. Dry gas

The desiccated gas mole fractions as functions of the inlet mole fractions ratio are displayed Fig. 2. FTIR and μ GC were associated in this study. The species detected were: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 and C_2 hydrocarbons. No reactive species (C_2H_5OH and H_2O) were detected with the use of the cryogenic trap.

As the inlet ethanol/water ratio rises, the mole fractions of H_2 and CO_2 decrease, from 0.72 to 0.62 and from 0.10 to 0.013, respectively. The concentration of the others species

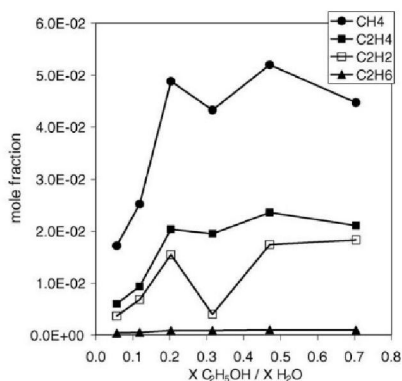


Fig. 2. Composition of the dried exhaust gas vs. the inlet ethanol/water ratio.

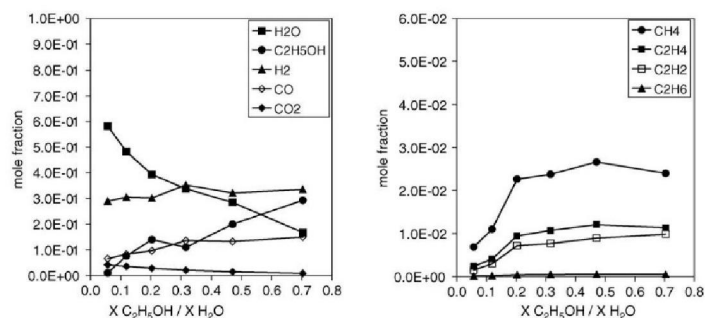


Fig. 3. Composition of the wet exhaust gas vs. the inlet ethanol/water ratio.

increase: CO mole fraction rises from 0.16 to 0.28 and the concentration of the hydrocarbons species stays below 0.05 in the entire studied domain.

3.1.2. Wet gas

The study of dry gases does not enable all species present at reactor output to be quantified. Indeed, to analyse all the products and especially the no-consumed species (H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), we have studied the wet exhaust gas composition. Mole fractions of these species are presented in Fig. 3 as functions of the inlet mole fractions ratio.

H_2 concentration slightly increases from 0.29 to 0.34 when the ethanol/water ratio rises. Simultaneously, the mole fractions of CO, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 rise from 0.06 to 0.15, 6.8×10^{-3} to 2.4×10^{-2} , 2.4×10^{-3} to 1.14×10^{-2} , 1.46×10^{-3} to 9.86×10^{-3} and 1.56×10^{-4} to 5.32×10^{-4} , respectively. The CO_2 decreases from 4.16×10^{-2} to 8.74×10^{-3} .

Trends in mole fractions variations for the others species are similar to the dried gas results. Low concentrations of hydrocarbons are observed in the outlet gas.

Our dry results show that there were high mole fractions of H_2 at reactor output, of the order of 0.6 to 0.7. In order to carry out the complete energy balance involved in this process, however, it is necessary to take into account all species present at reactor output, i.e. wet gas. Dry and wet gas comparisons of no-condensed species show that the mole fractions in the wet outlet gas are nearly divided by 2. In the wet case, the concentrations of H_2 , CO, CO_2 , CH_4 and of C_2 compounds decreased because H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ were included in the quantification of species at reactor output. This shows that it is important to take all species present and not only dry gases into account, in order to establish a complete material and energy balance in this type of process. Moreover, the precursors (C_3 , C_4) of aromatic or polyaromatic species that lead to the formation of soot are absent, explaining the absence of carbon deposit.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O are not fully converted. The corresponding conversion rates, τ , are defined by the following

Table 1
Examples of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O conversion rates

Inlet $X\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/X\text{H}_2\text{O}$	0.12	0.32	0.70
$\tau_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	0.39	0.27	0.22
$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$	0.15	0.23	0.36

expression:

$$\tau = \frac{n_{\text{cons}}}{n_i} \quad (1)$$

where n_{cons} represents the consumed number of moles of each reactant and n_i is the number of moles of inlet reactant. Results are shown in Table 1. Conversion rates depend on the inlet ethanol/water ratio. Ethanol conversion decreases and water conversion increases when $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ratio rises.

3.2. Characteristics of the discharge

Fig. 4 shows the variations of the voltage and current as functions of the time for a given liquid mixture: ethanol/water ratio = 0.12.

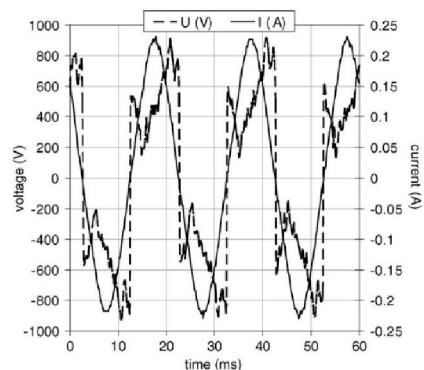


Fig. 4. Variation of the voltage and current as functions of the time. Ethanol/water = 0.12.

The plasma reactor is powered by a 50 Hz step-up transformer. Root mean square (RMS) value of the sinusoidal current is 155 mA. The secondary voltage applied to the discharge gap is self-adjusted as an effect of leakage flux in the range: 0.4–1.0 kV. Periodic ignition of the discharge is corresponding to a voltage pulse. The ignition pulses magnitude values are in the range 400–500 V. A characteristic parameter of the plasma was determined, corresponding approximately to the maximum degree of ionization, by measuring the resistance value of the ionized column when current is maximal. This value in a steam plasma is 1600Ω when the length of the ionized column is 15 mm. The voltage drop at the electrodes is 60 V. The instantaneous discharge resistance changes with time during each half-period of current.

As the plasma is recombining the resistance is increasing and greatest voltage values are observed for a corresponding time of about 10 ms. Pulses magnitude and maximum voltages are linked to the inlet ethanol/water ratio.

Fig. 4 shows voltage and current variations of the plasma discharge. Ignition values and maximum of voltage can be observed. Due to the leakage flux effect, a large inductance appears and the current remains at a nearly constant RMS value of 155 mA with a sinusoidal waveform. Voltage is determined by ionization properties of the gaseous mixture. Previous studies [13–15] had shown a non-thermal plasma behaviour in which electrons temperature (8000–1000 K) is higher than the gas temperature. Plasma column looks like a plasma string with 1 and 10 mm for diameter and length, respectively. The order of magnitude of the maximum gas temperature is 2000 K and the average temperature at the reactor outlet is about 600 K. In light of the voltage drop at the electrodes and of the temperature difference between electrons and the gas, it can be said that the discharge is a “glow discharge”, illustrating the non-thermal nature of the plasma.

In the case of Fig. 4, the average power provided to plasma discharge is about 66 W. A non-linear behaviour of the plasma discharge can be observed. This non-linear effect is shown in Figs. 4 and 5.

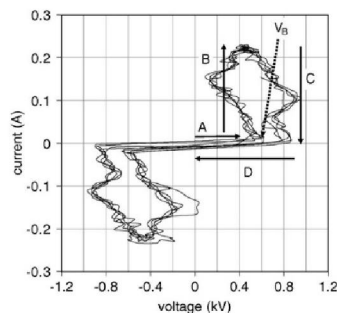


Fig. 5. Dynamical current–voltage characteristic. Ethanol/water = 0.12.

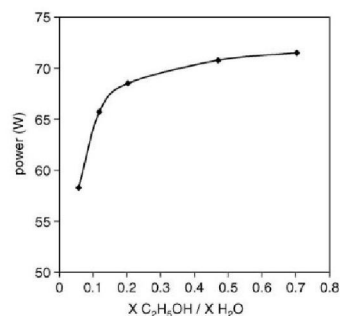


Fig. 6. Power of the discharge vs. the inlet composition.

Fig. 5 shows four phases are observed corresponding to the following effects:

- (A) increasing voltage without significant current;
- (B) full ionisation region corresponding to current increasing;
- (C) recombination region with increasing of the plasma column resistance;
- (D) weak ionisation region.

Transition from A to B is characterized by a breakdown potential V_B (ignition of the discharge). This potential is a function of the gas mixture. V_B is increasing as the C_2H_5OH concentration increases.

The input electrical discharge power, P_1 , is calculated from voltage and current measured for each mixture: $P_1 = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) i(t) dt$; with $u(t)$ and $i(t)$ voltage and current, respectively.

As shown in Fig. 6, P_1 strongly depends on the inlet composition. P_1 rapidly increases from 57 to 69 W when the inlet ethanol/water mole fractions ratio rises from 0.05 to 0.20. Above this upper limit, the input power slightly increases up to 72 W. This means that the voltage is linked to the inlet composition because of a constant value of the current. Therefore, the average voltage increases when the input power rises.

4. Interpretation and energy balance

The fine interpretation of the reaction mechanisms involved in this type of reactor requires the use of a kinetic model coupled with a hydrodynamic model of the plasma that includes electron reactions. This study is complex and requires the participation of specific high level competence. Our current understanding does not enable us to present the comparison between a model and local measurements of the density of different species. Taking the context into account, we present only the overall experimental results, describing the principal parameters of system advancement. So, to estimate the energy balance, we represented the chemical

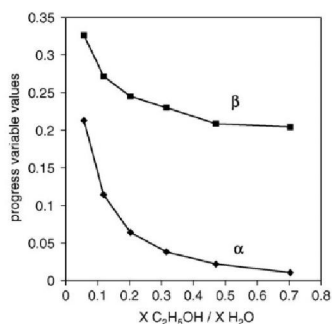
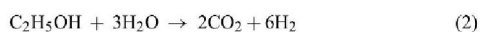


Fig. 7. Conversion degree of the overall reactions Eqs. (2) and (3).

system from two global reactions. Indeed, from our experimental data, the general evolution observed for the main species in the wet gas could be described by considering two overall reactions:



For each $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ mixture, H_2 , CO , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O mole fractions can be expressed in terms of the progress variables α , β of reactions (2) and (3). A least square procedure has been used to derive α and β values to minimize the sum $\sum (X_{i\text{exp}} - X_{i\text{calc}})^2$. In order to calculate the relative importance of the two global reactions representing changes of major species (H_2 , CO , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O) and to calculate the energy involved in the chemical process, we determined the consumption of reactants in the two reactions. We calculated the mole fractions of species, noted $X_{i\text{calc}}$, versus the progress values (α and β) of the two reactions (2) and (3). This provides the lowest sum $\sum (X_{i\text{exp}} - X_{i\text{calc}})^2$ for each reaction mixture. The $X_{i\text{exp}}$ values are the mole fractions measured of the species analyzed. The results are shown in Fig. 7.

α decreases down to 0 and β decreases to a stable value (0.22) for the highest ethanol mole fraction. This latter explains the nearly constant H_2 , CO and CO_2 mole fractions. H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ are consumed by these reactions. For the lowest inlet ethanol mole fraction, the consumption of ethanol occurs by reactions (2) and (3) in same part and contribute to form H_2 .

When inlet $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mole fraction increases, reaction (3) dominates the consumption of ethanol which explains the lowest CO_2 mole fractions in favour of the CO production.

The experimental mole fractions are compared with the mole fractions calculated from the progress variables (Fig. 8). The results in Fig. 8 show that the description using two reactions mentioned above, combined with α and β , is sufficient for an overall description of the effect of the plasma. We can

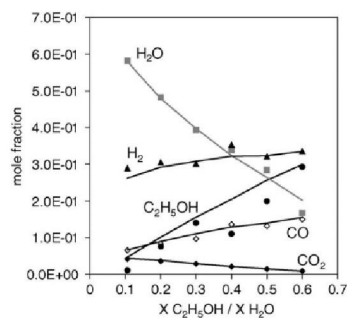


Fig. 8. Experimental mole fractions (symbols) and calculated values (solid lines) vs. the inlet composition.

thus use these degrees of advancement to calculate an energy balance.

By taking into account the progress variables of the two overall reactions, power balance of the reactor can be performed. Fig. 9 displays different powers: input power, P_i , power used to vaporize the inlet mixture, P_v , and power implied in the two overall chemical reactions, P_r .

The vaporization power, P_v , is calculated from the liquid volume consumed, ethanol and water vaporization enthalpies (-42.3 and -44 kJ mol^{-1}) and the inlet mole fraction of ethanol. The vaporization power calculated is in the range from 58 to 72 W when ethanol/water ratio increases from 0.05 to 0.72.

Previous studies showed that these electrical discharges imply low electron densities, high electron temperature and low gas temperature. We assumed a maximum gas temperature in the plasma column of about 2000 K [13–15]. The enthalpies of the overall reactions (2) and (3) were calculated at 2000 K: $\Delta_r H_2$ and $\Delta_r H_3$ are 220.05 and 272.1 kJ mol^{-1} , respectively.

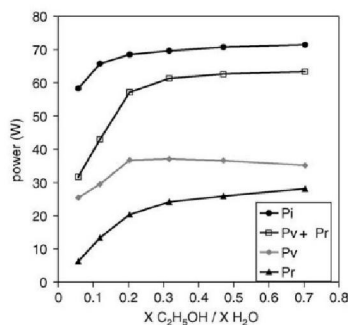


Fig. 9. Input, vaporization, reaction and vaporization + reaction powers vs. ethanol/water ratio.

Thus, the overall enthalpy in the reactions is expressed by the equation (4):

$$\Delta_r H = \alpha \Delta_r H_1 + \beta \Delta_r H_2 \quad (4)$$

α and β are the progress values obtained previously (Fig. 7).

From $\Delta_r H$ calculated, the power used in the chemical reactions, P_r , can be estimated. P_r is a function of the inlet ethanol mole fraction. This power is in the range from 6 to 28 W.

Our results showed that the vaporization of the ethanol/water mixtures require more energy than that implied in the chemical process. These powers are strongly influenced by the composition of the inlet mixture. As lowest ethanol/water ratio, the power implicated in the hydrogen production is decreasing. If we compare input power and the sum of P_v and P_r as functions of inlet ratio, we can observe that $P_v + P_r$ is close to P_i when the inlet ethanol/water ratio is above 0.2. As it is shown in Fig. 9, main part of the input power is used to the vaporisation and chemical reactions.

A dramatic influence of the inlet mixture was observed in input power and applied voltage. The rise of the ethanol/water ratio leads to an increase of the electric resistance in the ionized gas phase. Moreover, the ionized gas phase composition in the electric discharge is an important factor on plasma and gas phase temperatures. Electron densities and temperatures depend on the inlet parameters and electrical properties. Thus, an increase of the hydrocarbon species concentration can lead to a decrease of these temperatures. Therefore, the decrease of the electrical resistance of the ionized gas phase can be understood.

A comparison between the results of this plasma steam reforming and catalytic steam reforming appears to be interesting.

Nevertheless, it is very difficult to find in the literature results on the concentrations of the species produced in wet gases. Therefore, Table 2 presents the mole fractions of main species present in the dry gas in different ethanol steam reforming processes.

The catalytic and non-thermal plasma results show a same order of magnitude for H_2 , CO, CO_2 and CH_4 concentrations. We observe that plasma technology allows to achieve a good level of H_2 mole fraction in a great range of ethanol/water ratio comparing to the catalytic techniques. Llorca et al. [5] obtained gas exhaust without CO in the case of Co/ZnO cata-

lysts while plasma method implies relative high CO mole fractions. The others species present same concentration levels.

This comparison indicates that plasma steam reforming of the ethanol is a competitive way to produce H_2 with CO and CO_2 . Nevertheless, the CO concentration is the main drawback because of concentrations higher than 10 ppm. This value is considered as a limit in order to avoid poisoning fuel cells.

5. Conclusions

This work shows that non-thermal plasma steam reforming of the ethanol at atmospheric pressure is a promising technique for H_2 production. Our results are very close to ones obtained in the catalytic reactors.

Chemical analysis of the outlet gas and characteristics of the discharge had been studied. We quantified the wet and dry exhaust gas composition. Thus, several species had been quantified: no-consumed reactive species (C_2H_5OH and H_2O), oxygenated, and hydrocarbon products (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6). The mole fractions of CO and CO_2 depended on the inlet composition while H_2 concentrations remained constant. These results showed that the optimization of the process was important to reduce the CO mole fraction. Indeed CO was poisoning specie for the fuel cells; its concentration must be limited near 10 ppm. Chemical interpretation of the results in term of two overall reactions showed that parallel reactions could describe the conversion of the inlet ethanol and water. For the lowest inlet ethanol mole fractions, the progress variable values were in the same order of magnitude. For the highest ethanol mole fraction, the reaction leading to the CO_2 production becomes negligible. The method for producing hydrogen from ethanol with the plasma reactor described here is interesting and could, after additional work and depending on the results obtained, be developed at the industrial scale. Compared to conventional techniques, its principal advantages would be ease of use and uncomplicated control of the various operating parameters. We can envision the regulation of gas flows by adding auxiliary heating, combined with a command suited to the power delivered by the plasma. In addition, the plasma system eliminates problems related to the use of catalysts prepared from costly materials (Pt, Rh, Ru, Co, ...) and that require precautions in use and operation in order to optimize conversion rates and avoid the inactivation of catalysts by poisoning. The energy balances show that it is possible to reach yields very close to those calculated from the laws of thermodynamics. These balances carried out with a laboratory scale reactor are a determinant element that should arouse the interest of industries concerned in order to continue investigations on the possible applications of this technology.

The non-thermal plasma appears as a good technique for the steam reforming from bio-ethanol with a high H_2 concentration. Energetic costs could be decreased by re-injecting

Table 2
Comparative H_2 , CO, CO_2 , CH_4 mole fractions in the dry outlet gas vs. inlet ethanol/water ratio and vs. steam reforming techniques used

	This work	Auprêtre et al. [1]	Llorca et al. [5]
Inlet ethanol/water ratio	0.05–0.72	0.33	0.07
H_2	0.62–0.72	0.44–0.72	0.65–0.738
CO	0.16–0.28	0.07–0.20	–
CO_2	0.10–0.12	0–0.21	0.216–0.242
CH_4	0.017–0.052	0–0.21	0.003–0.008

the condensed gas phase containing water and ethanol. Moreover, to achieve low CO mole fractions, studies on others inlet mixtures with hydrocarbon-ethanol and/or a plasma-catalysis technique can be envisaged.

References

- [1] F. Auprêtre, C. Decorme, D. Duprez, *Catal. Commun.* 3 (2002) 263–267.
- [2] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science* 303 (2004) 993–997.
- [3] J. Benemann, *Nat. Biotechnol.* 14 (9) (1996) 1101–1103.
- [4] J.-J. Lay, Y.-J. Lee, T. Noike, *Water Res.* 33 (11) (1999) 2579–2586.
- [5] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramirez de la Piscina, *J. Catal.* 209 (2002) 306–317.
- [6] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 65–74.
- [7] F.J. Marino, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde, *Int. J. Hyd. Energy* 23 (12) (1998) 1001–1095.
- [8] E.Y. Garcia, M.A. Laborde, *Int. J. Hyd. Energy* 16 (5) (1991) 307–312.
- [9] J.M. Cormier, I. Rusu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 2798–2803.
- [10] F.N. Pekhota, V.D. Rusanov, S.P. Malysenko, *Int. J. Hyd. Energy* 23 (10) (1998) 967–970.
- [11] K. Meguernes, J. Chapelle, A. Czernichowski, *J. High Temp. Mater. Proc.* 5 (3) (2001) 363–374.
- [12] A. Huang, G. Xia, J. Wang, S.L. Suib, Y. Hayashi, H. Matsumoto, *J. Catal.* 189 (2000) 349–359.
- [13] A. Kaminska, J.-M. Cormier, S. Pellerin, O. Martinie, *J. High Temp. Mater. Proc.* 5 (3) (2001) 403–409.
- [14] S. Pellerin, J.-M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, *J. Phys. D* 32 (1999) 891–897.
- [15] J.M. Cormier, I. Rusu, A. Kaminska, *J. High Temp. Mater. Proc.* 6 (4) (2002) 421–429.



Hydrogen enrichment of a methane–air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications

E. El Ahmar*, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier

GREMI-Polytech'Orléans, 14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 Orléans, Cedex 2, France

Received 19 July 2005; received in revised form 13 October 2005; accepted 14 October 2005

Abstract

During the last few years, the control of motor vehicles pollution has generated considerable research oriented towards the efficiency and the yield of the combustion techniques. A relatively new technology based on the plasma treatment of inlet gases appears to improve the operating conditions of internal combustion engines. The primary focus of this technique is the transformation of methane–air mixture into hydrogen-rich gas before the admission in the cylinder of the vehicle engine.

This work describes an experimental investigation in CH₄–air mixture using a 20 kHz sliding discharge plasma reactor at atmospheric pressure. After plasma treatment, the major gaseous: H₂, CH₄, CO, CO₂ and H₂O were analyzed and quantified using a micro-gas chromatograph (μ GC) and Fourier transform infrared absorption spectrometer (FTIR). Plasma treatment results show H₂ enrichment in the range of 4–10% of the inlet gas mixture.

The next step of this preliminary laboratory study will be the engine test bench.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Non-thermal plasma; Combustion; Sliding discharges

1. Introduction

Among the existing pollution sources, motor vehicles are seen as a major contributor to air pollution by nitrogen oxides (NO_x), carbon oxides (CO and CO₂), unburned hydrocarbons (UHC) and fine particles matter (PM). The more and more constraining environmental regulations have motivated investigations for decreasing the fuel consumption and reduce drastically pollutant emissions. These objectives require the improvement of the combustion processes and a better understanding of ignition and combustion chemistry.

Thermal plasmas have been applied to combustion over the past three decades with success, particularly in the conversion of fuel–air mixtures into H₂ and CO in efforts to increase internal combustion engine efficiency and to reduce NO_x emissions [1,2].

Non-equilibrium plasmas created by electrical discharge are potentially useful for promoting combustion. In such plasma, the formation of reactive species eventually accelerates the chemical conversions and the reforming reactions. The result is the

production of H₂-rich mixture. A broad range of hydrocarbons can be treated by this way. Plasma treatment may favor partial oxidation by reducing the production of soot. The on-board production of hydrogen could thus favor the ignition of combustion in lean burn engines [1–4]. Hydrogen significantly increases the flame propagation rate flame and enlarges the possibilities of using lean-burn mixtures by avoiding misfiring. This approach seems particularly attractive for gasoline and natural gas engines since a small quantity of hydrogen could enable correct operation in the case of lean-burn mixtures.

The objective of the present work is to evaluate the plasma treatment of air–fuel mixture applied to internal combustion engines. Preliminary results obtained in a laboratory scale reactor operating at conditions close to those of thermal engines are presented. These results show the possibilities to obtain an H₂-rich mixture from CH₄–air mixture.

2. Experimental setup

A sliding discharge reactor operates according to the principle of "Glidar" discharge previously studied in GREMI laboratory for several types of applications [5–10]. The construction of the reactor was simplified in order to rapidly assess the reactor

* Corresponding author. Tel.: +33 2 38 49 46 00; fax: +33 2 38 41 71 54.

E-mail address: elise.el-ahmar@univ-orleans.fr (E. El Ahmar).

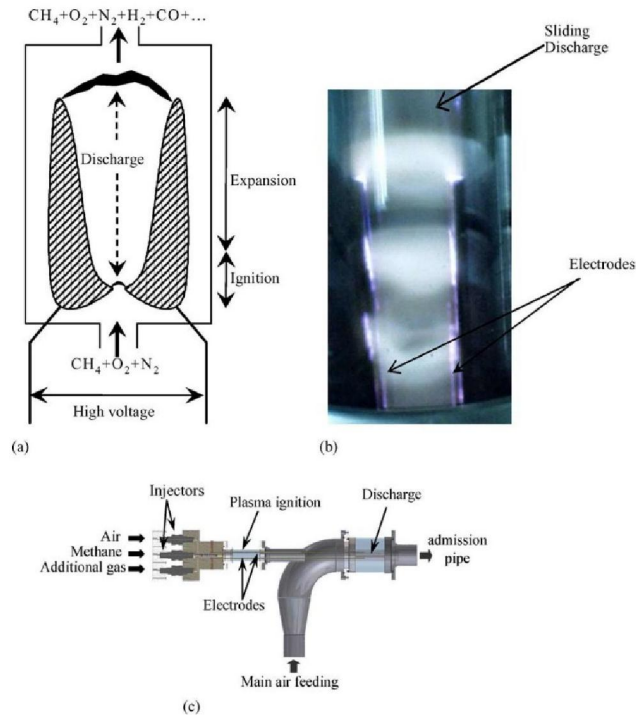


Fig. 1. Experimental reactor. (a) Schematic of sliding discharge, (b) photography of sliding discharge and (c) motor bench reactor.

possibilities for the planned application. The reactor consists of a quartz tube (length, 300 mm; inner diameter, 22 mm) in which two parallel electrodes are laid out. The electrode gap is about 1 mm near the gas mixture injector (ignition; Fig. 1a) in order to ignite the discharge. The plasma column thus created is carried along the electrodes and is elongated at their extremities before being extinguished, giving rise to a new discharge in the ignition space [11–14]. The phenomenon is periodic and the lifetime of a discharge decreases with increasing the gas flow rate.

Fig. 1a and b shows the schematic of the sliding discharge device and photography of the reactor in operation, respectively. Fig. 1c presents a schematic of the test motor bench reactor.

The power supply operating conditions must be flexible in order to allow a synchronization between the discharge and the admission of gases in the engine combustion chamber. According to the engine regime, the plasma treatment duration must be regulated. At a speed of 2000 rounds per minute, this duration is approximately 15 ms. This power supply consists of a symmetric square waveform voltage with a step-up transformer. The discharge is directly connected to the secondary coil of the transformer. Because of leakage fluxes, discharge current waveform is determined by the primary voltage, reactance and resistance of winding.

Voltages and currents were measured with an ST500 probe connected to a voltage divider (ratio, 0.01) and a Hall effect probe Tektronix TCP 202, respectively. The signals from the probes were recorded on a Tektronix TDS 460A digital oscilloscope and processed in a PC.

On Fig. 2, typical voltage and current are plotted with a phase angle of 180° in order to clarify the presentation (real phase angle is 0°). The voltage and current oscillations over the mean waveform are typical of backbreakdown phenomenon [15]. Backbreakdown number is a function of the gas velocity and it is about 13 per cycle in our experiments. The electrical power is calculated from voltage–current recordings and deter-

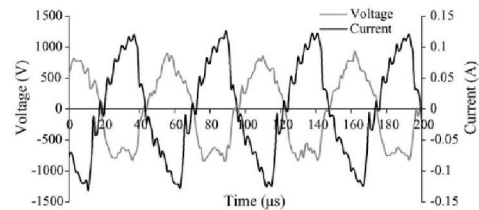


Fig. 2. Current and voltage with CH_4 (19%)–air.

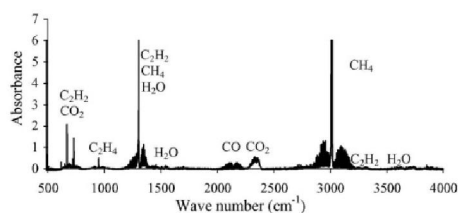


Fig. 3. Typical IR spectrum (CH_4 (19%)–air, electrical power = 50 W).

mined by averaging the instantaneous power over two sliding periods.

The experiments were conducted at atmospheric pressure and room temperature. Air–methane experiments were carried out with methane concentrations higher than the upper explosive limit (15%) [16], i.e. ranging from 16 to 35%. Mixtures with higher CH_4 concentration had been not studied because of carbon deposition phenomena.

After plasma treatment, the output gases were taken over and cooled down in order to eliminate water. Dry output gases (O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , CO and CO_2) were analyzed and quantified with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Nicolet Magna 550, equipped with a heated 10 m multiple pass absorption cell) and micro gas chromatography (μGC , Varian CP2003P) [16,17]. The H_2O concentration was estimated by considering material balance.

The mean exhaust gas temperature was measured by thermocouples (type K) placed at the outlet of the plasma reactor.

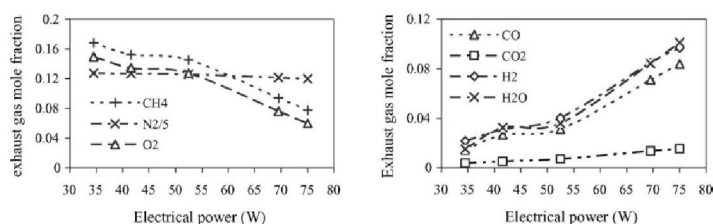


Fig. 4. Experimental (symbols) and adjusted (dashed lines) exhaust gas composition as a function of electrical power (total flow rate = 41 l/min) (CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 , CO and CO_2 are expressed in dry basis, H_2O is estimated).

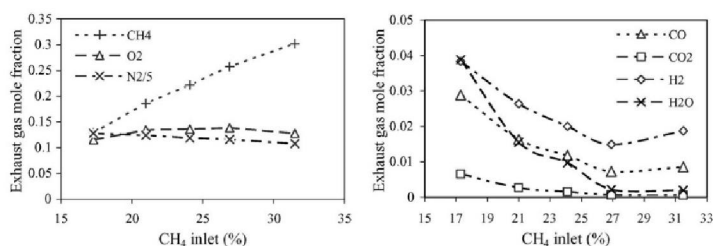


Fig. 5. Experimental (symbols) and adjusted (dashed lines) exhaust gas composition as a function of CH_4 inlet (air flow rate = 33 l/min and electrical power = 50 W) (CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 , CO and CO_2 are expressed in dry basis, H_2O is estimated).

3. Experimental results and discussion

Analyses of formed species were carried out for two series of experimental conditions:

- input electrical power varying from 35 to 75 W while CH_4 and air concentrations remain constant;
- CH_4 concentration varying from 16 to 35% while electrical power and air flow rate remain constant.

The major products observed by FTIR spectroscopy were CO , CO_2 and H_2O and the by-products were C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 . A typical IR spectrum is shown in Fig. 3.

3.1. Electrical power effect on CH_4 conversion and H_2 production

Since the device implanted in a thermal engine must be a low energy consumer, we arbitrarily set the electrical power used in these preliminary experiments at several tens of watts (35–75 W).

An example of the mole fractions variation for different species observed after the CH_4 (19%)–air plasma processing as a function of the electrical power are shown in Fig. 4 (symbols). For the maximal power (75 W), CH_4 conversion is about 58% and H_2 production is about 9%. One can note that the changes in CH_4 conversion and H_2 production are not linear since for a power of 35 W, the CH_4 conversion rate is about 13% and H_2 production is 2.5%. The CH_4 conversion and the H_2 production are increasing functions of power supplied to the plasma.

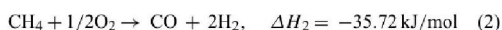
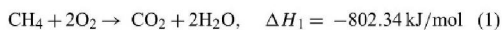
3.2. Initial CH₄ mole fraction effect on CH₄ conversion and H₂ production

The mole fractions variation for different species observed after CH₄–air plasma processing as a function of initial CH₄ mole fractions are shown in Fig. 5 (symbols). In these experiments the air flow rate and the electrical power were maintained constant at 33 l/min and 50 W, respectively. H₂O, H₂, CO and CO₂ concentrations increase with decreasing the initial CH₄ concentration. H₂O production indicates that a combustion process has been ignited.

4. Three reactions model

The above results show that H₂ enrichment causes a significant CH₄ consumption, a part of which is totally oxidized. The calorific capacity of the combustible mixture is thus considerably modified, explaining the necessity to present an energy balance study in order to discuss the efficiency of the method.

Taking into account the chemical results presented in paragraph 3, a set of three chemical reactions is used to compare the electrical power consumed in the system with the chemical energy exchanged per unit of time.



The change in the composition of the outlet gas mixture can be expressed in terms of progress variables, which represent the proportion of limiting reagent (CH₄) transformed in the reaction. We defined α , β and γ as the progress variables of reactions 1, 2 and 3, respectively. Each chemical species concentration can thus be expressed as a function of α , β and γ .

The α , β and γ coefficients was calculated from the experimental data and the calculated mole fraction using the least square method. The validity of the description using these three coefficients (also called fitting model) is shown by the following results.

4.1. Electrical power effect

Fig. 6 shows the progress variables as a function of the input electrical power. From this data, CH₄ partial oxidation (reac-

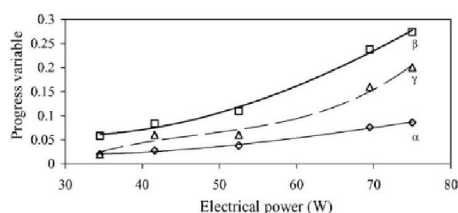


Fig. 6. Progress variables as function of electrical power (total flow rate = 41 l/min).

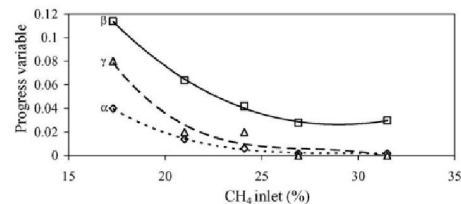


Fig. 7. Progress variables as function of CH₄ inlet (air flow rate = 33 l/min and electrical power = 50 W).

tion 2) seems to be the predominant reaction. The coefficients α , β and γ increase with increasing the electrical power. For the lower power used in these experiments (34 W), values of α , β and γ values reach their minima. The validity of the description using progress variables is shown in Fig. 4, where experimental results (symbols) are compared to fitting model (dashed lines).

4.2. Initial CH₄ mole fraction effect

Fig. 7 shows the progress variables as a function of the initial CH₄ concentration. As mentioned in the previous paragraph, the data of Fig. 7 shows that CH₄ partial oxidation is the predominant reaction. O₂ consumption increases considerably in the depleted mixtures since the N₂/O₂ ratio increases from 4.2 to 5.5 for the most depleted mixture. Probably an O₂ proportion reacts with CH₄ to form H₂ and CO.

The α and γ values approach zero when CH₄ concentration reaches 30%. The decrease of coefficient β is also significant. These three progress variables reach their maximal values for the minimal CH₄ composition. In that case, the CH₄ consumption is maximal.

The experimental mole fractions of outlet gases were compared to those calculated from the progress variables. Results are given in Fig. 5 (experimental results, symbol; fitting model, dashed lines) and shows that the simplified three chemical reactions correctly describe the process.

5. Absorbed power and physical characterization

5.1. Exhaust gas temperature

The discharge produces a heating of the system. The heating is supplied from two main sources: (i) the electrical energy furnished to the plasma by Joule effect and (ii) the energy supplied by exothermal reactions ignited by the plasma. The exhaust gas temperature was measured using thermocouple placed at 6 cm from the discharge.

Fig. 8 shows the exhaust gas temperature as a function of the initial CH₄ mole fraction. The outlet gas temperature decreases with increasing the initial CH₄ mole fraction. The maximum gas temperature was observed for a CH₄ concentration of about 17%, which corresponds to a strong reactivity of the system. This rise in exhaust gas temperature, which increases when one

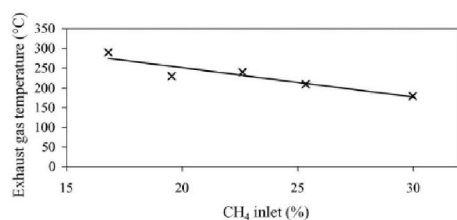


Fig. 8. Outlet reactor gas temperature as a function of CH₄ (air flow rate = 33 l/min and electrical power = 50 W).

approaches the high explosive limit, is probably related to the starting of the combustion process.

5.2. Energy balance

The energy balance of the system is presented by introducing the different power contributions:

- (i) P_c , electrical power determined from current–voltage waveforms;
- (ii) P_c , power generated by the chemical reactions (in standard conditions) calculated from α , β and γ , as a function of standard enthalpy ΔH^0 (kJ/mol) and CH₄ flow rate D (mol/s);

$$P_c = \Delta H^0 D \quad (4)$$

where the standard enthalpy ΔH is given by:

$$\Delta H^0 = \alpha \Delta H_1 + \beta \Delta H_2^0 + \gamma \Delta H_3 \quad (5)$$

- (iii) P_p , power lost by heating products, calculated from α , β and γ , as a function of enthalpy ΔH (kJ/mol) and of the methane flow-rate D (mol/s).

$$\Delta H = \alpha C_{p1} \Delta T + \beta C_{p2} \Delta T + \gamma C_{p3} \Delta T \quad (6)$$

where C_{pi} and ΔT are the calorific capacity of each species and temperature variation between initial and final states, respectively.

$$P_p = \Delta H D \quad (7)$$

P_c and P_p are decreasing functions of the initial CH₄ mole fraction (Fig. 9). By adding P_c and P_e , we obtain the total power

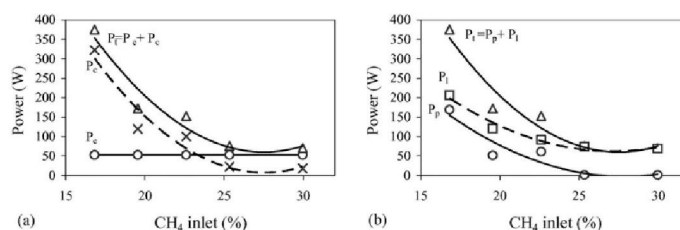


Fig. 9. Various powers as function of CH₄ inlet (air flow rate = 33 l/min and electrical power = 50 W). (a) Total input power and (b) total output power.

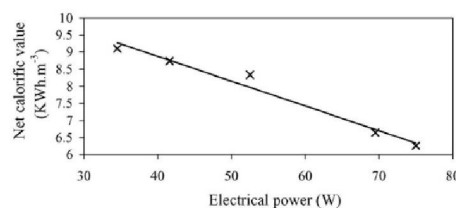


Fig. 10. Net calorific value of CH₄–H₂ mixture as a function of electrical power (total flow rate = 41 l/min).

furnished to the system (P_i). Taking into account a perfect energy balance, this power (P_i) must correspond to the sum of the heating products power P_p and the power loss in the reactor (P_l). Then, the power loss in the reactor (P_l) is derived from the following relation:

$$P_l = P_e + P_c - P_p \quad (8)$$

Fig. 9 shows that the power generated by the chemical reactions (P_c) is higher than the electrical one (P_e) for CH₄ concentration lower than 23.5%. Also, it is shown that the power losses (P_l) and the one used for heating the products (P_p) have the same order of magnitude.

5.3. Calorific value of the outlet mixture (CH₄–H₂)

The mixture net calorific value (C_m) is calculated from the relation:

$$C_m = \sum (X_i C) \quad (9)$$

where X_i and C are the mole fraction and the net calorific value of each component, respectively.

The net calorific values of H₂ and CH₄ are 2.98 and 9.95 kWh/m³, respectively. The net calorific value of the outlet CH₄–H₂ mixture was calculated and results are presented as a function of electrical power (Fig. 10). C_m is a decreasing function of the electrical power provided to plasma. Indeed, as previously announced, the CH₄ to H₂ conversion efficiency is as high as the electrical power provided to plasma is high. The weakest C_m value (6.25 kWh/m³) was obtained for the maximum power (75 W in that study). This result shows that the H₂ enrichment generates fuel mixtures releasing less energy (C_m value) than methane (C value).

6. Conclusion

The treatment of methane–air mixture by plasma at atmospheric pressure, as well as the chemical analysis of the gas products, was carried out. Only, the major products: H₂, CO, CO₂ and H₂O were presented. The hydrogen mole fraction in outlet gas is about 9% for an electric power supplied of 75 W. The reduction of the net calorific value shows that the only interest would be to support the ignition of combustion and the emission reduction.

More work is needed in order to enhance the H₂ concentration produced as well as the energy efficiency. Beside the optimization of the discharge parameters, experiments on the motor bench are envisaged soon.

Acknowledgment

This work was performed within the framework of the French energy program “improvement of the combustion techniques”. The authors are grateful to CNRS and to the Ministère de la recherche for their financial support.

References

- [1] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J.E. Surma, J. Virden, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 341–350.
- [2] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1115–1121.
- [3] R. Breashers, H. Cotrill, J. Rupe, *First Symposium on Low Pollution Power Systems Development*, Ann Arbor SEMI, 1973.
- [4] D.R. Cohn, A. Rabinovich, C.H. Titus, L. Bromberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 22 (1997) 715–723.
- [5] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, J. Chapelle, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2245–2250.
- [6] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, J. Chapelle, *J. High Temp. Mater. Process.* 2 (1997) 239–248.
- [7] F. Richard, J.M. Cormier, S. Pellerin, V. Dalaine, J. Chapelle, *Prog. Plasma Process. Mater.* (1997) 343–351.
- [8] V. Dalaine, J.M. Cormier, P. Lefauchaux, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2435–2441.
- [9] I. Rusu, J.M. Cormier, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 23–31.
- [10] I. Rusu, J.M. Cormier, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1039–1043.
- [11] E. Hnatiuc, V. Dalaine, J.M. Cormier, S. Pellerin, *Proceedings of the 6th International Conference on Optimisation of Electrical and Electronic Equipments, OPTIM*, 1998.
- [12] S. Pellerin, J.M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 891–897.
- [13] S. Pellerin, F. Richard, J. Chapelle, J.M. Cormier, K. Musiol, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 2407–2419.
- [14] A. Kaminska, J.M. Cormier, S. Pellerin, O. Martinie, *J. High Temp. Mater. Process.* 5 (2001).
- [15] S. Pellerin, O. Martinie, J.M. Cormier, J. Chapelle, P. Lefauchaux, *J. High Temp. Mater. Process.* 3 (2) (2001) 167–180.
- [16] C. Met, A. Khacef, J.M. Cormier, *Proceedings of the 4th International Symposium of Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control and Sustainable Energy Development*, 2004.
- [17] C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier, *Proceedings of the 9th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*, 2004.



Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modeling

Jocelyn Luche, Olivier Aubry, Ahmed Khacef, Jean-Marie Cormier*

GREMI-Polytech'Orléans, 14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 June 2008
Received in revised form
18 September 2008
Accepted 25 September 2008

Keywords:
Non-thermal plasma
Syngas
Methane
Partial oxidation
Kinetic modeling

ABSTRACT

The laboratory-scale behaviour of a methane–air mixture injected at atmospheric pressure and ambient temperature into a non-thermal plasma (NTP) reactor is investigated experimentally and numerically as a function of CH₄ concentration and mass flow rate. Numerical simulations of the NTP reactor gas phase are performed with a chemical kinetic model used initially for CH₄ oxidation in a perfectly stirred reactor (PSR). The computed H₂, CO, CO₂ and remaining CH₄ mole fractions are in good agreement with experimental data. Syngas (H₂ and CO) production from CH₄–air mixture is demonstrated over a large range of fuel flow rates and methane amounts in air. The lowest energy cost of H₂ production is about 45 kWh/kg_{H₂} for the highest mass flow rate. Numerical simulation has confirmed that the optimum use of electrical power by the NTP reactor is achieved for high mass flow rates and low inlet CH₄ concentration in air.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

To meet the increasingly stringent environmental regulations on pollution-related problems (nitrogen oxides, greenhouse gases, fine particle matter), several scientific studies have developed alternative and renewable technologies for energy and electricity production. An extensively studied way of improving combustion processes and drastically decreasing noxious emissions is fuel–air conversion into synthetic gas (H₂ + CO), also known as syngas.

Traditionally, syngas production has been achieved by using catalytic reformers [1–6]. However, in addition to its high economic investment cost [7–11], this conventional technology presents several drawbacks. The catalyst device can be poisoned by sulfur or halogen-containing compounds [11–15] and catalyst surface performances can be reduced by solid carbon adsorption or deposition [8–12,16–18]. The treatment or maintenance required to remove the contaminated catalytic equipment can represent a major drawback with respect to current environmental regulations [7–11]. Moreover, catalytic sites need to be activated by heating at high temperature [7–10,12,13,15,16,18,19]. Another problem reported in the literature is the low flow rate of inlet gas injected into catalyst devices [15].

To overcome all these catalyst difficulties, fuel reforming by non-conventional technology such as plasma (both thermal and

non-thermal) technology is being increasingly investigated. Thermal plasma, in which the electron temperature (>10,000 K) is equal to the gas temperature, has been successfully used in fuel–air mixture conversion into syngas to increase internal combustion engine efficiency and to reduce NO_x emissions [20–22]. While a previous study [22] has shown that comparable H₂ yields can be obtained with thermal and non-thermal plasmas, energy consumption is significantly lower in the case of non-thermal plasma (NTP), in which the electron temperature (>10,000 K) is higher than the gas temperature (300–3000 K) [10,11,19,23–26]. The main role of such a plasma is to provide energy for the production of reactive species (radicals, electron and ions) and to enhance fuel reforming reactions [7–30]. Thus, for approximately thirty years, NTP technologies have been successfully applied to combustion processes to produce H₂ and CO from the reforming of methane or natural gas [7–9,12,16–19,27–30], ethanol [23], propane [9,30], pentane [9], hexane [10] or gasoline [11,13,14,20,21].

The purpose of this work is to evaluate experimentally and numerically the conversion of methane–air mixture into syngas by using a laboratory-scale non-thermal plasma reactor. In the following section, the experimental devices, with parametrical conditions and chemical analyzers are briefly presented. Section 3 describes and discusses the experimental results of the CH₄/air mixture partial oxidation conditions. In this part, the energy cost of hydrogen production is systematically given as a function of the methane composition in air and mass flow rate. The numerical assumptions chosen to model the species behaviour in NTP reactor are briefly described in Section 4. Numerical mole fractions

* Corresponding author. Tel.: +33 2 38 49 46 09; fax: +33 2 38 41 71 54.
E-mail address: jean-marie.cormier@univ-orleans.fr (J.-M. Cormier).

Nomenclature	
$[\text{CH}_4]_0$	initial concentration of methane in air (%)
EC_{H_2}	energy cost per kg of H_2 produced ($\text{kWh}/\text{kg}_{(\text{H}_2)}$)
h_k	mass enthalpy of the k th species (J g^{-1})
h_k^*	mass enthalpy of the k th species at inlet conditions (J g^{-1})
\dot{m}	mass flow rate (g s^{-1})
P_{ch}	chemical reaction power exchange (W)
P_{el}	electrical power corresponding to Joule heating of plasma column (W)
P_{fr}	power exchange due to enthalpy and mass flow rate variations (W)
P_{tc}	heat power losses or thermal conduction exchanges (W)
$ Q $	power taking into account heat loss or heat inlet through reactor wall (W)
μ_k	molecular weight of the k th species (g mol^{-1})
V	reaction volume (cm^3)
W_k	molar rate of production of the k th species per unit of volume ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
Y_k	mass fraction of the k th species
Y_k^*	mass fraction of the k th species at inlet conditions.

and power results are computed by using a chemical kinetic model usually dedicated to methane oxidation in combustion studies. Section 5 presents comparisons between numerical modeling results and experimental measurements considering H_2 , CO , CO_2 and the remaining CH_4 mole fractions. The energy efficiency of the NTP system is also discussed by comparing numerical and experimental results.

2. Experimental devices

Laboratory-scale experiments were carried out with a CH_4/air mixture injected at atmospheric pressure and room temperature ($T \sim 295 \text{ K}$) into a non-thermal plasma reactor (Fig. 1). The NTP reactor includes a quartz tube (400 mm length and 30 mm inner diameter) containing two electrodes made of graphite. The conical extremities of the two electrodes are placed opposite each other in the central axis of the reactor and with a 10 mm gap. The discharge column resembles a plasma string with a diameter of 2 mm diameter and length of 10 mm (Fig. 1).

Experiments are carried out with initial methane concentrations in air $[\text{CH}_4]_0$, ranging from 18 to 40% (volume). The chosen $[\text{CH}_4]_0$ are higher than the upper explosive limit (16% CH_4 in air). The upper value of 40% methane in air was chosen in order to avoid significant soot deposition on the reactor wall and to prevent the formation of a soot-bridge between the electrodes, leading to the electrical short-circuit of the system. Moreover, in our experimental conditions, small amounts of solid carbon particles or soot deposits are systematically observed on electrodes, quartz tube and sample pipes. These solid carbon deposits, which do not disrupt the experimental process, explain the deficit in total carbon amounts between the results of exhaust gas and initial methane/air mixture mole fractions.

The CH_4/air mixture is introduced into the reactor through the bottom electrode at a total mass flow rate ranging from 0.004 to 0.175 g s^{-1} . Exhaust gas is sampled through holes in the upper part of the reactor and is cooled in order to eliminate water before chemical analysis. Dry output gas is analyzed and H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 species are quantified using a gas

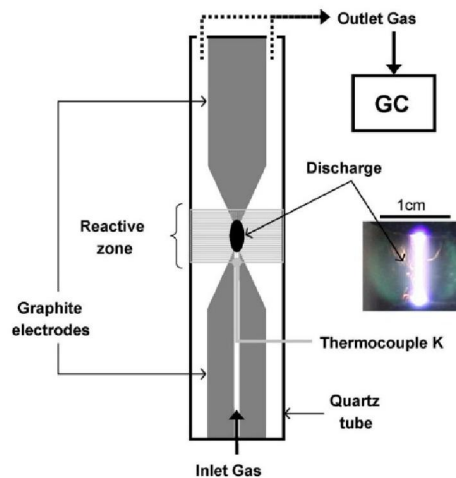


Fig. 1. Schematic representation of the plasma reactor with a photograph of the electrical discharge.

phase chromatography analyzer (GC-Varian CP3800). Two columns (5 Å Molecular Sieve and Hayesep A) are included in the GC analyzer equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and flame ionization detector (FID), respectively. These detectors were calibrated with standards of known composition. The maximum relative deviations on mole fractions measured during calibrations are $\pm 5\%$.

The mean temperature of the CH_4/air mixture before the plasma discharge is measured by a K-type thermocouple. The maximum deviation on the measured temperature is about $\pm 20 \text{ K}$. Fig. 2 shows the variation in this temperature as a function of total mass flow rate. When the mass flow rate increases from 0.004 to 0.175 g s^{-1} ,

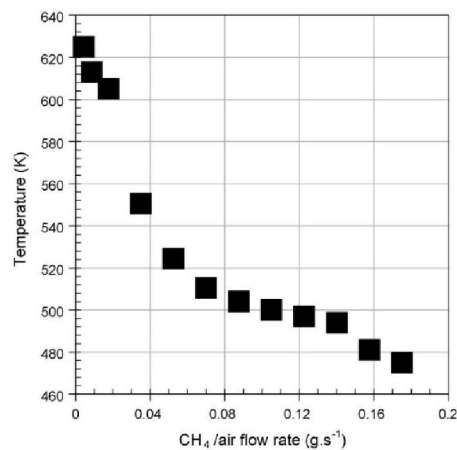


Fig. 2. Gas temperature at the inlet of reactive zone vs. CH_4/air mass flow rate ($[\text{CH}_4]_0 = 25\%$).

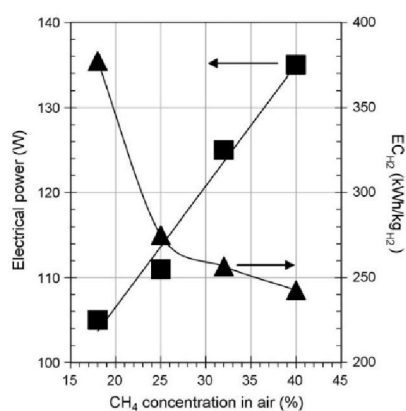


Fig. 3. P_{el} and EC_{H_2} vs. initial CH_4 concentration in air (mass flow rate = 0.004 g s^{-1}).

the temperature at the inlet of reactive volume decreases from 630 to 480 K, respectively.

The plasma reactor is powered by a 50 Hz high voltage (15 kV) step-up transformer with leakage flux which produces a sinusoidal current waveform with a constant root mean square value of 155 mA. The non-equilibrium (non-thermal) nature of the plasma created in these conditions has been demonstrated previously [23,30,31]. This plasma is characterized by: (i) a substantial difference between the electron temperature ($>10,000 \text{ K}$) and gas temperature (300–3000 K), (ii) a high electrode voltage drop ($>100 \text{ V}$), and (iii) a low current ($<200 \text{ mA}$). The current and voltage were measured using a TCP202 Tektronix Hall effect probe and a ST500 high voltage differential probe, respectively. Signals from these probes are recorded on a Tektronix TDS 460A digital oscilloscope and processed on a PC. The mean electrical discharge power is computed from voltage–current waveforms ($P_{el} = \frac{1}{T} \int u(t) \cdot i(t) \cdot dt$) and averaged over a large number of discharges. Results are shown as a function of methane concentration and mass flow rate in the next section (Figs. 3 and 6, respectively). The mean power values are in the range 100–160 W depending on experimental conditions.

3. Experimental results and discussion

Dry outlet species analyses were carried out for the following experimental conditions:

- Inlet CH_4 concentration ranged from 18 to 40% (volume) in air for a total mass flow rate kept constant at about 0.004 g s^{-1} ,
- 25% CH_4 in air for a mass flow rate ranged from 0.004 to 0.175 g s^{-1} .

3.1. CH_4 concentration effect on outlet gas concentrations

Exhaust gas mole fractions (symbols) are shown in Fig. 4 as a function of the initial concentration of CH_4 in Air. As $[CH_4]_0$ increases from 18 to 40%, the H_2 mole fraction increases from 0.19 to 0.39 and the CH_4 mole fraction from 0.01 to 0.06, respectively. The CO mole fraction increases slightly from 0.13 to 0.15 while the CO_2 mole fraction decreases from 0.03 to 0.00. In these experiments, C_3 and C_4 hydrocarbon concentrations measured on a GC analyzer are below 20 ppm and can be considered as negligible compared to C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6 concentrations. Indeed, C_2 species mole

fractions increase with increasing $[CH_4]_0$ and always stay below 0.02. These results suggest that initial CH_4 is mainly consumed to produce syngas ($H_2 + CO$) by partial oxidation (POX) reaction ($CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$).

Fig. 3 gives electrical power (P_{el}) and energy cost of H_2 production (EC_{H_2}) as a function of initial CH_4 concentration in air. EC_{H_2} is computed from the following expression: $EC_{H_2} = P_{el}/(3600 \cdot D_{H_2})$, where D_{H_2} is the mass flow rate of dry H_2 produced and P_{el} the reactor discharge power. In the experimental device, the mass flow rate of exhaust gas is 1.13 (± 0.03) times the initial mass flow rate. P_{el} increases from 105 to 135 W and EC_{H_2} decreases from 380 to 240 kWh/kg_{H₂} for an increase of $[CH_4]_0$ from 18 to 40%, respectively. These results show that for the highest CH_4 amount in air, H_2 mole fraction and P_{el} are maximum (0.4 and 130 W, respectively) corresponding to the lowest EC_{H_2} value ($\sim 240 \text{ kWh/kg}_{H_2}$).

3.2. CH_4 /air mixture flow rate effect on outlet gas concentrations

Fig. 5 shows outlet gas mole fractions (symbols) as a function of CH_4 /air mass flow rate. It can be seen that the H_2 mole fraction decreases from 0.29 to 0.05 and the CO mole fraction from 0.17 to 0.03. Furthermore, the remaining CH_4 mole fraction increases from 0.02 to 0.20, while the CO_2 and C_2 mole fractions stay in all cases below 0.01. No significant amount of species heavier than C_2 -hydrocarbons was observed in these experiments.

Results suggest that CH_4 conversion by POX reaction into syngas is enhanced by a low CH_4 /air mass flow rate. In these experimental conditions, the residence time in the plasma reactor increases, promoting the production of active species and thus enhancing the methane partial oxidation into syngas. The discharge occurs as a column between the conical extremities of the two electrodes in the axis of the plasma reactor (Fig. 1). When the mass flow rate increases, the velocity of the CH_4 /air mixture exiting the bottom electrode increases, causing an increase in plasma discharge length. At high mass flow rate, the plasma discharge moves away from the axis of the reactor towards the quartz tube wall where the gap is much higher than 10 mm. In that case, only part of the CH_4 /air mixture is treated by the discharge, leading to the low production of H_2 by POX reaction.

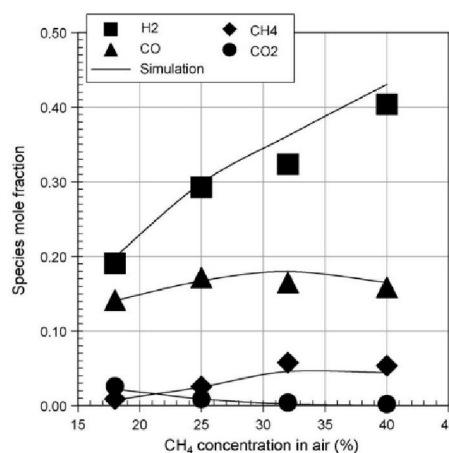


Fig. 4. Experimental (symbols) and numerical (lines) H_2 , CO, CO_2 and CH_4 mole fractions vs. initial CH_4 concentration in air (mass flow rate = 0.004 g s^{-1}).

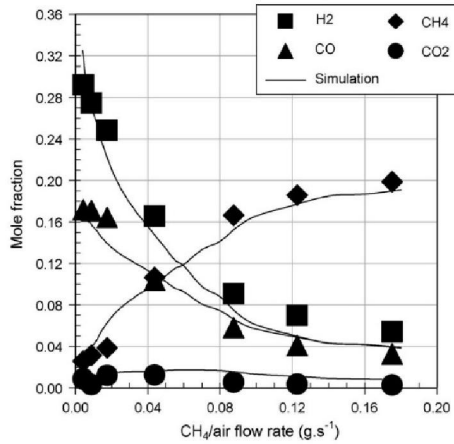


Fig. 5. Experimental (symbols) and numerical (lines) H₂, CO, CO₂ and remaining CH₄ mole fractions vs. CH₄/air mass flow rate ([CH₄]₀ = 25%).

Fig. 6 shows electrical power and energy cost of H₂ production as a function of mass flow rate. P_{el} increases from 110 to 155 W and EC_{H_2} decreases from 275 to 50 kWh/kg_(H₂) for a mass flow rate increasing from 0.004 to 0.175 g s⁻¹, respectively.

For the highest total mass flow rate (0.175 g s⁻¹) studied, the H₂ mole fraction is minimum and P_{el} is maximum (0.05 and 155 W, respectively) corresponding to the lowest EC_{H_2} value (~45 kWh/kg_(H₂)). From these results, it appears that the best energy costs are achieved for the highest mass flow rate studied and are in quite good agreement with those reported in the literature: around 1 kWh/kg_(H₂) for plasma technology assisted by catalysis [32], from 1 to 139 kWh/kg_(H₂) for gliding arc technology [29,30,33], up to 30 kWh/kg_(H₂) for corona discharge technology [34], from 300 to 4000 kWh/kg_(H₂) for dielectric barrier discharge technology [35], and from 17 to 1000 kWh/kg_(H₂) for conventional technology (autothermal, O₂/air-fired or steam reformer) or electrolytic processes [36–39].

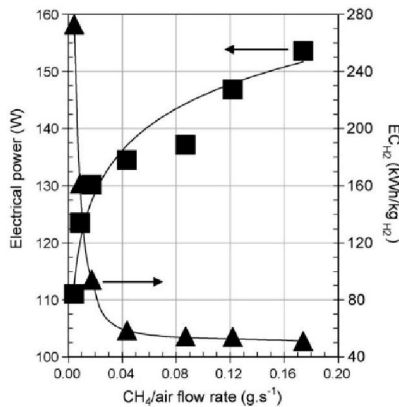


Fig. 6. P_{el} and EC_{H_2} vs. mass flow rate ([CH₄]₀ = 25%).

4. Simulation

4.1. Reactor model

Kinetic modeling is a useful tool to study gas phase processes and to gain insight into the chemical mechanisms inside an experimental bulk gas phase. Non-thermal plasma provides energy for active species generation: electrons, ions and free radicals which are involved in the chemical reactions induced. However, modeling with plasma mechanisms describing in detail both chemical kinetics and fluid dynamics is not easily available today. To simulate the experimental methane reforming process by NTP, numerical computations were performed with the following assumptions [15,24,40,41]:

- Thermal decomposition is assumed to be negligible at the inlet of the plasma reactor for initial experimental conditions (295–630 K).
- The discharge effect is considered as an additional energy source to the chemical processes inside the reactor.
- The methane reforming by NTP is described only by the radical behaviour and takes place mainly in the reactive volume ($V \approx 7.1 \text{ cm}^3$). Modeling is performed only with a kinetic scheme of the methane oxidation chemistry process in gas phase without the inclusion of specific plasma processes (post-discharge kinetics).
- Radical production is proportional to the related bulk gas composition.
- Radicals and reactants are well mixed and uniformly distributed (i.e. 0-D model) within the reactive volume which is assumed to be equivalent to a perfectly stirred reactor (PSR).

Chemical transformation computations, performed with the PSR code [42] from the CHEMKIN-II package [43] and methane reforming chemical kinetics by a non-thermal plasma, are conducted by using the Konnov methane oxidation mechanism [44,45]. Input parameters of the model are:

- constant flow rate (0.004 g s⁻¹) for [CH₄]₀ ranged from 18 to 40%,
- [CH₄]₀ = 25% at flow rate in the range 0.004–0.175 g/s,
- atmospheric pressure,
- gas temperature at the inlet of the plasma discharge as a function of mass flow rate (480–630 K, see Fig. 2),
- each experimental mole fraction is simulated by numerical fitting of an adjusted negative value of Q (heat inlet through reactor walls corresponds to $Q < 0$) taking into account discharge electrical power, mass flow rate and initial CH₄ concentration.

4.2. Energy balance: experimental and modeling

In the steady state case at constant temperature, the energy conservation equation for a PSR can be written:

$$Q = \dot{m} \cdot \sum_{k=1}^N Y_k^* \cdot (h_k^* - h_k) - V \cdot \sum_{k=1}^N h_k \cdot W_k \cdot \mu_k \quad (1)$$

The first and second terms of Eq. (1) represent the power exchange due to mass enthalpy variations and mass flow rate (Eq. (2)) and the power exchange due to chemical reactions (Eq. (3)), respectively.

$$P_{tr} = -\dot{m} \cdot \sum_{k=1}^N Y_k^* \cdot (h_k^* - h_k) \quad (2)$$

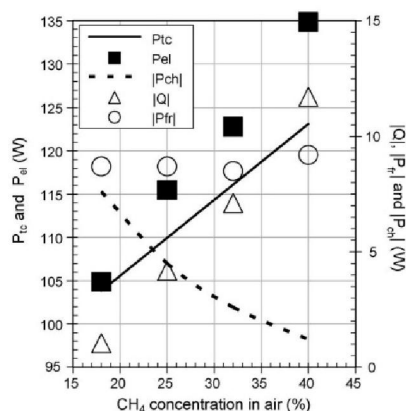


Fig. 7. P_{tc} , P_{el} , $|Q|$, $|P_{fr}|$, $|P_{ch}|$ values vs. CH_4 amount (mass flow rate = 0.004 g s^{-1}).

$$P_{ch} = -V \cdot \sum_{k=1}^N h_k \cdot W_k \cdot \mu_k \quad (3)$$

The energy balance is the sum of various contributions:

- electrical power corresponding to Joule heating of the plasma column (P_{el}),
- heat power losses or thermal conduction exchanges at high flow rates (P_{tc}),
- power exchange due to flow rate with enthalpy variations per unit of mass (P_{fr}),
- power exchange due to chemical reactions (P_{ch}).

By neglecting radiation losses in the case of electrical discharge, the energy balance can be written by the following expression:

$$P_{el} - P_{tc} - P_{fr} + P_{ch} = 0 \quad (4)$$

From Eqs. (1)–(4), Q can be written as follows:

$$Q = P_{tc} - P_{el} \quad (5)$$

5. Numerical results and discussion

5.1. CH_4 concentration effect on exhaust gas concentration

The calculated outlet species mole fractions obtained by using the above PSR model and the heat exchange power (Q) as fitting parameter are compared to experimental data. Taking into account the calculated species' concentrations and Q value, both P_{ch} and P_{fr} can also be calculated. Experimental (symbols) and numerical (line) species mole fractions are shown as a function of initial CH_4 concentration in air in Fig. 4. For $[CH_4]_0$ in the range 18–40%, good agreement (within 5–10%) is observed between the computed H_2 , CO , CO_2 and CH_4 mole fractions and experiments.

In Fig. 7, the computed values of $|Q|$, $|P_{ch}|$, $|P_{fr}|$ and P_{tc} and the experimental values of P_{el} are plotted as a function of CH_4 amount. When $[CH_4]_0$ increases from 18 to 40%, the values of heat exchanges $|Q|$ increase from 1 to 12 W. This increase in $|Q|$ value (linked to the initial increase in CH_4 amount) leads to an increase in power exchange values (P_{tc} from 105 to 125 W, or $|P_{fr}|$ from 8 to 9 W), $|P_{ch}|$ decreases from 8 to 1 W and P_{el} increases from 105 to 135 W. From Fig. 7, it can be seen that $|P_{ch}|$ represents only 1–8% of P_{el} . Thus,

only a small part of the electrical energy supplied is involved in partial oxidation of methane. So, when the CH_4 amount increases, a major part of the discharge energy, corresponding to P_{el} , is lost by heat transfer and thermal conduction exchanges, P_{tc} and $|P_{fr}|$, respectively. These results show that the highest power efficiency to convert methane (higher $|P_{ch}|$ and lower P_{tc} or $|P_{fr}|$ values) into syngas is observed for low $[CH_4]_0$.

In the whole range of CH_4 amount, the assumptions chosen ($|Q|$ in the range 1–12 W and PSR configuration) to simulate CH_4 /air treatment by a non-thermal plasma are fully satisfactory. The CH_4 oxidation kinetic model of Konnov can describe H_2 , CO , CO_2 and CH_4 species mole fractions with a relatively good precision (within 5–10%). Thus, only a small part of the electrical energy supplied contributes to the chemical reaction and most of this electrical energy is involved in thermal losses.

5.2. Mass flow rate effect at outlet gas concentration

Comparison between experimental (symbols) and numerical (line) data as a function of CH_4 /air mass flow rate is shown in Fig. 5 at a given $[CH_4]_0$ (25%). Numerical mole fractions are in good agreement ($\pm 5\%$) with experimental data for a mass flow rate below 0.08 g s^{-1} and a relative difference in the range 5–20% is observed for a mass flow rate equal to or higher than 0.08 g s^{-1} .

The computed values of $|Q|$, $|P_{ch}|$, $|P_{fr}|$ and P_{tc} and the experimental values of P_{el} as a function of CH_4 /air mass flow rate are plotted in Fig. 8. A linear variation of P_{fr} (10–270 W) is observed in the full range of mass flow rate. Fig. 8 shows two domains for $|Q|$ variations: a first one with a constant variation of $|Q|$ (value around 10 W) and a second one with a linear increase in $|Q|$ from 10 to 130 W. These fitted values of $|Q|$ are linked to two experimental device domains of mass flow rate:

- up to 0.08 g s^{-1} , with significant thermal conduction effects or power losses (P_{tc}) ranging from 100 to 120 W, corresponding to a significant variation in $|P_{ch}|$ which increases from 5 to 100 W,
- beyond 0.08 g s^{-1} , with a better use of electrical power due to an effect on P_{tc} value decreasing from 120 to 20 W, corresponding to a slight variation in $|P_{ch}|$ which increases less significantly (from 100 to 120 W) than previously.

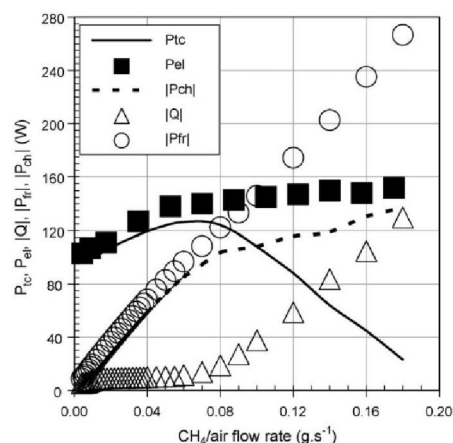


Fig. 8. P_{tc} , P_{el} , $|Q|$, $|P_{fr}|$, $|P_{ch}|$ values vs. CH_4 /air mass flow rate ($[CH_4]_0 = 25\%$).

For low mass flow rates, the mean plasma discharge power, P_{ei} , increases from 100 to 150 W. For a high flow rate, P_{ei} is of the same order of magnitude as the chemical power, and losses by thermal conduction are reduced in comparison with data obtained at low flow rates.

At a low mass flow rate, the assumptions chosen ($|Q|$ in the range 5–20 W and a perfectly stirred reactor configuration) to simulate CH₄/air treatment by NTP are fully satisfactory. Indeed, the agreement between experimental and numerical data is within 5–10%. As seen previously, only a small part of the electrical energy supplied is involved in chemical reaction (low $|P_{ch}|$ value) due to high heat transfer and thermal conduction exchanges, P_{tc} and $|P_{fl}|$, respectively. Conversely, for a high mass flow rate (with $|Q|$ in the range 20–130 W), the results are less satisfactory, though still acceptable (agreement within 5–20% between experimental and numerical results). This slight difference could be explained by a non-uniform species distribution within the reaction zone volume due to plasma instabilities and by a small CH₄ conversion rate due to a low residence time. The relative depletion of thermal losses in comparison with the electrical energy supplied to the plasma leads to a better energy efficiency of the device to reform the initial mixture (higher $|P_{ch}|$ value than previously).

6. Conclusion

Experimental investigations of a methane–air mixture injected at atmospheric pressure and ambient temperature in a laboratory-scale non-thermal plasma reactor, as well as the chemical analysis of the main gas products (H₂, CO, CO₂ and unburned CH₄) have been carried out. Maximum H₂ and CO mole fractions in exhaust gas are obtained at a high methane concentration in air (*i.e.* 40%) and low CH₄/air mixture flow rate (*i.e.* 0.004 g s⁻¹). The experimental mean power supplied to the electrical discharge is measured in the range 100–160 W as a function of mass flow rate and CH₄ amount in air. Furthermore, the energy cost can be computed from the mean electrical power and the hydrogen mass flow rate. The best energy cost of H₂ production (~ 45 kWh/kg(H₂)) is observed for the highest CH₄/air mixture mass flow rate.

A kinetic approach to CH₄ reforming by a non-thermal plasma has also been performed using Konnov's oxidation model, initially developed for combustion studies, with assumptions about initial conditions: well-stirred species, gas phase reaction (without specific plasma processes), 0-D model and plasma energy input. Numerical results obtained without any adjustments of the kinetic reactions fit the experimental data rather well, as in all cases, the agreement is within 5–10%. Simulation and experimental data show two main results:

- High CH₄ conversion and maximum H₂ production are obtained at low flow rate and high initial concentration of methane in air. In these cases, most of the electrical energy supplied to the plasma is lost by thermal effect and not involved in the chemical reaction, entailing a high energy cost to produce H₂.
- A low energy cost of H₂ production can be obtained at high flow rates and low initial concentration of methane in air, which decreases losses and enables a better use of electrical power by the chemical reactions.

This study has demonstrated that PSR is a powerful tool for the simulation of gas phase behaviour in methane reforming by a NTP reactor. However, further studies are needed in applying PSR in other experimental conditions, initial fuel or plasma reactors. The technical improvement of such a laboratory-scale reactor needs to be performed with a view to industrial applications: this can be

done by considering previous experimental results obtained with gliding discharges [14,15]. Further experiments (*e.g.* in situ spectroscopic diagnostics) can be performed with this NTP reactor to improve the chemical understanding of active species behaviour in the discharge.

References

- [1] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts, *Catal. Commun.* 3 (2002) 263–267.
- [2] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming, *Science* 303 (2004) 993–997.
- [3] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramirez de la Piscina, Ramirez de la Piscina, efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming, *J. Catal.* 209 (2002) 306–317.
- [4] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 65–74.
- [5] F.J. Marino, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde, Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts, *Int. J. Hyd. Energy* 23 (12) (1998) 1095–1101.
- [6] E.V. Garcia, M.A. Laborde, Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis, *Int. J. Hyd. Energy* 16 (3) (1991) 307–312.
- [7] O. Mutaf-Yardimci, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L.A. Kennedy, Employing plasma as catalyst in hydrogen production, *Int. J. Hyd. Energy* 23 (12) (1998) 1109–1111.
- [8] A. Huang, G. Xia, J. Wang, S.L. Suib, Y. Hayashi, H. Matsumoto, CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure ac discharge plasmas, *J. Catal.* 189 (2000) 349–359.
- [9] S. Futamura, H. Kabashima, G. Annadurai, Roles of CO₂ and H₂O as oxidants in the plasma reforming of aliphatic hydrocarbons, *Catal. Today* 115 (2006) 211–216.
- [10] H. Sekiguchi, Y. Mori, Steam plasma reforming using microwave discharge, *Thin Solid Films* 435 (1/2) (2003) 44–48.
- [11] T. Paulmier, L. Fulcheri, Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 59–71.
- [12] A. Czernichowski, GlidArc assisted preparation of the synthesis gas from natural and waste hydrocarbons gases, oil & gas science and technology, *Rev. IFP* 56 (2) (2001) 181–198.
- [13] M.G. Sobacchi, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L.A. Kennedy, S. Ahmed, T. Krause, Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels, *Int. J. Hyd. Energy* 27 (6) (2002) 635–642.
- [14] J.D. Rollier, J. Gonzalez-Aguilar, G. Pettipas, A. Darmon, L. Fulcheri, R. Metkemeijer, Experimental study on gasoline reforming assisted by nonthermal arc discharge, *Energy Fuels* 22 (2008) 556–560.
- [15] A. Indarto, J.W. Choi, H. Lee, H.K. Song, Kinetic modeling of plasma methane conversion using gliding arc, *J. Nat. Gas Chem.* 14 (2005) 13–21.
- [16] L.M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, B. Eliasson, Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas, *Energy Fuels* 12 (1998) 1191–1199.
- [17] H.D. Gesser, N.R. Hunter, D. Probawono, The CO₂ reforming of natural gas in a silent discharge reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.* 18 (2) (1998) 241–245.
- [18] K. Supat, A. Kruapong, S. Chavadej, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, Synthesis gas production from partial oxidation of methane with air in AC electric gas discharge, *Energy Fuels* 17 (2003) 474–481.
- [19] J.M. Cormier, I. Rusu, Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 2798–2803.
- [20] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J.E. Surma, J. Virden, Compact plasmatron-assisted hydrogen generation technology for vehicular applications, *Int. J. Hyd. Energy* 24 (1999) 341–350.
- [21] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood, Emissions reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters, *Int. J. Hyd. Energy* 26 (2001) 1115–1121.
- [22] G. Pettipas, J.D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies, *Int. J. Hyd. Energy* 32 (2007) 2848–2867.
- [23] O. Aubry, C. Met, A. Khacel, J.M. Cormier, On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 241–247.
- [24] M.S. Benilov, G.V. Naidis, Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels, *Int. J. Hyd. Energy* 31 (2006) 769–774.
- [25] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, Direct conversion of methane to acetylene or syngas at room temperature using non-equilibrium pulsed discharge, *Fuel* 82 (2003) 1377–1385.
- [26] Y.P. Zhang, Y. Li, Y. Wang, C.J. Liu, B. Eliasson, Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges, *Fuel Process. Technol.* 83 (2003) 101–109.
- [27] C.J. Liu, B. Xue, B. Eliasson, F. He, Y. Li, G.H. Xu, Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas, *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) 301–310.

- [28] I. Rusu, J.M. Cormier, On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 23–31.
- [29] E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier, Hydrogen enrichment of a methane–air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 13–18.
- [30] F. Ouni, Production d'hydrogène et valorisation des alcanes par plasma non thermique, PhD Thesis, Université d'Orléans, GREMI, 2006.
- [31] H. Nassar, S. Pellerin, K. Musiol, O. Martinie, N Pellerin and J-M Cormier, N^+_{2}/N_2 ratio and temperature measurements based on the first negative N^+_{2} and second positive N_2 overlapped molecular emission spectra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1904–1916.
- [32] Y. Chao, C.T. Huang, H.M. Lee, M.B. Chang, Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis, *Int. J. Hyd. Energy* 33 (2) (2008) 664–671.
- [33] D.H. Lee, K.T. Kim, M.S. Cha, Y.H. Song, Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane, in: *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, 2007, pp. 3343–3351.
- [34] G.B. Zhao, S. John, J.J. Zhang, L. Wang, S. Muknahallipatna, J.C. Hamann, J.F. Ackerman, M.D. Argyle, O.A. Plum, Methane conversion in pulsed corona discharge reactors, *Chem. Eng. J.* 125 (2006) 67–79.
- [35] B. Sarmiento, J.J. Brey, I.G. Viera, A.R. Gonzalez-Elipe, J. Cotrino, V.J. Rico, Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge, *J. Power Sources* 169 (2007) 140–143.
- [36] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases, *Int. J. Hyd. Energy* 33 (2008) 2023–2035.
- [37] C.E. Thomas, I.F. Kuhn Jr., B.D. James, F.D. Lomax Jr., G.N. Baum, Affordable hydrogen supply pathways for fuel cell vehicles, *Int. J. Hyd. Energy* 23 (6) (1998) 507–516.
- [38] C.E. Thomas, B.D. James, F.D. Lomax Jr., I.F. Kuhn Jr., Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline? *Int. J. Hyd. Energy* 25 (2000) 551–567.
- [39] M. Jasinski, M. Dors, J. Mizeraczyk, Production of hydrogen via methane reforming using atmospheric pressure microwave plasma, *J. Power Sources* 181 (2008) 41–45.
- [40] S.A. Nair, T. Nozaki, K. Okazaki, Methane oxidative conversion pathways in a dielectric barrier discharge reactor-investigation of gas phase mechanism, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 85–95.
- [41] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H.K. Song, Methane conversion using dielectric barrier discharge: comparison with thermal process and catalyst effects, *J. Nat. Gas Chem.* 15 (2006) 87–92.
- [42] P. Glarborg, R.J. Kee, J.F. Grcar, J.A. Miller, PSR: A FORTRAN program for modeling well-stirred reactors, Sandia Report SAND86-8209, 1986.
- [43] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, CHEMKIN-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Sandia Report SAND89-8009, 1989.
- [44] A.A. Konnov, Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion, Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000 (accessed August 2008).
- [45] A.A. Konnov, Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000) 317.

Plasma Chem Plasma Process (2009) 29:13–25
DOI 10.1007/s11090-008-9161-z

ORIGINAL PAPER

Improvement of the Diluted Propane Efficiency Treatment Using a Non-thermal Plasma

Olivier Aubry · Jean-Marie Cormier

Received: 25 August 2008 / Accepted: 27 November 2008 / Published online: 17 December 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract The decomposition of propane diluted in air has been investigated using a pulsed high-voltage dielectric barrier discharges reactor. Effects of the temperature (from 300 to 800 K) and humidity in air on propane conversion and on produced species are studied. CO and CO₂ are the two main carbon species produced but other carbon species can be also obtained as functions of electrical parameters or temperature. Total decomposition of inlet propane to CO₂ is possible when propane is diluted in wet air from 600 K. Thermal energy is an important parameter to limit the energy density injected in the plasma reactor and to reduce the total energetic cost keeping a high propane decomposition yield.

Keywords Non-thermal plasma · DBD · Volatile organic compounds · Propane · Heating

Introduction

Non-thermal plasma (NTP) discharges are studied for the removal of volatile organic compounds (VOCs) contained in air at low concentration level [1–3]. VOCs' are present in various places: synthetic materials, chemical industry, exhaust gas vehicles, house environment.... Most of these species are dangerous for human health and environment. Conversion rate of the VOCs' and the nature of the products must to be taken into account to estimate the efficiencies of the processes. VOCs' oxidation by NTP is an interesting technique to obtain good efficiencies, by considering conversion rates and produced species, with low energy costs in comparison to the traditional techniques (thermal or catalytic processes). Thus, many techniques have been developed to convert VOCs' using NTP: electron beam, dielectric barrier discharges (DBD) and corona discharges [4–8] or other techniques combined with NTP such as: catalytic and photocatalytic processes [9–17]. Nevertheless, despite well-established implementations in non-combined NTP techniques, these processes can be improved to promote VOCs' conversion and to reduce energetic

O. Aubry (✉) · J.-M. Cormier
GREMI, Polytech'Orléans, Université d'Orléans – CNRS (UMR6606), GDR no 2495, Orléans, France
e-mail: olivier.aubry@univ-orleans.fr

costs and by-products. In a previous study, effects of the propane decomposition in wet air at 300 K using a pulsed high voltage DBD reactor have been compared to results obtained in dry air condition [18].

This present paper shows effects of the humidity in air on propane conversion and outlet by-products using a DBD reactor heated at different initial temperature. We show that the propane conversion using a heated DBD reactor implies a decreasing of the total energy cost in comparison to a DBD treatment at ambient temperature. A supplementary thermal energy added to the plasma treatment can lead to a high decreasing of the energy density in plasma to convert efficiently propane. Moreover, a heating permits to modify produced species in comparison to room temperature experiments at a given energy density. Effects of electrical parameters and temperature on the propane conversion and produced species are also studied for a temperature range from 300 to 800 K. CO and CO₂ are the main carbon species produced. Oxygenated carbon species, C_xH_yO_z (formaldehyde, acetaldehyde, etc.), have been also detected but not quantified. Moreover, in this paper, effects of O-atom and oxygenated radicals on propane conversion and produced species are also discussed.

Experimental

The experimental plasma reactor used is a wire to cylinder DBD type [18–20]. Figure 1 shows a schematic representation of the experimental device. The dielectric wall is a quartz tube (thickness: 1 mm). Inner and outer electrodes are a 2 mm diameter wire and an aluminium foil, respectively. The active volume plasma is about 16 cm³. The DBD reactor is set in an oven which allows a heating up to 800 K, in this study.

The pulsed voltage generator is a self-made generator [20] which delivers high voltages (up to 30 kV) into 80 ns (FWHM) and short rise time (40 ns) from charging voltage, U_{ch} (up to 5 kV). Pulse repetition rates range, *f*, studied is between 15 and 200 Hz. Applied voltage and current measurements are displayed with an oscilloscope (Tektronix 6210A) through high voltage (Tektronix P6015A) and current (Tektronix TCP202) probes, respectively.

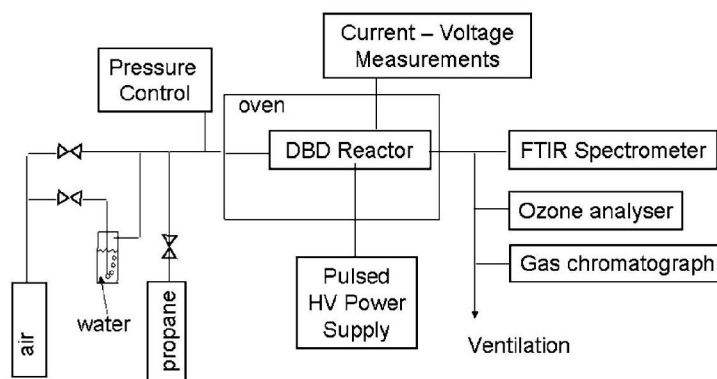


Fig. 1 Experimental apparatus

The inlet gas mixture is propane (1,100 ppm) diluted in dry air or in air saturated in water at 300 K (called wet air conditions in this paper), at atmospheric pressure. Air used in experiments is a synthetic air from N_2 (79%) and O_2 (21%) mixture. Gas mixture is injected through mass flow controllers with a total flow rate, Q , maintained at 1,000 sccm. Energy density, E_d , injected in the plasma reactor is expressed from: $E_d = (E_p \times f)/Q$, where E_p is the discharge pulse energy.

$E_p = (\frac{1}{2} C \times V^2)$ with C the capacitor values of the blumlein line high voltage generator, V the charging voltage of the capacitors.

A Fourier Transform Infra Red spectrometer (FTIR, Nicolet Magna IR 550 Series II), an ozone analyser (BMT 963) and a micro-Gas Chromatograph (Varian CP2002) have been used to detect and measure the outlet gas from the plasma reactor. The quantified species are C_3H_8 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 and O_3 .

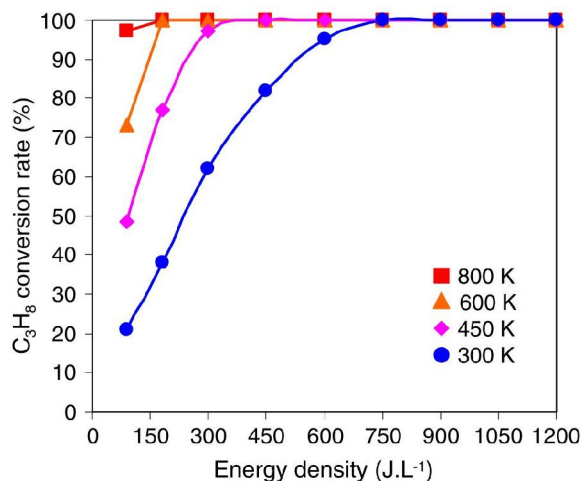
Results

Propane Consumption

Figure 2 displays propane conversion rate as a function of the energy density (E_d) for different initial temperature (between 300 and 800 K) and dilution air conditions (propane in dry or in wet air). Neither propane conversion nor chemical reactions are observed without plasma even for a temperature equals to 800 K. Thus, this key result shows the essential effect of the plasma to initiate the propane decomposition.

An E_d increasing from 90 to $1,200 \text{ J L}^{-1}$ leads to a rise of the propane conversion rate in all the temperature range studied. Water vapour in air has not effect on the propane conversion rate. Moreover, for a given E_d value, initial temperature is an important parameter which influences the propane consumption efficiency. Indeed, a propane conversion rate close to 100% is achieved with E_d decreasing from 750 to 90 J L^{-1} and temperature increasing from 300 to 800 K, respectively.

Fig. 2 Propane conversion rate as a function of E_d in dry air conditions



Produced Carbon Species

Propane conversion leads to the production of two main carbon species: CO and CO₂. Figure 3 show CO concentration, [CO], versus the energy density in both air conditions. CO concentration levels depend on several parameters: Ed, temperature and adding water in air.

At 300 K, in both air conditions, when Ed increases from 90 to 1,200 J L⁻¹, CO concentration increases from about 0 to 1,800 ppm in dry air condition and from 0 to 1,400 ppm in wet air condition, respectively. These results show that CO concentrations in wet air conditions are lower than those obtained in dry air conditions.

For $T > 300$ K, an increase of Ed leads to a rise of CO concentration up to a maximum, [CO]_{max}, then [CO] decreases. The [CO]_{max} value is strongly dependent on Ed which is linked to the temperature (e.g. 450 J L⁻¹ at 450 K, 300 J L⁻¹ at 600 K and 150 J L⁻¹ at 800 K). Adding water to the inlet propane-air mixture has not significant effect on the Ed value corresponding to [CO]_{max}.

On the other hand, the decrease of CO above the Ed value corresponding to [CO]_{max} is dependent on the temperature and dilution air conditions. Indeed, when Ed increases, [CO] decreases more quickly when propane is diluted in wet air than in dry air conditions. For example, at 800 K and Ed > 750 J L⁻¹, [CO] is close to zero (60 ppm) in wet air condition against 550 ppm in dry air. Moreover, at 800 K, CO is fully disappeared for Ed higher than 900 J L⁻¹ in wet air conditions whereas [CO] is yet higher than 200 ppm in dry air for an Ed = 1,200 J L⁻¹.

Outlet CO₂ concentration, [CO₂], as a function of Ed in both dilution air conditions and temperatures are displayed in Fig. 4.

An increase of Ed leads to a rise of CO₂ concentration whatever temperature and propane dilution conditions. At a given Ed, an increase of CO₂ is obtained when temperature rises: e.g. at Ed = 600 J L⁻¹ in dry air, [CO₂] varies from 900 to 2,900 ppm when temperature increases from 300 to 800 K, respectively.

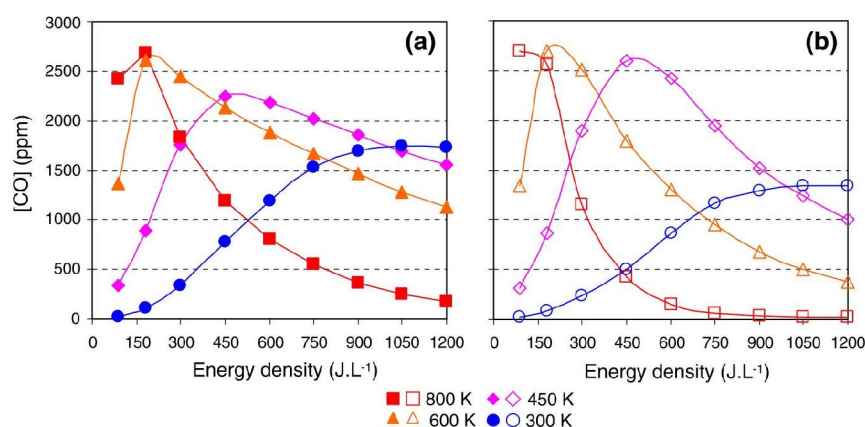
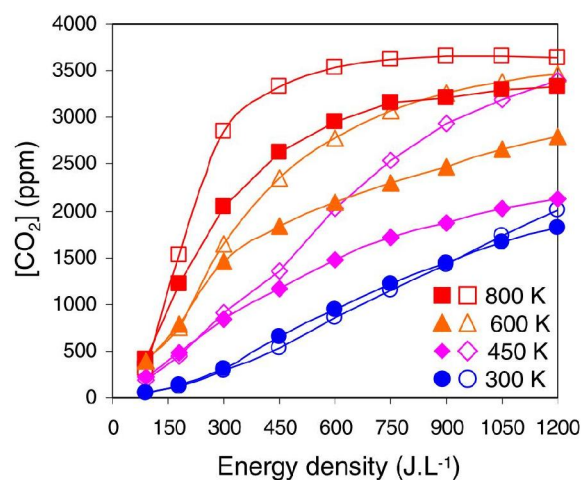


Fig. 3 CO concentration as a function of Ed when **propane** is diluted in dry air and **b** propane is diluted in wet air

Fig. 4 CO₂ concentrations as a function of the energy density (*open symbols* wet air conditions and *full symbols* dry air conditions)



Effects of adding water vapour in propane-air mixture on [CO₂] strongly depend on T :

- At 300 K, no water effect is observed on [CO₂] in comparison to dry air conditions.
- For $T > 300$ K, adding water in air leads to a rise of [CO₂] at a given Ed higher than 450 J L⁻¹ at 450 K; 300 J L⁻¹ at 600 K and 150 J L⁻¹ at 800 K.

The inlet carbon contained in C₃H₈ is totally oxidized in CO₂ at 800 K in both air conditions. Thus, the CO₂ concentration is equal to the total inlet carbon: [CO₂] = 3 · [C₃H₈]_i. When propane is diluted in wet air, total oxidation is only observed at 450 K and 600 K for Ed values higher than 900 and 750 J L⁻¹, respectively. In the case of a partial oxidation, [CO₂] < 3 · [C₃H₈]_i, other carbon species are also produced. Thus, C₂H₄ and CH₄, produced directly from the propane decomposition, can be only quantified if $T > 600$ K. Maximum concentrations of CH₄ and C₂H₄ are about 36 ppm and 141 ppm, respectively (at 800 K and Ed = 90 J L⁻¹). In wet air conditions, CH₄ and C₂H₄ concentrations are equal to 37 and 35 ppm, respectively, in the same T and Ed conditions. For Ed > 90 J L⁻¹ in both air conditions, C₂H₄ and CH₄ become undetectable whatever the temperature.

C₂H₄ and CH₄ are not the main by-products species containing carbon atoms, oxygenated carbon species such as formaldehyde or acetaldehyde are also observed in FTIR spectra (Fig. 5). FTIR spectra show that temperature has a strong effect on by-products natures and amounts.

Discussion

Energy Cost

To evaluate the plasma process efficiency, the energy cost must be taken into account. The total energetic cost, tEd , of the propane conversion process is expressed using the following expression: $tEd = E_{th} + Ed$ with Ed, the electrical energy density defined in the experimental section and E_{th} , the thermal energy supplied when the temperature is higher than 300 K.

Fig. 5 FTIR spectra (propane diluted in dry air, $E_d = 150 \text{ J L}^{-1}$)

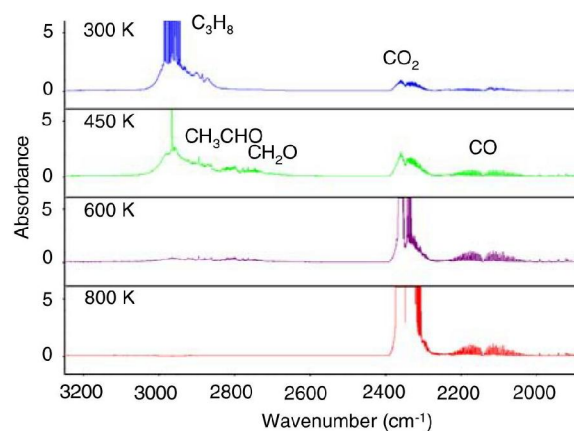
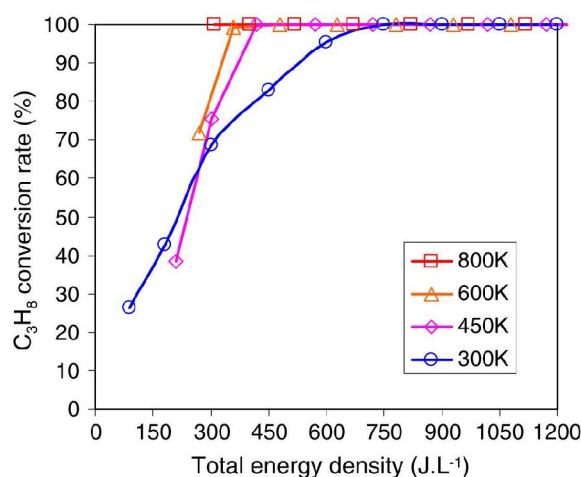


Fig. 6 Propane conversion rate as a function of tE_d in wet air conditions



E_{th} corresponding to the heating of the DBD reactor is calculated from the total flow rate and the inlet gas mixture heat capacity, C_p . Thus, calculated E_{th} are equal to 120, 180 and 220 J L^{-1} at 450, 600 and 800 K, respectively.

Figure 6 shows propane conversion rates as a function of tE_d in wet air conditions.

From an energy point of view, a high propane conversion rate obtained with a moderate heating (i.e. 600 K) and a low E_d is more interesting than a propane treatment at 300 K with a high E_d . Indeed, for total propane consumption, an increase of the temperature from 300 to 600 K leads to a high decrease of the total energetic cost from 750 to 350 J L^{-1} , respectively.

Taking into account both DBD electrical power and additional heating power, the total power corresponding to a 100% propane conversion is determined from experiments (Fig. 7).

Total power to convert efficiently propane is highly depending on the temperature: from 12.6 to 5.2 W at 300 and 800 K, respectively. At 300 K, no additional heating is used, so heating power is equals to zero. In order to obtain a propane conversion close to 100%, we

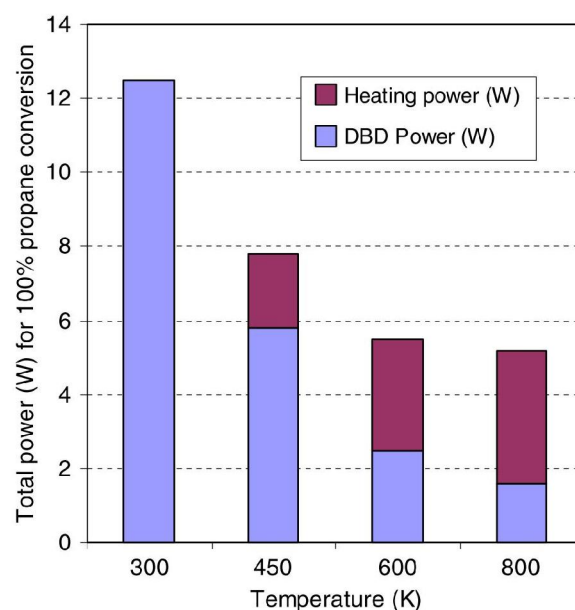


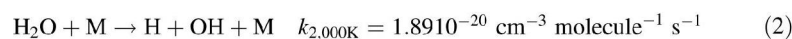
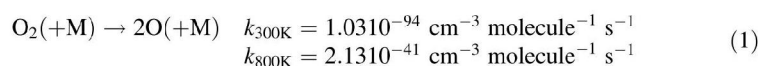
Fig. 7 Power balance as a function of the temperature to convert 100% propane

show that the main consumed power is the heating power when the temperature is higher than 600 K.

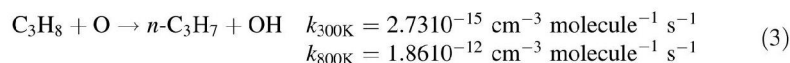
This underlines the plasma effect on the active species production and that the heating can strongly influence chemistry ways.

Propane Consumption

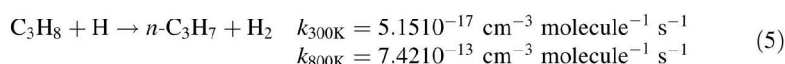
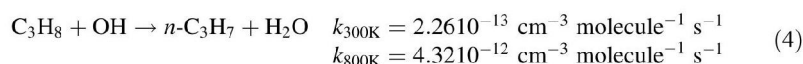
Propane consumption can be described by reactions between propane and active species (such as O, OH or H) produced from decomposition of H₂O and O₂ by electron impact in plasma discharge. In thermal processes, rate constants of O₂ decomposition are lower than 10⁻⁴⁰ cm⁻³ molecule⁻¹ s⁻¹ even at 800 K (Eq. 1) [21]. H₂O decomposition requires high temperatures to be initiated but its rate constant is weak even at 2,000 K (Eq. 2) [22]. No data on H₂O dissociation rate constant is described in the literature below 2,000 K.



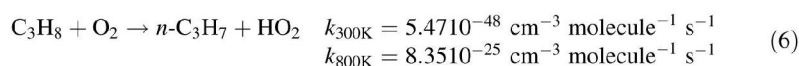
Once active species are produced, they can react with propane to produce *n*-C₃H₇ (Eq. 3) [23]. In dry air conditions, propane consumption is possible only by O-atom. A temperature increasing leads to a rise of the rate constant and consequently to an increase of the propane consumption which corresponds to experimental results presented in paragraph 3.



On the other hand, when inlet propane is diluted in wet air some supplementary reactions between C_3H_8 and OH or H (Eqs. 4, 5) [23, 24] can explain C_3H_8 consumption. Constant rates of reactions implying OH or H and C_3H_8 are highly dependent on the temperature.



Rate constants of propane and O_2 reaction (Eq. 6) [23] are lower ($<8.35 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) than constant rates for O, OH and H reactions (Eqs. 3–5) in the temperature range from 300 to 800 K.



Thus, a high efficiency of the propane conversion can be obtained with reactions between C_3H_8 and O, OH or H compared to the reaction between C_3H_8 and O_2 .

Produced Species

CO and CO_2 yields, Y_{CO} and Y_{CO_2} respectively are expressed by:

$$Y_{\text{CO}_2} = 100[\text{CO}_2] / (3([\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{consumed}}))$$

$$Y_{\text{CO}} = 100[\text{CO}] / (3([\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{consumed}}))$$

where $[\text{CO}]$ and $[\text{CO}_2]$ are the outlet concentrations of CO and CO_2 , respectively. $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{consumed}}$ is the consumed propane concentration; $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{consumed}} = [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{inlet}} -$

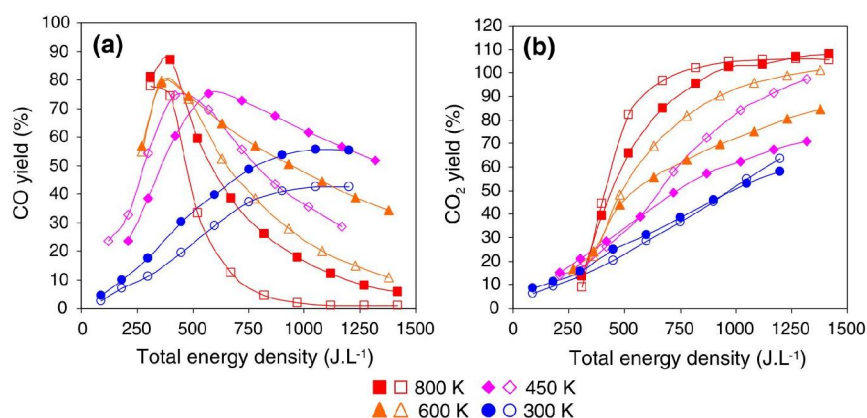


Fig. 8 CO and CO_2 yields as functions of the total Energy density (*open symbols* wet air conditions and *full symbols* dry air conditions)

$[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{non-consumed}}$, Y_{CO} and Y_{CO_2} as functions of $t\text{Ed}$ are displayed in Fig. 8a, b, respectively.

At 300 K, in both air conditions, Y_{CO} increases when $t\text{Ed}$ rises. However, Y_{CO} values in wet air are lower than in dry air ones whatever $t\text{Ed}$. For example, at $t\text{Ed} = 1,200 \text{ J L}^{-1}$, $Y_{\text{CO}} = 42$ versus 55% in wet and dry air, respectively. In these latter energy cost and dilution air conditions, CO is the main produced carbon species. For $T \geq 450 \text{ K}$, CO yield strongly depends on $t\text{Ed}$: when $t\text{Ed}$ is increasing, Y_{CO} increases up to a maximum value (upper than 80%), which is dependent on the temperature, then Y_{CO} decreases. The maximum Y_{CO} value is achieved more quickly when T increases: 570 J L^{-1} at 450 K, 400 J L^{-1} at 600 K.

Adding water in inlet gas mixture has an effect above the maximum Y_{CO} value: Y_{CO} depletion is faster in wet air conditions than in dry air conditions.

For high $t\text{Ed}$ values, there is a decrease of the converted carbon into CO. Y_{CO} can be close to zero for the higher temperature. This shows that CO is not the final carbon species produced even if 80% of the inlet carbon can be converted in CO at low $t\text{Ed}$ values. Then, inlet carbon contained in propane is converted in another species containing C-atom such as CO_2 . For Y_{CO_2} higher than 50%, the main produced carbon species from propane conversion is CO_2 and when Y_{CO_2} is equal to 100%, the total propane oxidation into CO_2 occurs in the DBD reactor.

At 300 K, Y_{CO_2} and Y_{CO} profiles are similar: Y_{CO_2} increases from 10 to 60% when $t\text{Ed}$ increases from 50 to $1,200 \text{ J L}^{-1}$, respectively. However, CO_2 yields are unaffected by adding water in the inlet propane-air mixture. In both air conditions, inlet carbon can be efficiently converted in CO_2 : $Y_{\text{CO}_2} > 50\%$ for $t\text{Ed}$ upper than 700 J L^{-1} at 450 K; 500 J L^{-1} at 600 K and 250 J L^{-1} at 800 K.

$Y_{\text{CO}_2} = 100\%$ can be reached in wet air conditions for $t\text{Ed}$ values depending on temperature: $1,200 \text{ J L}^{-1}$ at 450 and 600 K and from 750 J L^{-1} at 800 from 450 K. Conversely, in dry air condition, total oxidation is only obtained at 800 K with $t\text{Ed}$ higher than 750 J L^{-1} . Temperature is a key parameter in both studied propane-air mixtures: when T increases from 300 to 800 K, CO_2 yields strongly rise from 46 to 97%, respectively.

Carbon Balance

Total carbon by-products (mainly $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) concentration can be estimated from measured outlet carbon species concentrations (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 and non-consumed propane). Indeed, carbon species are missing in the carbon balance if the measured carbon, MC, is lower than the inlet carbon. MC is expressed in the following equation:

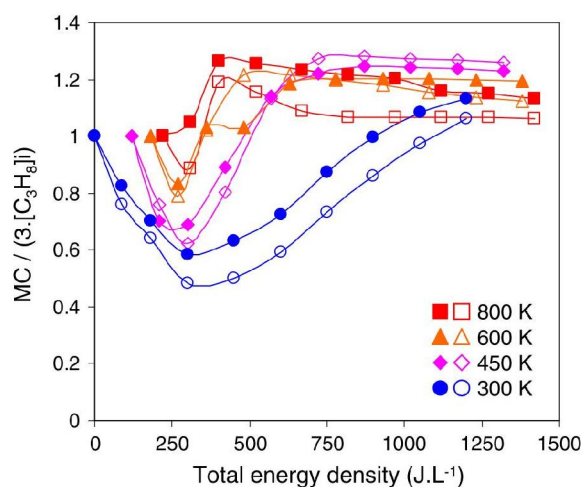
$$\text{MC} = 3[\text{C}_3\text{H}_8] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_4].$$

Figure 9 displays MC/inlet carbon ratio, $R = \text{MC}/(3 \cdot [\text{C}_3\text{H}_8]_i)$, as functions of $t\text{Ed}$ and the temperature in both air conditions.

In both air conditions, between 300 and 600 K, when $t\text{Ed}$ increases, R decreases down to a minimum level then increases up to $R \approx 1$ (corresponding to $\text{MC} \approx 3 \cdot [\text{C}_3\text{H}_8]_i$). The lowest R value corresponds to the maximum missing carbon amount in the carbon balance. This lowest R is due to the highest production of $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Above the minimum $\text{MC}/(3 \cdot [\text{C}_3\text{H}_8]_i)$ ratio, carbon by-products are consumed or less produced corresponding to R increasing up to about 1.

At 300 K, by-products are promoted when propane is diluted in wet air. In this case, R is lower than in dry air conditions. In wet air, $t\text{Ed}$ needs to be moved towards higher values to

Fig. 9 Measured carbon/inlet carbon ratio as functions of the tEd (open symbols wet air conditions and full symbols dry air conditions)



convert propane in only CO and CO₂. For $T \geq 450$ K, adding water to the inlet gas mixture has almost no effect on the MC/inlet carbon ratio value; same by-products amounts are observed in both air conditions.

Moreover, the tEd range with MC/inlet carbon ratio is lower than one highly depends on the temperature: $R < 1$ from 0 up to 1,200 J L⁻¹ at 300 K, up to 600 J L⁻¹ at 450 K and up to 300 J L⁻¹ at 600 K or 800 K. So, by-products amounts can be easily controlled by avoiding a high energetic cost when the temperature.

Active Species Discussion

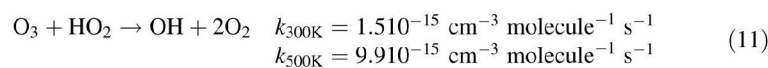
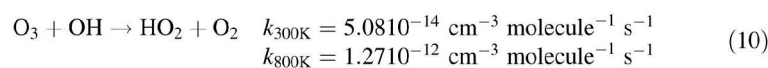
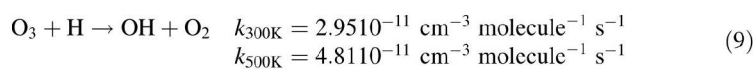
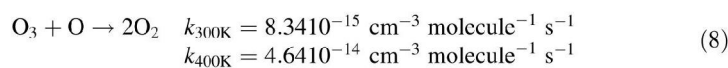
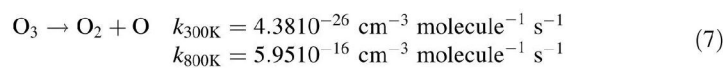
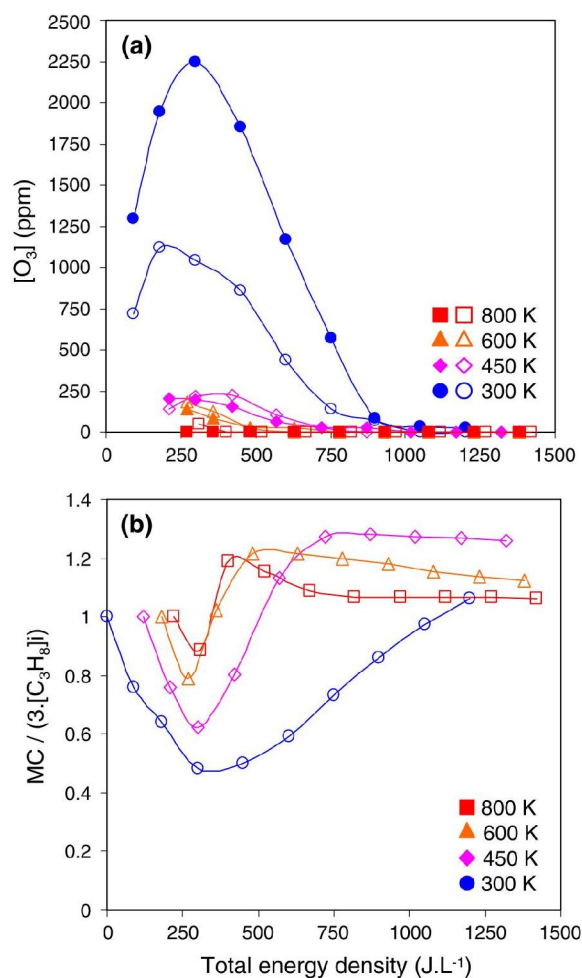
The MC/inlet carbon ratio variation as a function of tEd seems to be linked to the ozone concentration profile as shown in Fig. 10.

On the whole tEd range, [O₃] is maximum when R is minimum and when [O₃] decreases, R increases. At a given temperature, MC/inlet carbon ratio and O₃ concentration have opposite behaviours when tEd increases.

At 300 K in wet air condition, carbon balance (with mainly CO and CO₂) is obtained with a higher value than 90% if $tEd > 900$ J L⁻¹. This case corresponds to a total ozone disappearance. At higher temperature, we observe that O₃ completely disappears (consumed or not produced) whatever tEd values. In both air conditions, at 300 K, O₃ concentration decreases for tEd higher than 300 J L⁻¹. This depletion could be explained by an increase of the temperature inside the reactor due to high Ed values delivered by discharge electrodes.

Initial active species (such as O, H and OH) are produced in the bulk plasma from O₂ and H₂O decomposition. Then, these active species can react with O₃ (Eqs. 7–11) [25–28]. Ozone consumption becomes more efficient when the temperature increases: rate constants are increasing when O₃ is decomposed or reacts with O-atom, H, OH or HO₂ (Eqs. 7–11). Effects of the temperature on ozone consumption rate constants are in agreement with experimental O₃ concentrations. Unfortunately, some data on rate constants are missing in the literature at 800 K (Eq. 11).

Fig. 10 **a** O₃ Concentrations and **b** Measured carbon/inlet carbon ratio as functions of *tEd* (*open symbols* wet air conditions and *full symbols* dry air conditions)



In wet air conditions, OH and H can be more easily produced from H₂O decomposition. Reactivity of these species with O₃ explain the strongest experimental O₃ concentration decreasing compared to dry air conditions (Eqs. 9–11). Thus, O₃ consumption seems to be linked to the radical (H, OH and HO₂) concentrations.

From the previous simplified O₃ consumption mechanism (Eqs. 7–11), we observe that active species (OH, HO₂) can be produced when O₃ is consumed. Moreover, when [O₃] decreases, more O-atoms are available in the bulk plasma because O-atoms are less consumed to produce O₃ or O-atoms concentration increases from O₃ conversion (Eq. 7). The increase of the active species amount can explain the decrease of the carbon by-products production which corresponds to a rise of the MC/inlet carbon ratio. Indeed, if we consider HCHO, as a representative oxygenated carbon by-product molecule, CO and CO₂ can be produced from reactions between HCHO and active species. A simplified mechanism is presented from Eqs. 12–17 [22, 29].



when HCHO and other C_xH_yO_z species are entirely converted in CO and CO₂, the MC/inlet carbon ratio is equal to 1.

Conclusion

In this study, treatments of low propane concentrations (1,100 ppm) in wet or dry air by a non thermal plasma reactor as function of the temperature are performed. We show that a moderate heating (up to about 600 K) is very interesting to achieve a low energetic cost with a high propane conversion rate (about 100%) and to control outlet gas concentration. Main produced species containing carbon are CO and CO₂ with concentrations easily controlled by varying parameters as inlet gas mixture composition, temperatures and energy density. Moreover, by-products amounts are as functions of the energy density injected in the plasma and the temperature.

Other main remarks concluding can be deduced from this study:

- No conversion without plasma is observed even at 800 K. Electrons are the reaction initiators to produce first active species in the DBD streamers: O, OH, O₃ from O₂ and H₂O decomposition.
- In wet air condition, ozone and by-products consumption increases to reach a total oxidation of the inlet carbon injected which is converted in CO₂.
- A heating leads to a change of produced species at a specific energetic cost. A high decrease of the C_xH_yO_z species produced is observed when the temperature increases from 300 to 800 K.

References

1. Oda T, Kumada A, Tanaka K, Takahashi T, Masuda S (1995) *J Electrostat* 35:93
2. Penetrante BM, Bardsley JN, Hsiao MC (1997) *Jpn J Appl Phys* 36:5007
3. Yamamoto T (1997) *J Electrostat* 42:227
4. Hill SL, Kim HH, Futamura S, Whitehead JC (2007) In: *Proceedings 28th international conference on phenomena in ionized gases (28th ICPIG) Prague (Czech Republic) 1308 contributed papers on CD Rom*
5. Blin-Simiand N, Jorand J, Belhadj-Miled Z, Pasquiers S, Postel C (2006) In: *Proceedings of 5th international symposium on non-thermal plasma technology for pollution control and sustainable development (ISNTPT-5) Olcron Island (France). Contributed papers on CD Rom*
6. Magureanu M, Mandache NB, Parvuslescu VI (2007) *Plasma Chem Plasma Process* 27:679
7. Jarrige J, Vervisch P (2006) *J Appl Phys* 99:113303
8. McAdams R (2001) *J Phys D Appl Phys* 34:2810
9. Kim HH, Ogata A, Futamura S (2007) In: *Proceedings 28th international conference on phenomena in ionized gases (28th ICPIG) Prague (Czech Republic) 1312, contributed papers on CD Rom*
10. Francke KP, Miessner H, Rudolph R (2000) *Catal Today* 59:411
11. Subrahmanyam Ch, Renken A, Kiwi-Minsker L (2007) *Chem Eng J* 134:78
12. Van Durme J, Dewulf J, Sysmans W, Leys C, Van Langenhove H (2007) *Appl Catal B-Environ* 74:161
13. Roland U, Holzer F, Kopinke FD (2002) *Catal Today* 73:315
14. Kang H, Choi B, Son G, Foster DE (2006) *JMSE Int J Ser B* 49(2):419
15. Guitella O, Thevenet F, Puzenat E, Guillard C, Rousseau A (2008) *Appl Catal B-Environ* 80:296
16. Huang HB, Ye DQ, Fu ML, Feng FD (2007) *Plasma Chem Plasma Process* 27:577
17. Hao XL, Zhou MH, Zhang Y, Lei LC (2006) *Plasma Chem Plasma Process* 26:455
18. Aubry O, Khacef A, Cormier JM (2006) In: *Proceedings of 10th international symposium on high pressure, low temperature plasma chemistry, HAKONE X, Saga (Japan) 7P-07, contributed papers*
19. Motret O, Aubry O, Thuillier C, Lascaud M, Met C, Cormier JM (2005) In: *Proceedings of 17th international symposium plasma chemistry, Toronto (Canada) 578, contributed papers on CD Rom*
20. Khacef A, Cormier JM, Pouvesle JM (2002) *J Phys D Appl Phys* 35:1491
21. Tsang W, Hampson RF (1986) *J Phys Chem Ref Data* 15:1087
22. Baulch DL, Cobos CJ, Cox RA, Esser C, Frank P, Th Just, Kerr JA, Pilling MJ, Troe J, Walker RW, Warnatz J (1992) *J Phys Chem Ref Data* 21:411
23. Tsang W (1988) *J Phys Chem Ref Data* 17:887
24. Atkinson R (1986) *Int J Chem Kinet* 18(5):555
25. Heirmel JM, Coffee TP (1979) *Combust Flame* 35:117
26. Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson RF, Hynes RG, Jenkin ME, Rossi MJ, Troe J (2004) *Atmos Chem Phys* 4:1461
27. Yu HG, Varandas AJC (1997) *J Chem Soc Faraday Trans* 93:2651
28. Ju LP, Han KL, Varandas AJC (2007) *Int J Chem Kinet* 39:148
29. Vasudevan V, Davidson DF, Hanson RK (2005) *Inter J Chem Kinet* 37:98

Origin of microplasma instabilities during DC operation of silicon based microhollow cathode devices

Valentin Felix¹, Philippe Lefaucheur¹, Olivier Aubry¹, Judith Golda²,
Volker Schulz-von der Gathen², Lawrence J Overzet³ and Rémi Dussart¹

¹ GREMI, Université d'Orléans, Orléans, 45067, France

² Experimental Physics II, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 44780, Germany

³ PSAL, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080-3021, USA

E-mail: remi.dussart@univ-orleans.fr

Received 23 October 2015, revised 4 January 2016

Accepted for publication 2 February 2016

Published 4 March 2016



CrossMark

Abstract

The failure mechanisms of micro hollow cathode discharges (MHCD) in silicon have been investigated using their I-V characteristics, high speed photography and scanning electron microscopy. Experiments were carried out in helium. We observed I-V instabilities in the form of rapid voltage decreases associated with current spikes. The current spikes can reach values more than 100 times greater than the average MHCD current. (The peaks can be more than 1 Ampere for a few 10's of nanoseconds.) These current spikes are correlated in time with 3–10 μm diameter optical flashes that occur inside the cavities. The SEM characterizations indicated that blister-like structures form on the Si surface during plasma operation. Thin Si layers detach from the surface in localized regions. We theorize that shallow helium implantation occurs and forms the 'blisters' whenever the Si is biased as the cathode. These blisters 'explode' when the helium pressure inside them becomes too large leading to the transient micro-arcs seen in both the optical emission and the I-V characteristics. We noted that blisters were never found on the metal counter electrode, even when it was biased as the cathode (and the Si as the anode). This observation led to a few suggestions for delaying the failure of Si MHCDs. One may coat the Si cathode (cavities) with blister resistant material; design the MHCD array to operate with the Si as the anode rather than as the cathode; or use a gas additive to prevent surface damage. Regarding the latter, tests using SF_6 as the gas additive successfully prevented blister formation through rapid etching. The result was an enhanced MHCD lifetime.

Keywords: MHCD, microplasma, microdischarge, silicon, instability, implantation

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Microdischarges are spatially confined plasmas having at least one of their dimensions smaller than one millimeter. They have attracted interest over the last two decades since they allow the making of non-thermal, atmospheric pressure plasmas. Microdischarges can be operated using power from a wide range of electrical sources including: microwave [1, 2], radio-frequency [3], AC in the kilohertz range [4, 5], pulsed DC [6]

and continuous DC [7, 8] power supplies. When operating in the DC regime, these high pressure plasma sources can have a large electron density and produce an intense optical emission [9, 10]. They are of interest for chemistry based applications such as gas abatement [11], biomedicine [12, 13] and various portable devices [4].

Silicon based devices have been studied by several teams [14, 15]. They are typically produced in a clean room facility using classical semiconductor processes (deposition,

photolithography, wet and dry etching, etc) which means that they can be integrated into microsystems such as lab-on-chip [16].

While DC microdischarge sources in silicon could enable a large panel of applications, many issues have to be solved before their implementation as devices. As reported by Kulsreshath *et al* [8], it is possible to ignite He plasmas in arrays of at least 1024 silicon microcavities using DC power; but the life time of such devices is quite limited (ranging from a few minutes to a few hours depending on the operation conditions). Regarding this matter, some bursts of micro-second current spikes of the order of tens of milliamperes were observed. The formation of micro-arcs was assumed to cause damage to the silicon surface by causing the localized removal of Si. That silicon then redeposits elsewhere in the cavities and eventually forms a conductive layer between the two electrodes of the microdevice, leading to its failure. This behavior was also observed by Lindner *et al* [17]. The lifetime of DC microhollowcathode devices in silicon depends on several parameters such as the injected current, the geometry and the gas. A brief study of the lifetime versus power and gas flow is available in [17] where the authors studied microtrench silicon devices for gas reforming.

Although these studies gave an explanation of how the microdevices failed, they did not address the question: What causes these micro-arcs to form in the first place?

There are two known instabilities which might cause micro-arcs in atmospheric pressure microplasmas: The 'self pulsing regime' [18] and the ionization overheating instability (IOI) [19]. We first suspected that the current spikes observed during silicon microdevice operation were related to the IOI since it is an arc-like phenomenon enhanced by capacitance in the electrical circuit and we had yet to address the shunt capacitance for our Si Micro-Hollow Cathode Discharges (MHCDs).

In this paper, we present the results of our investigations concerning the mechanisms that trigger the current spikes that lead to the rapid failure of silicon MHCDs. Here we focused on the early stages of the electrode degradation since the late stages have already been discussed in [8]. The appearance of the instabilities during the operation of silicon MHCDs in helium was studied using electrical characterization tools and a high speed video camera. The electrical and optical measurements were synchronized in order to highlight the link(s) between them. Devices having different electrical capacitance were tested and compared. Furthermore, the microcathode surface state was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) before and after plasma operation. Finally, some solutions to avoid instabilities are proposed.

2. Experimental setup

The microplasma devices for this study were composed of a sandwich of Si/SiO₂/Ni (figure 1). The fabrication process flow for these devices is detailed in [8]. For the samples in this study, it was similar except that the SiO₂ was grown by thermal oxidation instead of using a PECVD process. We summarize

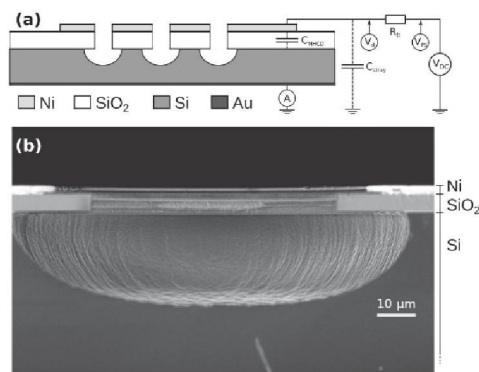


Figure 1. (a) Side view schematic (with the electrical setup) and (b) SEM picture of MHCD before plasma operation.

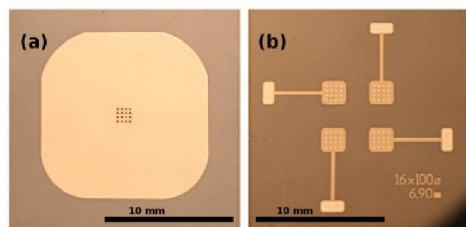


Figure 2. Top view photographs of typical microcreators. (a) and (b) are the devices 1 and 2 in table 1 respectively.

here the main fabrication steps. The 6 μm thick thermal oxide was grown on an N-type silicon wafer with a resistivity of 3–5 Ω cm⁻¹ (phosphorus doped silicon, 10¹⁵ cm⁻³). It was then covered by a 3 μm thick nickel layer, patterned to the shapes of the top electrodes using UV photolithography and an electro-deposition process. Some gold was deposited on the wafer back side to ensure a good ohmic contact to the silicon. The SiO₂ was then etched in order to allow for direct current (DC) operation of the microdischarges. Finally, cavities were plasma etched into the silicon of some of the MHCDs. For this study, the silicon microcavities were either isotropically etched using SF₆ or not etched at all.

A side view schematic of the microdevice with isotropically etched cavities is shown in figure 1(a). Figure 1(b) is an SEM image of an isotropically etched microcavity. In this case, the undercut (the etch under the SiO₂) is 15 μm. Adding the thickness of the oxide (6 μm) to the undercut depth gives a minimum distance between the nickel top electrode and the silicon cathode surface of roughly 21 μm.

Different designs for the nickel electrode were investigated and are shown in the images of figure 2. The main characteristics are given for each sample in table 1. Some devices had an array of cavities while others had a single cavity. Some had a large area of nickel as shown in figure 2(a) with a corresponding device capacitance around 1 nF while others had a significantly smaller nickel area with a much smaller device

Table 1. Sum up of the details of the used microreactors.

Sample	Diameter (μm)	Ni area (mm^2)	Capacitance	Si etch depth (μm)	Number of cavities
1	150	200	1 nF	30	16
2	100	6.9	35 pF	30	16
3	150	2.4	12 pF	0	1
4	150	200	1 nF	0	1

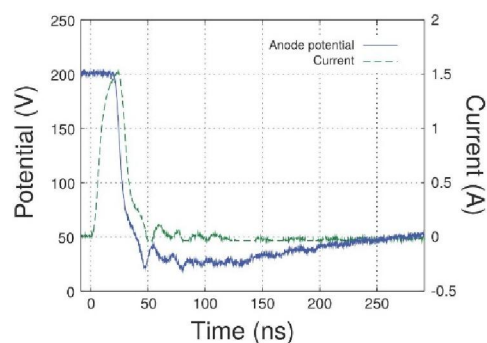


Figure 3. Recording of the discharge current and the electrode potential during an instability obtained in 350 mBar of He with an input DC current of 2 mA on a 100 μm diameter cavities array.

capacitance as in figure 2(b). The design shown in figure 2(b) contains four identical microdevices which can be tested individually. Each has 16 microcavities with a diameter of 100 μm . A narrow line of nickel connects the electrode to a contact pad in order to simplify the connection, minimize the device capacitance and avoid possible disturbances from the electrical connections. In order to be tested, the microdischarge device is placed inside a vacuum chamber on a dedicated sample holder. Note that the sample holder is made of insulating material and cannot act as a heat sink for the sample. The sample temperature was not controlled.

Before each experiment, the chamber was first evacuated to a base pressure in the 10^{-6} mBar range. It was then filled a first time with the working gas, pumped out to base pressure again and then filled a second time to the working pressure. Pure helium was the primary gas used in this study; however, SF_6 was added for a few experiments as noted in section 3.5. The working pressure can be set from 100 mBar to 1200 mBar. Once filled, the chamber is sealed.

A schematic of the electrical circuit with the two capacitance contributions is shown in figure 1 (C_{stray} and C_{MHCD} represent the capacitance of the BNC cable and the MHCD respectively). The MHCDs were powered by a DC power supply (Heinzinger PNC 1500-100) through a ballast resistor (R_b , 35 $\text{k}\Omega$) in order to have better control of the electrical current. This power supply can be controlled either manually or remotely by a function generator. We will call 'positive polarity' the case where silicon is the cathode and 'negative polarity' the case where silicon is the anode.

The electrical characteristics were recorded using an oscilloscope (Tektronix TDS 3014B, 100 MHz). The DC current

was deduced from the voltage drop ($V_{\text{PS}}-V_a$) across the ballast resistor. The current during the instabilities was measured with an inductive current probe (Tektronix CT-1, 1 GHz) placed between the back side and the ground.

A high-speed video camera (Keyence WV-600C) allowed us to monitor the dynamics of the optical emission of the plasma with a temporal resolution up to 150 000 frames per second (fps).

Finally, observation of the electrodes using a SUPRA40 Zeiss scanning electron microscope (SEM) was carried out before and after operation of the microplasma to evaluate the damage caused by the plasma.

3. Results and discussion

3.1. Positive polarity

Samples 1 and 2 (see table 1) were tested by igniting He plasmas with an average current of 2 mA at a pressure of 350 mBar in positive polarity (silicon cathode). Both samples had arrays of 16 cavities with 30 μm deep isotropic cavities and cavity diameters of 150 μm (sample 1) and 100 μm (sample 2). This corresponds to 125 μA per microdischarge assuming the current is uniformly distributed between the cavities. The operation time was set to be 30 s. It was kept short in order to limit our observations to the first stages of the plasma effects on the silicon cathode.

The electrical measurements showed the typical current pulses (spikes) that are produced during the operation of such devices. One of the current pulses and the associated voltage drop are shown in figure 3. The voltage drop corresponds in time with the current spike (and micro-arc). The spike in the current decreases the driving voltage because of the ballast. The current spike had a FWHM of about 30 ns with a peak current of 1.5 A. This transient current is roughly 750 times larger than the average DC current delivered by the power supply. During this event, the anode potential falls from 200 V to 25 V before rising again to 200 V according to an RC time constant (not shown). The resistance, $R = R_b$, is the resistance of the ballast in the electrical circuit and $C = C_{\text{MHCD}} + C_{\text{STRAY}}$ is the electrical capacitance. Except for this RC time, no significant differences in the plasma behavior and its electrical characteristics were observed. Since the potential variations are easier to detect, especially with lower time resolution (because of the relatively long RC time constant), we decided to use the voltage measurements as evidence of the presence of these instabilities.

Figure 4 shows the negative of a photograph extracted from a high speed video of MHCD sample 1 in operation. All 16 cavities are ignited. A zoom into the top left cavity of the array shows a very bright spot in the glow, close to the edge of the cavity. (Since this is a negative, the bright spot shows up as black in color.) This bright spot corresponds to the flash of a micro-arc. We can see both the general plasma emission and the micro-arc in figure 4 because the integration time for the photograph is much longer than the lifetime of a micro-arc. Thus we expect that the plasma was glowing for the vast majority of the 250 μs while the micro-arc may have

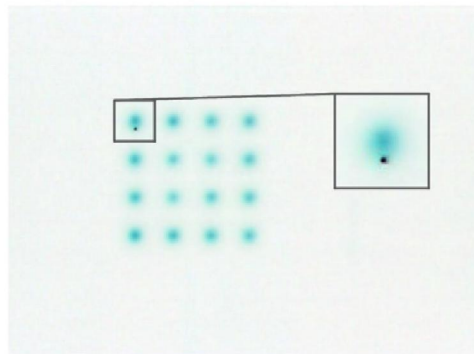


Figure 4. Image (negative) of a MHCD array of 150 μm diameter cavities taken by the high speed video camera at 4000 fps. The discharge is ignited in 350 mBar of He at 2 mA. Zoom on the top left cavity showing a bright spot (black) at the edge of the cavity.

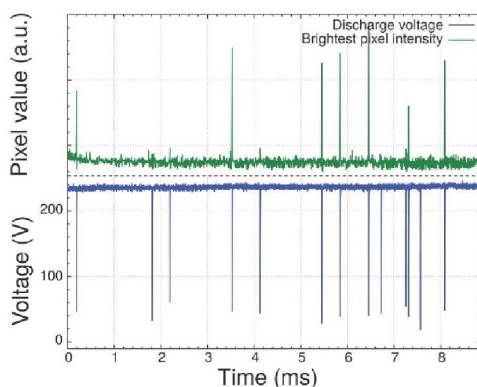


Figure 5. Correlation between optical and electrical signal.

existed for only 0.03 μs . Micro-arc spots are generally found one at a time. Over time, one finds them appearing multiple times in each and every cavity. They are almost always seen at the cavity edges close to the nickel anode and rarely if ever at the cavity centers. They do not occur at a regular rate, but rather randomly in both time and space (hopping from cavity to cavity). The typical size of these sparks is between 1 and 3 pixels on the high speed camera images, which corresponds to 3 μm to 10 μm in diameter.

In order to check that the current pulses are correlated to the bright spot formation, we used a single cavity microdevice (sample 3) and recorded the plasma light emission with the high speed camera at a rate of 150 000 fps. We then developed a program to detect the brightest pixel in each frame of the video. In figure 5, we plotted the intensity of the brightest pixel and the cathode potential as a function of time during the initial 9 ms after the ignition of the microdischarge.

On this graph, each voltage drop corresponds to a current spike. As noted previously, the voltage drops occur irregularly

in time but we find that for each of them, a bright spot (micro-arc) was also observed. This result clearly shows a detailed correlation between the optical emission intensity and the electrical signal. In figure 5, there appears to be a few instances where the voltage decreased but no bright spot formed. In all of those cases, a bright spot (micro-arc) actually did form, but its intensity on the video was small: the camera almost missed it since the frame rate is still small compared to the duration of the current pulses and there is some 'dead-time' between frames.

The silicon cathode surfaces of samples 1 and 2 were observed by SEM to evaluate the damage caused by the discharge. The images in figure 6 show a top view (a) and a side view (b) of a typical silicon cathode surface (sample 2) after 30 s of plasma with an average current of 125 μA for this particular cavity. The cathode surface is much rougher than the one shown in figure 1(b), before plasma operation.

The two views of figure 6 show that micrometer size blisters (bubbles with Si shells) have formed on the silicon surface. In fact, one can see the remains of a broken blister shell in the center of figure 6(b) as well as several unbroken blisters on the right. Regarding the blister distribution, the silicon surface can be separated into three regions: a first one (region 1) right under the edge of the nickel electrode with the biggest blisters (2–10 μm). Region 2 is close to the nickel edge and has smaller, more densely packed blisters (0.5–2 μm). The third region is at the center of the cavity and does not appear to have any blisters except at the tip of the roughness. Figure 6(c) shows a side view schematic of the cavity indicating the three regions. On the pictures, we can also see spots where the silicon appears to have melted (e.g. center of figure 6(a)). These spots, which are assumed to be the traces left by the instabilities, were mainly observed in region 2. This is consistent with our optical observations (i.e. that the bright spots are almost never observed in the center of the cavity).

3.2. Negative polarity

Even though our microcavities are not symmetric (the cathode and anode materials and shapes are different) we changed the polarity of the applied voltage to see if the plasma behavior would be similar. In order to conduct these experiments, we chose to use samples of the same design, prepared in the same way and test the same conditions of pressure and current. The only significant difference with the previous case is that the silicon is now acting as the anode (negative polarity). For all of the microarrays tested, only one cavity in the array was able to ignite at a time. This was expected since, when a microdischarge is ignited, the plasma will expand over the cathode (nickel) while the electrode potential remains essentially constant. (It stays in the normal glow regime until the cathode area is fully used.) This makes it unlikely for a second cavity to ignite [20].

Since we did not change the current level, this means there is sixteen times the current flowing through the silicon surface of the ignited cavity than in the positive polarity case. The difference is that this larger current is being carried to the Si surface by electrons rather than He ions. Even with

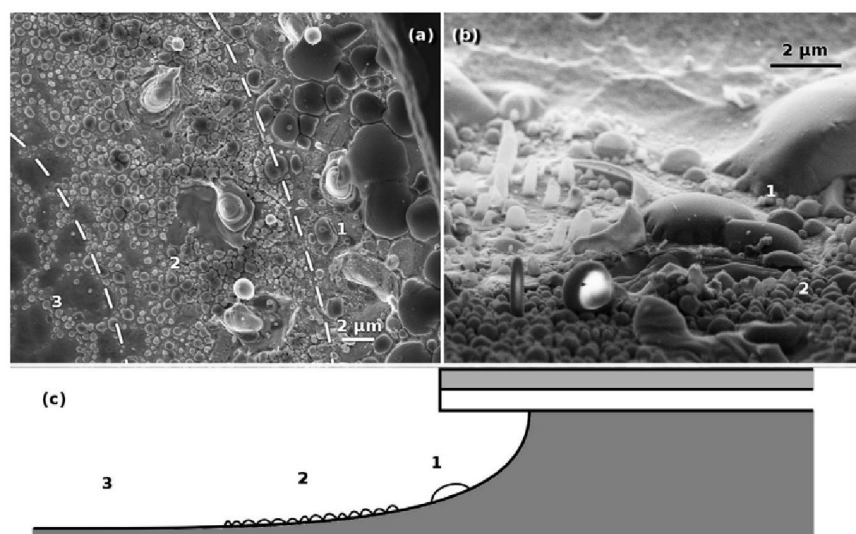


Figure 6. SEM top view (a) and side view (b) pictures of the silicon inside one cavity after the plasma operation. (c) is a side view schematic of the blisters distribution over the silicon surface.

these more intense conditions, no instabilities were observed. Furthermore, it is interesting to note that no damage could be seen on either electrode during the SEM investigation after the 30 s plasma operation.

3.3. Interpretation of the results

Previous research by Staack *et al* [19] showed that instabilities in a high pressure discharge can be triggered if the stray capacitance of the electrical circuit is too large: an increase in the discharge temperature would lead to a decrease of the gas density thus increasing the reduced field; electron impact ionization increases with the reduced field and gives an increase in the plasma density; this higher plasma density gives a higher current density thus a higher Joule heating that increase the gas temperature. In summary: the IOI mechanism is caused by a positive feedback between the electron impact ionization rate and increasing gas temperature. Staack *et al* reported that this arc-like instability would develop if the stray capacitance of the electrical circuit is able to provide enough charges to the discharge. If this was the case for our setup, we would observe instabilities in both positive and negative polarity. However, the plasma in negative polarity did not produce any instability and in positive polarity, no significant differences in the plasma could be observed between MHCDs with different electrical capacitances. Thus, the behavior of the discharge cannot be explained solely by the IOI.

In the literature regarding silicon MHCDs [8, 17], it has been reported that, after a few minutes, due to the instabilities, the silicon surface becomes porous with micrometer size holes having a depth around $10\ \mu\text{m}$. It was also noticed that the volume of the cavity had become smaller when this

porosity was observed. In addition, our observations showed that before this porosity is formed, the silicon surface gets covered with blisters (bubbles).

From this we deduced that the cause of the instabilities may be linked to the changes that occur on the material surface when subjected to an ion flux. A large flux of helium ions may be implanted, and this appears to cause a rather rapid formation of blisters on the silicon surface. (Livengood *et al* [21] observed similar blistering by using a He^+ beam on a silicon crystal with fluences larger than $10^{18}\ \text{cm}^{-2}$. Lhuillier *et al* [22] studied the implantation of helium ions at low energy into Tungsten.) We carried out SRIM [23] calculations for 200 eV He^+ bombardment of Si in order to gain some insight into possible mechanisms. We found that He^+ ions implant to a depth less than $\sim 10\ \text{nm}$. More precisely, the majority of 200 eV ions implant between 3 and 6 nm depths.

Given that He implantation into the Si cathode is occurring in the microplasmas and causing the formation of blisters, two mechanisms for micro-arc formation may be possible:

- (i) As He ions continue to bombard the surface, it causes the blisters to grow. When a blister becomes too big, it can break and release the trapped He. This results in a local increase of the gas pressure. An amplification of the electric field due to the sharp edges of the remains from the blister (as seen in figure 6(b)) might also occur. The sudden rise in pressure and electric field near the cathode would then trigger the micro-arc.
- (ii) The presence of blisters on the surface degrades the electrical and heat conductivities through the surface. The degraded conductivities increase the Joule heating rate and decrease the heat relaxation rate. This can cause the

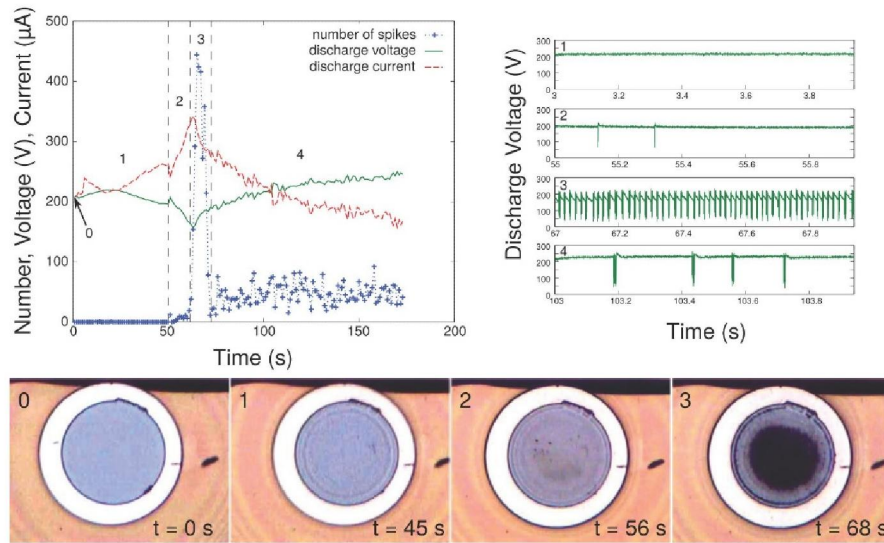


Figure 7. Left graph: time evolution of the averaged number of spikes, discharge voltage and current; right graph: time resolved discharge voltage during the four phases; bottom photographs: aspect of the silicon cathode before (0) and during the first 3 phases (1, 2, 3). These photographs were taken during the experiment, without having to vent the test chamber. The silicon is the originally blue circle, the black areas are the traces left on the silicon by the instabilities, the white and the brown part are nickel and nickel covered by photoresist respectively.

surface temperature to increase on the (blistered) surface. The temperature increase would enable enhanced thermionic emission and trigger the instability.

The distribution in three regions together with the fact that there are some blisters at the top of the roughness in region 3 shows that the implantation of helium is more likely to occur at the places where the electric field is stronger. It turns out that the growth of the blisters is also creating some surface roughness. This is likely to increase the electric field near each blister, giving a positive feedback for the ion flux and heat deposition.

Furthermore, this implantation based mechanism is consistent with the reduction of the silicon cavity diameter observed in a previous study [8]. The formation of bubbles inside the silicon lattice should lead to the 'swelling' of the silicon.

3.4. Temporal development

In order to test the validity of this suggested mechanism, we checked the temporal development of the instabilities by performing a series of experiments which consisted of recording the voltage drops (micro-arcs) occurring between the two electrodes of single cavity MHCDs (sample 4) during the first few minutes of plasma operation. The DC power supply was set to deliver a constant voltage and the ballast resistor was chosen so that the current would

be approximately $200 \mu\text{A}$. The helium pressure was set to 500 mBar. In order to have sufficient temporal resolution to catch the voltage drops, the plasma was ignited in consecutive steps of 1 s. The data was measured on the oscilloscope during that time and then saved before a further 1 s step was initiated. In addition, we used a new sample holder that is able to absorb the heat generated during operation to reduce the thermal load and rule out the IOI. Results of one of these experiments is shown in figure 7 as a typical example. The left hand graph shows the average voltage (green), average current (red) and the number of voltage drops (or micro-arcs, denoted as 'spikes' on the figure) as a function of the operation time of the microplasma. We can observe on the electrical signals that the discharge behavior can be separated into four phases (highlighted by vertical dashed lines in left hand graph of figure 7). The first 50 s is denoted as phase one (1). The plasma is essentially quiescent with a small decrease followed by an increase of the discharge average current during this time. The growth of the blisters can be observed on the image at the bottom of figure 7 by the appearance of a ring shaped shading on the silicon. (In each of these images, the silicon cavity is grey, the Nickel anode appears as white and the orange multi-colored region is coated with photo-resist. You can see the formation of the blisters by comparing figure 7 image '0' to image '1'. The ring shading indicates the blister formation. Note that these images were taken *in-situ* with the experiment using the high speed camera and a light source. The plasma is not

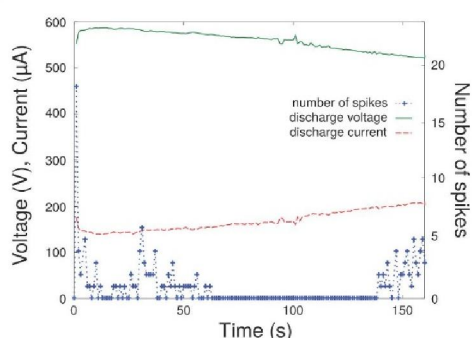


Figure 8. Time evolution of the discharge current and voltage and of the number of instabilities obtained in a 500 mbar gas mixture of He and SF₆ (1%).

ignited while these images were taken.) Phase 2 begins once the silicon is sufficiently blistered. It is characterized by the end of the quiescent plasma and the start of a few drops in the voltage trace (and current spikes). These spikes leave behind black dots on the images of silicon. In addition, phase 2 is characterized by an approximately linear rise in the average discharge current as the blisters increase in size and density. At the start of phase 3 many blisters have become close to triggering a micro-arc. This leads to a sharp increase in the number of voltage drops observed and the silicon surface is rapidly covered by black dots. In phase four, the silicon surface has become more evenly damaged and the number of spikes decreases to an approximately constant value. During phases three and four, the discharge current also decreases.

These four phases were observed for all the experiments in this series. Only the duration of each phase varied from one microdevice to another. It appeared that the timing of each phase was related to the current density of the experiment. This temporal behavior is also consistent with the mechanism we suggested previously since instabilities appear only after a delay time (a few tens of seconds). If we are correct about this correspondence, then the delay between first strike of plasma and the onset of instabilities would correspond to the time required for the silicon cathode surface to become sufficiently implanted or damaged by the ion flux.

Based upon this, we investigated ways to avoid the instabilities and improve the life-time of the microdevices.

3.5. How to avoid the instabilities

One obvious way to avoid instabilities would be to prevent the damage from building up on the silicon surface. In order to do that, we performed another experiment on a sample that had not been plasma etched (sample 4). We used the same conditions as those used for figure 7 except that we added 1% of SF₆ to the helium. With the presence of SF₆, dry etching of the silicon surface is expected. SF₆ is also a very electronegative gas known for its arc suppressing properties. Thus, the

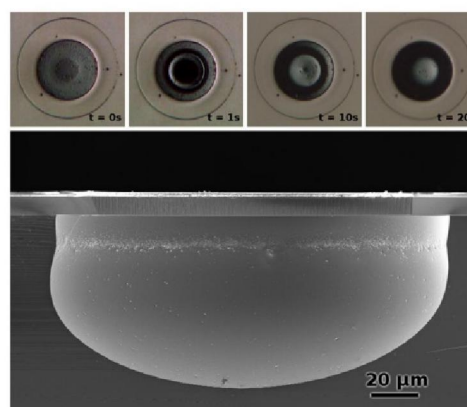


Figure 9. Top: photographs of the microcavity during plasma operation in the 500 mbar He 99:1 SF₆ gas mixture. As in figure 7, the photographs were taken during the experiment, without having to vent the test chamber. Here, the photoresist has been removed and the circle we see around the cavity is a height step that was made in the nickel during the fabrication process. Bottom: SEM of the microcavity profile after 3 min of plasma operation.

addition of SF₆ not only makes it more difficult for an instability to occur but also etches the silicon surface in the cavity, preventing the accumulation of any damage.

The electrical results of this experiment are presented in figure 8. On these graphs we can see that there are still a few current spikes but that their time distribution is very different from the pure helium case. We can also note that the average discharge voltage is decreasing and the average discharge current is increasing in a monotonic fashion except for the first seconds. These variations can be attributed to the evolution of the silicon cathode geometry due to the silicon etching.

As shown in figure 9, this etching of the Si cathode could be observed in the pictures taken using the high speed camera during the plasma operation and by SEM investigation after operation. On the picture of the microcavity taken during the operation of the discharge, the modification of the silicon cathode can easily be seen up to 20 s. After this time, the silicon surface could no longer be clearly seen. With the SEM we measured an average etching rate of 25 µm min⁻¹ (76 µm in 3 min) which is high enough to prevent the formation of the blisters, and thus the instabilities.

Lastly, the negative polarity operation showed no instabilities. From this fact, we can surmise that carefully choosing the cathode material could reduce the instabilities issue. There could be at least two ways for changing the cathode material: one is to coat the silicon inside the cavities with another material and the other is to modify the design of the microarrays by limiting the top electrode area in order to be able to ignite the full array in negative polarity. Limiting the nickel area can be achieved by adding a dielectric layer on top of the nickel electrodes leaving a reduced opened area in order to force the abnormal regime.

4. Conclusion

In this work, we investigated the formation of the arc-like instabilities that are responsible for the short life time of silicon based microdischarges operating in DC. To do so, we focused on the initial observable effects of the plasma onto the electrodes.

We observed that the appearance of the instabilities is mainly a cathode material related issue since they were not caused by the capacitance of the circuit through the IOI mechanism. Furthermore, doing time resolved measurements, we also observed that they appear only after a plasma operation time of a few tens of second. This, together with the instability reduction obtained by adding some SF₆, supports the theory that they are linked to the alteration of the surface by helium implantation during the discharge (formation of blisters).

Still, this means that in order to have a stable DC glow discharge this surface degradation phenomena have to be avoided. One possibility to do so would be to protect the silicon surface with a material more refractory to implantation such as nickel or other metals. Another possibility would be to design the MHCDs so that the silicon is being used as the anode.

To sum up, we showed that silicon is not a suitable cathode material for a helium DC microdischarge. However, it still has the physical properties and advantages that make it quite interesting to use as a platform for CMOS compatible microdischarge devices.

Acknowledgments

The microdischarge devices were made within the CTU IEF-MINERVE facility which is partly supported by the RENATECH network. The authors gratefully acknowledge the support by the DAAD and the Campus France in the frame of a PROCOPE cooperation (Project number 33340PC).

References

- [1] Hopwood J, Iza F, Coy S and Fenner D B 2005 A microfabricated atmospheric-pressure microplasma source operating in air *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1698–703
- [2] Gregório J, Alves L L, Leroy O, Leprince P and Boisse-Laporte C 2010 Microwave microplasma sources based on microstrip-like transmission lines *Eur. Phys. J. D* **60** 627–35
- [3] Yoshiki H and Horiike Y 2001 Capacitively coupled microplasma source on a chip at atmospheric pressure *Japan J. Appl. Phys.* **40** L360–2
- [4] Eden J G et al 2013 Plasma science and technology in the Limit of the small: microcavity plasmas and emerging applications *IEEE Trans. plasma sci.* **41** 661–75
- [5] Boettner H, Waskoenig J, O'Connell D, Kim T L, Tchertchian P A, Winter J and Schulz-von der Gathen V 2010 Excitation dynamics of micro-structured atmospheric pressure plasma arrays *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 124010
- [6] Robert E, Sarron V, Riès D, Dozias S, Vandamme M and Pouvesle J-M 2012 Characterization of pulsed atmospheric-pressure plasma streams (PAPS) generated by a plasma gun *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034017
- [7] Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, Peterkin F E and Byszewski W W 1996 Microhollow cathode discharges *Appl. Phys. Lett.* **68** 13–15
- [8] Kulsreshath M K, Schwaederle L, Overzet L J, Lefaucheur P, Ladroue J, Tillocher T, Aubry O, Woytasik M, Schelcher G and Dussart R 2012 Study of dc micro-discharge arrays made in silicon using CMOS compatible technology *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 285202
- [9] Becker K H, Schoenbach K H and Eden J G 2006 Microplasmas and applications *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R55–70
- [10] Iza F, Kim G J, Lee S M, Walshand J L, Zhang Y T and Kong M G 2008 Microplasmas: sources, particle kinetics and biomedical applications *Plasma Process. Polym.* **5** 322–44
- [11] Sichler P, Büttgenbach S, Baars-Hibbe L, Schrader C and Gericke K-H 2004 A micro plasma reactor for fluorinated waste gas treatment *Chem. Eng. J.* **101** 465–8
- [12] Bauville G, Lacour B, Magne L, Puech V, Boeuf J P, Munoz-Serrano E and Pitchford L C 2007 Singlet oxygen production in a microcathode sustained discharge *Appl. Phys. Lett.* **90** 031501
- [13] Sousa J S, Bauville G, Lacour B, Puech V, Touzeau M and Ravanat J-L 2010 Dna oxidation by singlet delta oxygen produced by atmospheric pressure microdischarges *Appl. Phys. Lett.* **97** 141502
- [14] Eden J G et al 2003 Microplasma devices fabricated in silicon, ceramic, and metal/polymer structures: arrays, emitters and photodetectors *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 2869–77
- [15] Dussart R et al 2010 Intergates micro-plasmas in silicon operating in helium *Eur. J. Phys. D: Appl. Phys.* **60** 601–8
- [16] Luo D and Duan Y 2012 Microplasmas for analytical applications of lab-on-a-chip *Trends Anal. Chem.* **39** B233–8
- [17] Lindner P J, Bender E and Besser R S 2014 Failure analysis of novel microhollow cathode discharge microplasma reactors *Int. J. Hydrog. Energy* **39** 18084–91
- [18] Rousseau A and Aubert X 2006 Self-pulsing microplasma at medium pressure range in argon *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1619–22
- [19] Staack D, Farouk B, Gutsol A and Fridman A 2009 Stabilization of the ionization overheating thermal instability in atmospheric pressure microplasma *J. Appl. Phys.* **106** 013303
- [20] Dufour T, Dussart R, Lefaucheur P, Ranson P, Overzet L J, Mandra M, Lee J-B and Goeckner M 2008 Effect of limiting the cathode surface on direct current microhollow cathode discharge in helium *Appl. Phys. Lett.* **93** 71508
- [21] Livengood R, Tan S, Greenzweig Y, Notte J and McVey S 2009 Subsurface damage from helium ions as a function of dose, beam energy, and dose rate *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** 3244–9
- [22] Lhuillier P E, Belhabib T, Desgardin P, Courtois B, Sauvage T, Barthe M F, Thomann A L, Brault P and Tessier Y 2013 Helium retention and early stages of helium-vacancy complexes formation in low energy helium-implanted tungsten *J. Nucl. Mater.* **433** 305–13
- [23] Ziegler J F, Ziegler M D and Biersack J P 2010 {SRIM} the stopping and range of ions in matter *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 1818–23 (19th Int. Conf. on Ion Beam Analysis)

PRELIMINARY STUDY OF A NON-THERMAL PLASMA FOR THE DEGRADATION OF THE PARACETAMOL RESIDUE IN WATER

Y. Baloul, H. Rabat, D. Hong, S. Chuon and O. Aubry
GREMI, UMR 7344, CNRS / Université d'Orléans, France

Abstract— This paper deals with the challenging research topic of the use of low-temperature plasmas at atmospheric pressure for the treatment of pharmaceutical residues in water. The low-temperature plasmas were generated in a multiple needle-to-plate reactor. Using ICCD imaging and electrical measurement, two distinct discharge regimes were identified. Optical Emission Spectroscopy (OES) measurements evidenced the OH production and enabled determination of the rotational temperature. An analgesic (paracetamol) in aqueous solution was treated with this reactor, and its conversion rate was 81% after 60 min of treatment.

Keywords— Advanced oxidation processes (AOP), non-thermal plasma (NTP), paracetamol degradation in water

I. INTRODUCTION

The presence of low concentrations of various pharmaceutical substances in industrial effluents and surface water has been evidenced in several studies indicating their poor biodegradability in sewage treatment plants [1-3]. Due to their properties and composition (chemical formula and the number of aromatics present in the molecules), the presence of pharmaceutical residues in water can have substantial health effects on humans and may also affect aquatic organisms. Consequently, their presence in water is an important issue in environmental research. Their removal has been performed with Advanced Oxidation Processes (AOPs) such as the Fenton process, UV oxidation, assisted photochemistry, and Non-Thermal Atmospheric pressure Plasma (NTAP), since these processes are efficient at producing highly reactive species especially OH and O₃, [4-8]. Thanks to their strong oxidizing power, with a standard reduction higher than 2 V, these species can efficiently oxidize the pollutants, leading to their removal.

In recent decades, the interest of NTP technologies for the abatement of aqueous pollutants has greatly increased. They were successfully applied for the treatment of pharmaceuti-

cal compounds in liquid effluents [9-12] in laboratory conditions. Many discharge configurations have been used; for example, discharges in contact with the liquid, inside the liquid or post-discharge [13, 14]. In liquid-discharge direct contact, UV radiation added to the oxidizing species can act effectively on complex chemical compounds (such as drug residues in liquid effluents) [3].

In this paper, we present a preliminary study on the application of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in a needle-to-plate configuration to treat drug residues in aqueous liquids. Firstly, optical and electrical diagnostics of a needle-to-plate DBD discharge were performed. The discharge morphology was investigated using ICCD imaging; the production of OH radicals in two distinct regimes was compared, and the rotational temperature was determined thanks to OH radical and N₂ emission spectra.

Finally, a multiple needle-to-plate discharge configuration was used for the treatment of a paracetamol solution in several experimental conditions (nature of the injected gas and amplitude of the applied voltage).

II. EXPERIMENTAL SETUP AND METHODOLOGY

Figure 1 displays a schematic diagram of the experimental device used for the paraceta-

* Corresponding author: Olivier Aubry
e-mail address: olivier.aubry@univ-orleans.fr

mol treatment by a multiple needle-to-plate configuration.

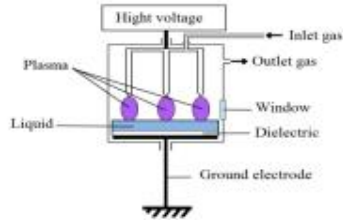


Fig 1: Scheme of the multiple (9) needle-to-plate experimental apparatus for the drug treatment.

The needle-to-plate configuration was placed inside a vessel made of PVC enabling control of the working gas. The lower electrode was a copper film deposited on a dielectric epoxy plate that was in contact with the liquid. The inlet gas (air, Ar, or N₂) was injected through the upper electrodes (capillary needles with inner diameter of 0.4 mm) by mass flowmeter controllers (El-Flow Bronkhorst[®]) with a total gas flow rate maintained at 100 standard cubic centimeter per minute (sccm).

The discharges were generated at the tip of the needles above the liquid. The distance between the electrodes and the surface of the liquid can be adjusted from 0 to 10 mm. The volume of the solution to be treated was 40 mL of tap water containing 0.8 mg of paracetamol (the initial concentration of paracetamol was thus 20mg/L). The initial pH of the solution was 8. The electrical discharge was powered by a high voltage (HV) amplifier (Trek[®] 20/20C) driven by a function generator (TG4001 TTI[®]). The electrical measurements were performed using high voltage (PE20KV Lecroy[®]) and current (CT-C5 Magnelab[®]) probes and were displayed on an oscilloscope (DPO 3054 Tektronic[®]). A single needle-to-plate configuration operating in the same conditions was used to perform OES measurements and ICCD imaging (Fig. 2). To acquire optical emission spectra, a spectrometer (Acton SP2750 from Princeton Instruments[®]) with a grating of 600 gr/mm was used with an ICCD camera (PiMax 4 from Princeton Instruments[®]). An apparatus function of this spectroscopic device was measured using the 543 nm green line of a helium-neon la-

ser. Due to the weakness of the discharge radiation, an accumulation of 10000 was used for each spectrum. To determine the rotational temperature, the experimental spectra were compared to the simulated ones from SPECAIR[®] [15]. To observe the morphology of the discharges as a function of the operating conditions, discharge imaging was performed using an ICCD camera (iStar from ANDOR Technology[®]) with a lens of 100 mm in focal length exposure time.

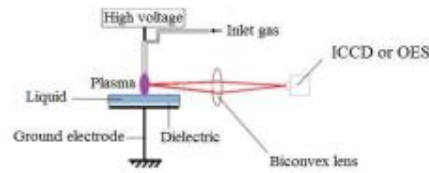


Fig 2: Experimental setup for OES and ICCD imaging measurements.

To quantify the paracetamol concentration in the solution to be treated, analyses were performed using a UV-Visible absorption spectrometer (Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies[®]). The concentration of paracetamol in the solution was determined from the absorption maximum at 243.9 nm [16]. According to the Beer-Lambert law, the absorbance A (also called optical density, unitless), at wavelength λ , is given by the formula (1):

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

where I/I_0 is the transmittance of the solution (unitless); ϵ is the molar extinction coefficient ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), which depends on the wavelength, the chemical nature of the entity and temperature; l is the optical path length in the solution to be analyzed (cm); c is the mass concentration of the paracetamol in the solution ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Discharge evolution and morphology

The operation of a DBD discharge is well known but to describe the operation of our spe-

cific DBD, we need to recall some principles very briefly. A DBD generally works with AC voltage: when the voltage exceeds a given threshold to provide a sufficiently strong electric field, a micro discharge begins in the form of a filament. The discharge current deposits electrical charges on the dielectric surface, inducing an electrical field. The electrical field is in opposition to the applied field, leading the extinction of the micro-discharge. Then, another micro-discharge begins either because the applied voltage has sufficiently evolved, or elsewhere where the total field is strong enough. A current corresponding to each streamer is therefore a very fast pulse of the order of 100 ns and with a low amplitude, less than 100 mA.

In our specific case, the electrical charges reach firstly tap water which is a good conductor. The charges should be distributed throughout the volume of the water and should be scattered over the entire surface of the dielectric; the induced field is therefore much lower and the limitation effect on the discharge current is weak. Consequently, with tap water on the dielectric surface, the current can be much stronger.

In this study, instead of a sine wave, we opted for a square wave with a rise time of about 100V/μs. When the voltage amplitude is low, a filamentary discharge forms, as shown in figure 3. This picture was recorded with an exposure time of 200 μs and it integrates all the filaments of the discharge for about a half cycle of the applied voltage whose frequency is 2 kHz (Fig. 4).

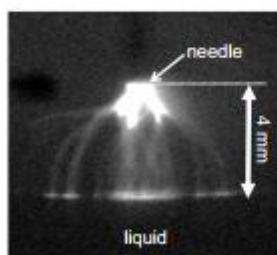


Fig 3: ICCD imaging of streamer regime (exposure time: 200 μs). U_{p-p} = 8 kV; air flow rate 10 sccm.

Each filament has a diameter of about 100 μm and a lifetime of the order of several tens of ns [17]. This type of discharge is called Streamer Regime in the present work. The peak to peak voltage amplitude (U_{p-p}) for this discharge was 8 kV.

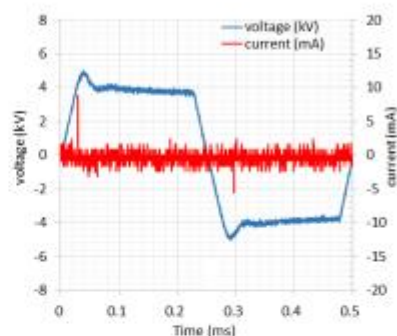


Fig 4: Voltage and current waveforms in streamer regime (U_{p-p} = 8 kV, f = 2 kHz).

For a higher amplitude, for example 14 kV in U_{p-p} , the current is much stronger and a rectilinear ionization channel is formed under the tip (Fig. 5). This channel carries a significant amount of energy and water under the tip evaporates.

It should be noted that the current is not a single broad pulse, but always a train of rapid pulses, as shown by the current waveform in figure 6.

This type of discharge is called Spark Regime in the present study.

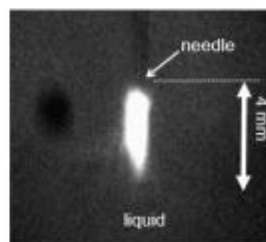


Fig 5: ICCD imaging in spark regime (exposure time: 200 μs). U_{p-p} = 14 kV; air flow rate 10 sccm.

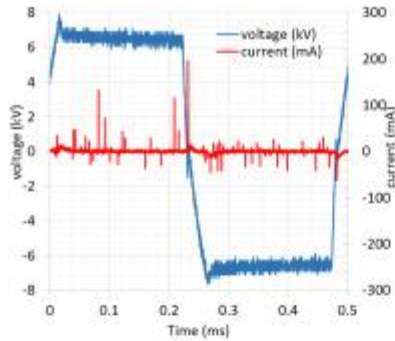


Fig 6: Voltage and current waveforms in spark regime ($U_{pp} = 14$ kV, $f = 2$ kHz).

B. OES results in single needle configuration

Optical emission spectra were obtained from both spark and streamer regimes, in the 293-318 nm range of ultraviolet radiation (Fig. 7).

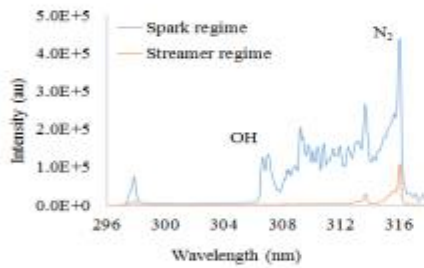
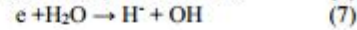
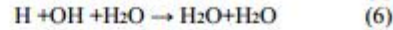
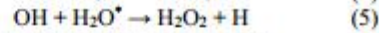
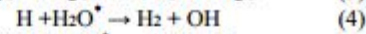
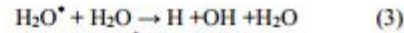
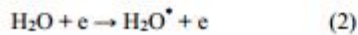


Fig 7: Optical Emission Spectroscopy in spark regime and streamer regime. Air flow rate = 10 sccm.

OH and N_2 molecular bands can be easily identified. It can be seen that the production of OH in spark regime is quite high while that in the streamer regime is negligible. This great difference is probably due to water evaporation in Spark regime as mentioned above, since the water molecules promote OH production, as described below. Locke *et al.* [4] showed, according to the reactions below, the different pathways of the formation of OH radical (eqs 2-7) from H_2O decomposition.



As shown in Fig. 8, experimental emission spectra were fitted with simulated ones by using the SPECAIR[®] software [15].

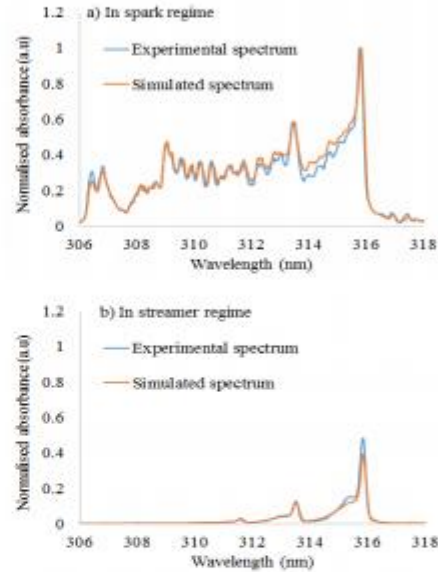


Fig. 8: Simulated and experimental emission spectra in: a) spark regime and b) streamer regime.

From the comparison between experimental and simulated spectra, the rotational temperature, T_{rot} , in the discharge can be estimated. In Spark Regime, T_{rot} was about 1800 K, while in Streamer Regime it was about 450 K. The latter temperature was obtained from the N_2 bands alone, while the former was deduced by taking into account both the N_2 and the OH bands.

C. Paracetamol degradation

The treatment of paracetamol solutions by DBD was studied using the 9 needle-to-plate reactor. To study the effects of the inlet gas on paracetamol degradation in aqueous solution, various inlet gases (air, Ar and N_2) were inject-

ed, keeping the total flow rate at 100 sccm. Locke *et al.* [4] showed that the OH radical is a reactive species that can rapidly and efficiently degrade many organic compounds. In our reactor, the spark mode enables a high production of OH radicals. We therefore started our treatment with a Spark regime discharge. However, with the 9 needle-to-plate configuration, a large amount of water vapour was produced, leading to dysfunctioning of the discharges due to water condensation on the reactor wall. Consequently, the treatment reported here was performed in the streamer regime, with a peak-to-peak voltage amplitude of 13.6 kV and a frequency of 500 Hz. Using the Lissajous method, the average power was estimated to be 0.1 W.

As indicated above, the initial concentration of paracetamol was 20 mg/L and the total liquid volume was 40 mL. The paracetamol concentration in the solution was measured by UV-visible absorption as a function of the treatment time with an air gas flow (Fig. 9).

We observe that the paracetamol absorption decreases as a function of time during the plasma treatment; this shows a degradation of paracetamol in the solution. A conversion rate of about 81% was obtained after 60 min of plasma treatment. We can also note, with a rise in the absorption for $\lambda < 220$ nm, that by-products are produced during the plasma treatment. These by-products (nature and concentration) need to be determined in order to ensure that the species produced are not toxic for the environment. This identification is scheduled in the perspectives of this work.

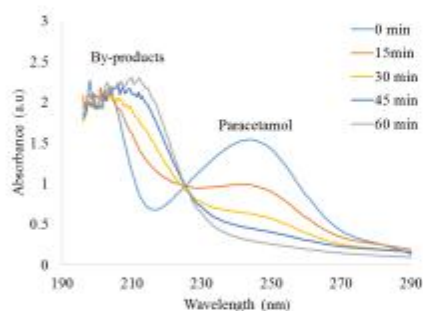


Fig. 9: Paracetamol degradation with a gas flow of air.

In Figure 10, we report the conversion rate as a function of time. The conversion rate was about 35% after 15 minutes of treatment corresponding to 7 mg of paracetamol remediated. Knowing the mean power of 0.1 W, the energy field can be estimated to be 11.2 g/kWh. On increasing the treatment duration, the energy field decreases slightly; for instance, for 45% conversion, the energy yield is about 10.8 g/kWh. This value is smaller than the one (21 g/kWh) reported by Panorel *et al.* [11], but in the same order of magnitude.

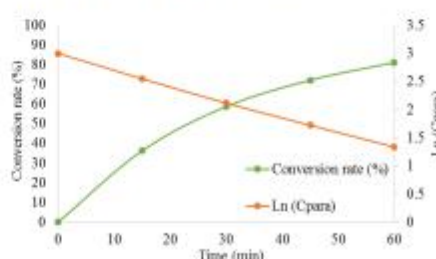


Fig 10: Conversion rates of paracetamol and the natural logarithm of the remaining concentration of paracetamol in the solution as functions of the treatment time.

If we calculate the natural logarithm of the remaining concentration of paracetamol in the solution, and plot it as a function of time (Fig. 11), it can be seen that the curve obtained is a straight line with a negative slope. So, paracetamol degradation follows a 1st order reaction as described below. In this case, for the paracetamol decomposition reaction, we have:

$$v = -\frac{d[\text{para}]}{dt} = k [\text{para}]^1 \quad (8)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{para}]}{[\text{para}]_0}\right) = -k \cdot t \quad (9)$$

Where t the treatment time (min), $[\text{para}]$ the mass concentration of paracetamol at time t , and $[\text{para}]_0$ the initial mass concentration of paracetamol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). v is the kinetic rate ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), and k the rate constant (min^{-1}). In our experimental conditions, the rate constant is $2.7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

In air, paracetamol degradation can be due to reactions between the paracetamol and OH, O,

O₃ and other species produced in the liquid. Note that the main oxidizer should be ozone in our case. Nitrogen compounds could also play a role in paracetamol degradation. To determine the effects of the latter species, experiments were also performed with injected gases without O₂ (*i.e.* in pure argon or N₂).

Figures 11a and 11b give the absorption spectra in the UV range of paracetamol with Ar or N₂ as a function of time, and show that the drug concentration remains almost unchanged.

Moreover, in experiments with pure N₂, the same by-products as those observed in air experiments seem to be produced inducing a stronger absorption in the 200-210 nm range. These by-products could be nitrogen compounds dissolved in water as NO₂⁻ or NO₃⁻ [18].

As discussed previously, OH detected by OES (Fig. 8) seems to be mainly produced from locally vaporized water due to the discharge impact on the liquid surface. This could explain the higher intensities of OH produced in spark regime where a higher localized injected energy promotes water vaporization and water dissociation in the discharge, as observed in the multi-needle configuration.

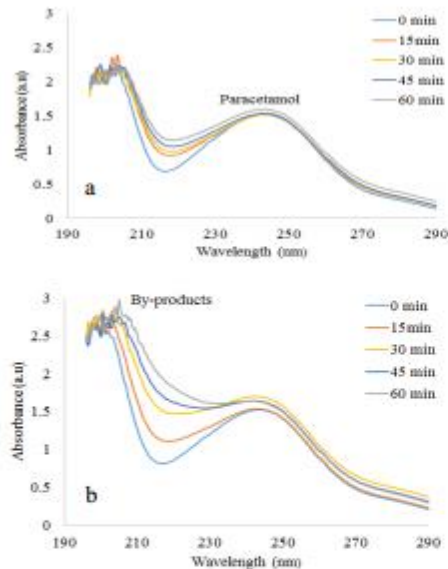
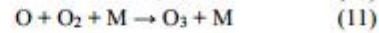
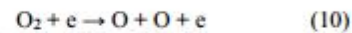


Fig 11: Paracetamol degradation with a gas flow of a) argon and b) nitrogen. [paracetamol]₀ = 20 mg/L.

As shown by OES measurements (Fig. 7), in streamer regime with air as working gas, the production of OH is very weak. With argon as working gas, the discharge also produces oxidizers, at least OH [19], but this discharge has no effect on the drug in our experiment. These results show that O₂ injection in the plasma is necessary in our operating conditions to remove the pollutant from the liquid. The first active species generated O-atoms and O₃ from O₂ dissociation (eqs 10 and 11) which were transferred to the liquid to produce secondary radicals before reactions with the pollutant or to directly react with the paracetamol.



Evidence for the presence of O₃ was verified by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy in the outlet gas when air was injected in the 9 needles configuration in the streamer regime.

IV. CONCLUSION

This work has reported a study of the discharges generated in a needle-to-plate reactor and the first test of this reactor for the treatment of paracetamol in an aqueous liquid.

In the first step of this work, the micro-discharges were characterized using a single needle-to-plate configuration. Two plasma regimes (spark and streamer regimes) were identified and investigated. OH production was promoted in spark mode with a rotational temperature close to 1800 K. In streamer regime, OH production was much lower and T_{rot} was low (450 K).

To treat the paracetamol solution, a multi-needle-to-plate reactor was used, while the discharge was in streamer regime to obtain a micro-discharge at the tip of each needle. Various inlet gases were injected: air, N₂ and Ar.

The main results are the following:

- A conversion rate of 81% in air was obtained.

- Energy yield was about 10.8 g/kWh at 45% conversion.
- To increase the efficiency of the paracetamol treatment, the discharges must be generated in oxygenated gas to promote the production of O-atoms and/or O₃ and to increase the paracetamol degradation. In N₂ or Ar, no conversion was obtained, indicating that the OH production is not enough.
- The paracetamol degradation followed globally a 1st order reaction.

To optimize the process, the perspectives of this work are:

- The identification and the characterization of the oxidative species responsible for the pollutant degradation;
- The improvement of the energy yield;
- The identification and the quantification of the by-products generated and their chemical pathways.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Région Centre-Val de Loire for their financial support of the TREMEMAP project.

REFERENCES

- [1] T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme and N. Zulei-Seibert, "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment," *Environmental Science & Technology*, 36, 3855-3863, 2002.
- [2] K. Kümmerer, "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review," *Chemosphere*, 45, 957-969, 2001.
- [3] B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan, and Q. Xue, "Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation," *Chemical Engineering Journal*, 236, 348-368, 2014.
- [4] B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, and J.-S. Chang, "Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 882-905, 2006.
- [5] C. A. Lutterbeck, M. L. Wilde, E. Baginska, C. Leder, Ê. L. Machado, and K. Kümmerer, "Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity," *Science of The Total Environment*, 527-528, 232-245, 2015.
- [6] M. Cesen, T. Kosjek, M. Laimou-Geraniou, B. Kompare, B. Širok, D. Lambropoulou, and E. Heath, "Occurrence of cyclophosphamide and ifosfamide in aqueous environment and their removal by biological and abiotic wastewater treatment processes," *Science of The Total Environment*, 527-528, 465-473, 2015.
- [7] Y. Huang, R. Sido, R. Huang, and H. Chen, "Application of water-assisted pulsed light treatment to decontaminate raspberries and blueberries from Salmonella," *International Journal of Food Microbiology*, 208, 43-50, 2015.
- [8] D. Hong, H. Rabat, J.M. Bauchire and M.B. Chang, "Measurement of ozone production in non-thermal Plasma Actuator using a surface dielectric barrier discharge," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34, 887-897, 2014.
- [9] M. Magureanu, N. B. Mandache, and V. I. Parvulescu, "Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment," *Water Research*, 45, 3407-3416, 2011.
- [10] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, M. Louhi-Kultanen, "Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge," *Environmental Technology*, 34, 923-930, 2013.
- [11] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, and M. Louhi-Kultanen, "Oxidation of Aqueous Paracetamol by Pulsed Corona Discharge," *Ozone: Science & Engineering*, 35, 116-124, 2013.
- [12] M. Magureanu, N. B. Mandache, and V. I. Parvulescu, "Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment," *Water Research*, 81, 124-136, 2015.
- [13] H. Wang, J. Li, X. Quan, Y. Wu, G. Li, and F. Wang, "Formation of hydrogen peroxide and degradation of phenol in synergistic system of pulsed corona discharge combined with TiO₂ photocatalysis," *Journal of Hazardous Materials*, 141, 336-343, 2007.
- [14] Y. Liu, S. Mei, D. Iya-Sou, S. Cavadias, and S. Ognier, "Carbamazepine removal from water by dielectric barrier discharge: Comparison of ex situ and in situ discharge on water," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 56, 10-18, 2012.
- [15] <http://www.specair-radiation.net/index.php>
- [16] S. Behera, S. Ghanty, A. Amad, S. Sandra and S. Banerjee, "UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation," *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 3, 2012.
- [17] K. Yang and B. Cao, "Electrical characteristics identification of dielectric film breakdown during plasma electrolytic oxidation process," *Materials Letters*, 143, 177-180, 2015.
- [18] J.S. Oh, S. Ito, H. Futura and A. Hatta, "Time-Resolved in situ UV absorption spectroscopic studies for detection of reactive oxygen and nitrogen species (RONS) in plasma activated water," *Proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry*, <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/O-14-5.pdf>, 2015.
- [19] M.J. Kirkpatrick, B. Dodet, E. Odic, "Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization - Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation," *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 1 (1), 96, 2007.

Production scientifique

Publications dans des journaux et livres Internationaux avec comité de lecture

- R1. *O. Aubry, J.L. Delfau, C. Met, M.I. De Barros, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Molecular beam mass spectrometry analysis of gaseous species responsible for diamond deposition in microwave plasmas". *Journal de Physique IV*, 12, Pr4-75, 2002. jp4.journaldephysique.org/articles/jp4/pdf/2002/04/jp4Pr4p75.pdf
- R2. *O. Aubry, C. Met, J.L. Delfau, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Precursors of diamond films analysed by molecular beam mass spectrometry of microwave plasmas". *Diamond Related Materials*, 13, 116-124, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2003.09.009>
- R3. O. Aubry, C. Met, A. Khacef, J.-M. Cormier. "On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming". *Chemical Engineering Journal*, 106(3), 241-247, 2005.
- R4. E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.-M. Cormier. "Hydrogen enrichment of a methane-air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications". *Chemical Engineering Journal*, 116 (1), 13-18, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.10.005>
- R5. C. Met, S. de Persis, L. Vandenbulcke, O. Aubry, J.L. Delfau, C. Vovelle, V. Lago. "Emission spectroscopy, mass spectrometry and kinetics in CH₄-CO₂ plasmas used for diamond deposition". *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (7), F127-F131, 2006. doi: 10.1149/1.2197650
- R6. J.-M. Cormier, O. Aubry, A. Khacef. "Degradation of organics compounds and production of activated species in dielectric barrier discharges and glidarc reactors". *NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents*, p. 125-134, ISBN 978-1-4020-8440-9, éd. Springer, 2008. Doi : 10.1007/978-1-4020-8439-3_10
- R7. J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J.-M. Cormier. "Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: experiments and kinetic modeling". *Chemical Engineering Journal*, 149, 35-41, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.045>
- R8. O. Aubry, J.-M. Cormier. "Improvement of the diluted propane efficiency treatment using a non-thermal plasma". *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29 (1), 13, 2009. DOI : 10.1007/s11090-008-9161-z
- R9. *T. Gries, L. Vandenbulcke, S. de Persis, O. Aubry, J.L. Delfau. "Diagnostics and modeling of CH₄-CO₂ plasmas for nano-smooth diamond deposition; comparison to experimental data". *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 27 (5), 2309-2320, 2009. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3231447>
- R10. *L. Vandenbulcke, T. Gries, S. de Persis, C. Met, O. Aubry and J.L. Delfau. "Molecular beam mass spectrometry and modelling of CH₄-CO₂ plasmas in relation with polycrystalline and nanocrystalline diamond deposition", *Diamond & Related Materials* 19, 1103-1116, 2010.
- R11. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Hydrogen production from hydrogenated liquids compounds by a non-thermal plasma". *International Journal of Plasma and Environmental Science and technology*, 4(2), 123, 2010. http://www.iesj.org/html/service/ijpest/ijpest_vol6_no1_2012.html
- R12. R. Dussart, L.J. Overzet, P. Lefauchaux, T. Dufour, M. Kulsreshath, M.A. Mandra, T. Tillocher, O. Aubry, S. Dozias, P. Ranson, J.B. Lee, M. Goeckner. "Integrated micro-plasmas in silicon operating in helium". *The European Physical Journal*, 60 (3), 601, 2010. DOI : 10.1140/epjd/e2010-00272-7
- R13. A. Khacef, K. Arabi, O. Aubry, J.M. Cormier. " Atmospheric Pressure Low-Current Plasma for Syngas production From Alcohol". *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39 (11), 2914-2915, 2011. Doi: 10.1109/TPS.2011.2158121
- R14. M.K. Kulsreshath, L. Schwaederlé, L.J. Overzet, P. Lefauchaux, J. Ladroue, T. Tillocher, O. Aubry, M. Woytasik, G. Schelcher, R. Dussart. "Study of DC micro-discharge arrays made in silicon using CMOS compatible technology", *J. Phys. D: Appl. Phys.* doi:10.1088/0022-3727/45/28/285202, 45, 285202, 2012.

* Travaux de thèse

- R15. J. Luche, K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Plasma treatment and biomass gasification", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, <http://iopscience.iop.org/1757-899X/29/1/012011>, 29, 012011, 2012.
- R16. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Syngas production by plasma treatments of alcohols, bio-oils and wood". *J. Phys.: Conf. Series*, doi: 10.1088/1742-6596/406/1/012026, 406, 012026, 2012.
- R17. V. Félix, P. Lefauchaux, O. Aubry, R. Dussart, J. Golda, V. Schulz-von der Gathen, L.J. Overzet. "Origin of microplasma instabilities during DC operation of silicon based on micro hollow cathode devices", *Plasmas Sources Science and Technology*, doi:10.1088/0963-0252/25/2/025021, 25, 025021, 2016.
- R18. Y. Baloul, H. Rabat, D. Hong, S. Chuon, O. Aubry. "Preliminary study of a non-thermal plasma for the degradation of the paracetamol residue in water", article accepté en janvier 2016 pour publication dans *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2016.
- R19. C. Tchiffo-Tameko, C. Cachoncinlle, J. Perriere, M. Nistord, A. Petit, O. Aubry, R. Pérez Casero, E. Millon. IR emission and electrical conductivity of Nd/Nb-codoped TiO_x (1.5 < x < 2) thin films grown by pulsed-laser deposition". *Applied Surface Science* 389, 1062–1068, 2016.

Communications à des Congrès avec actes à comité de lecture

- ACL1. *O. Aubry, J.L. Delfau, C. Met, H. Montigaud, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Gaseous Precursors of Diamond Deposition in Microwave Plasmas studied by Mass Spectrometry". *Proceedings of 15th International Symposium on Plasma Chemistry*, vol. 5, p.1883, édité par A. Bouchoule, J.M. Pouvesle, A.L. Thomann, J.M. Bauchire, E. Robert, <http://134.147.148.178/ispcdocs/ispc15/content/15/15-1883.pdf>, 2001. Présentation poster.
- ACL2. *C. Met, O. Aubry, J.L. Delfau, L. Vandenbulcke, C. Vovelle, M.C. Sainte-Catherine. "Revêtements de diamant sur alliage de titane. Corrélations entre procédé, microstructure, propriétés intrinsèques et propriétés tribologiques". In *Proceedings Matériaux 2002*, Tours. Disponible sur www.utbm.fr/PUBLICATIONS/Site/file/pdf/CM07037.PDF, 21-25 octobre 2002. Présentation orale.
- ACL3. *O. Aubry, J.-L. Delfau, C. Met, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. « Molecular beam mass spectrometry analysis of gaseous species responsible for diamond deposition in microwave plasmas », International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2-6 septembre 2012, Grenade (Espagne), Présentation poster.
- ACL4. C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Atmospheric non thermal plasma used for assisted combustion". *IVth Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control and sustainable Energy Development (ISNTPT 4)*, Panama City Beach, Florida (USA), 10-14 mai 2004. Présentation poster.
- ACL5. O. Aubry, C. Met, A. Khacef, J.M. Cormier. "Ethanol steam reforming: A plasma way for hydrogen production". *Proceedings of Ninth International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*, Padova (Italy), 23-26 Août 2004. Présentation orale.
- ACL6. C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "On the use of electric discharge reactors for hydrogen rich gas production in internal combustion engine". *Proceedings of Ninth International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*, Padova (Italy), 23-26 Août 2004. Présentation poster.
- ACL7. F. Ouni, I. Rusu, A. Khacef, O. Aubry, C. Met, J.M. Cormier. "Steam reforming and cracking of methane by means of gliding discharges reactors" *Proceedings of XV International Conference on Gas Discharges and their Applications*, Toulouse (France), 5-10 septembre 2004. Présentation orale.
- ACL8. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Investigation of the water gas shift reaction by dielectric barrier discharges reactor". *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, édité par J. Mostaghimi, T.W. Coyle, V.A. Pershin, H.R. Salimi Jazi, Toronto (Canada), 7-12 Août 2005. poster.
- ACL9. O. Motret, O. Aubry, C. Thuillier, M. Lascaud, C. Met, J.M. Cormier. "Destruction of Ethylene by Pulsed Dielectric Barrier Discharge in Dry and Wet - Parametrical Study". *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, édité par J. Mostaghimi, T.W. Coyle, V.A. Pershin, H.R. Salimi Jazi, Toronto (Canada), 7-12 Août 2005. Présentation poster.

* Travaux de thèse

- ACL10. C. Met, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "On the use of a Non thermal Plasma for Hydrogen Fuel Enrichment". *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, édité par J. Mostaghimi, T.W. Coyle, V.A. Pershin, H.R. Salimi Jazi, Toronto (Canada), 7-12 Août 2005.
- ACL11. F. Ouni, E. El Ahmar, O. Aubry, C. Met, A. Khacef, J. M. Cormier. "Non-thermal plasmas and hydrogen production". *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*, édité par J. Mostaghimi, T.W. Coyle, V.A. Pershin, H.R. Salimi Jazi, Toronto (Canada), 7-12 Août 2005. Présentation orale.
- ACL12. *C. Met, S. de Persis, L. Vandenbulcke, O. Aubry, J.L. Delfau, C. Vovelle, V. Lago. "Emission spectroscopy, mass spectrometry and kinetics in CH₄-CO₂ plasmas used for diamond deposition". *Proceedings EUROCV D 15*, Bochum (Allemagne), 4-9 septembre 2005. Présentation poster.
- ACL13. A. Khacef, F. Ouni, E. El Ahmar, O. Aubry, J.M. Cormier. "Hydrogen production by methane, propane and ethanol via non-thermal plasma reactors". Workshop on the *Plasma assisted combustion and Plasma after treatment of combustion flue gases for power industry*, Gdansk-Sobieswo (Pologne), 28-31 mai 2006.
- ACL14. A. Khacef, F. Ouni, E. El Ahmar, O. Aubry and J.M. Cormier. "Hydrogen generation from Alkanes and alcohols by non-thermal plasma steam reforming". *Proceedings of 29th Meeting on Combustion*, Pise (Italie), 14-17 juin 2006.
- ACL15. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "CO conversion by a dielectric barrier discharges reactors using the water gas shift reaction". *Proceedings of fifth International Symposium on Non Thermal Plasma Technology (ISNTPT-5)*, île d'Oléron, la vieille Perrotine (France), 19-23 juin 2006. Présentation orale.
- ACL16. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Conversion of propane by pulsed dielectric barrier discharges in air". *Proceedings of 10th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, HAKONE X*, Saga (Japon), 4-8 septembre 2006. Présentation poster.
- ACL17. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "A non-thermal plasma study in VOCs' treatment: Propane conversion in a pulsed DBD reactor." *Proceedings of 18th International Symposium on Plasma Chemistry*, Kyoto, 26-31 août 2007. <http://134.147.148.178/ispcdocs/ispc18/ispc18/content/paper00578.pdf>. Présentation poster.
- ACL18. A. Khacef, J. Luche, O. Aubry, J.M. Cormier. "Bio-oil treatment by Non Thermal Plasma. *Proceedings of 31st Combustion Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Torino (Italie)*, 17-20 juin 2008. Présentation orale.
- ACL19. J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J.-M. Cormier. "CH₄ partial oxidation in non thermal plasma at atmospheric". *Proceedings of XVII International Conference on Gas Discharges and their Applications, GD2008*, Cardiff (Pays de Galles, Royaume Uni), 7-12 septembre 2008. Présentation orale.
- ACL20. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Propane conversion in DBD: experiments and modelling". *Proceedings of 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, HAKONE XI*, Ile d'Oléron, La vieille Perrotine (France), CD ROM, 7-12 septembre 2008. Présentation orale.
- ACL21. *L. Vandenbulcke, T. Gries, S. de Persis, C. Met, O. Aubry, J.L. Delfau. "Molecular beam mass spectrometry and modelling of CH₄-CO₂ plasmas in relation with polycrystalline and nanocrystalline diamond deposition". *Proceedings of ICMCTF 2009 (The International Conference On Metallurgical Coatings and Thin Films)*, San Diego (Californie, USA), 27 avril - 1^{er} mai 2009. Présentation orale.
- ACL22. Q. Falcoz, J.P. Leininger, J. Lédé, J. Luche, A. Khacef, O. Aubry, J.M. Cormier, G. Martin. "PYROPLASM" project: coupling a biomass pyrogasification cyclone reactor to a non-thermal plasma for condensable vapours cracking. *Proceedings of 17th European Biomass Conference & Exhibition*, Hambourg (Allemagne), 29 juin – 03 juillet 2009. Présentation orale.

* Travaux de thèse

- ACL23. J. Luche, A. Khacef, O. Aubry, K. Arabi, J.M. Cormier, J.P. Leininger, J. Lédé. "Bio-oils Reforming into Syngas by Non-Thermal Plasma". *Proceedings of 19th International Symposium on Plasma Chemistry*, Bochum (Allemagne), édité by A. von Keudell, J. Winter, M. Böke, V. Schulz-von der Gathen, www.ispc-conference.org, juillet 2009. Présentation orale.
- ACL24. O. Aubry, V. Sarron, A. Khacef, J.M. Cormier. "Light hydrocarbons conversion in a pulsed DBD: effect of the temperature". *Proceedings of 19th International Symposium on Plasma Chemistry*, Bochum (Allemagne), edited by A. von Keudell, J. Winter, M. Böke, V. Schulz-von der Gathen, www.ispc-conference.org, juillet 2009. Présentation poster.
- ACL25. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Hydrogenated liquids and hydrogen production by non-thermal plasmas". *Proceedings of International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, ISNTPT-7*, St. John's, Newfoundland, Canada, 21-25 Juin 2010. Présentation orale.
- ACL26. V. Sarron, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Experiments and modeling VOCs' removal in a DBD reactor". *Proceedings of International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, ISNTPT-7*, St. John's, Newfoundland, Canada, 21-25 Juin 2010. Présentation orale.
- ACL27. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Non thermal arc processing of methanol and ammonia". *XVIII International Conference on Gas Discharges and their Applications, Gas Discharges 2010*, Greifswald (Allemagne), septembre 2010. Présentation poster.
- ACL28. R. Dussart, N. Sadeghi, L. J. Overzet, M. Kulreshath, L. Schwaederlé, P. Lefauchaux, O. Aubry. "Characterization of the ignition and the extinction of a Micro Hollow Cathode Discharge". In *Proceedings of 6th International Workshop on Microplasmas (IWM6)*, éd. V. Puech, Paris (France), 3-6 avril 2011. Présentation poster.
- ACL29. M. Kulsreshath, L. Schwaederlé, P. Lefauchaux, T. Tillocher, J. Ladroue, O. Aubry, P. Ranson, L. Overzet. "Characterisation of Silicon based micro discharge plasma arrays in Direct Current (DC) at atmospheric pressure". In *Proceedings of 6th International Workshop on Microplasmas (IWM6)*, éd. V. Puech, Paris (France), 3-6 avril 2011. Présentation poster.
- ACL30. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "From Wood to syngas by non thermal plasma". In *Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20)*, Philadelphia (USA), http://ispc20.plasmainstitute.org/my_ispc/papers/372.pdf, 24-29 Juillet 2011. Présentation poster
- ACL31. O. Aubry, J.M. Cormier. "Effects of the diluting mixture and of the temperature on the light hydrocarbons treatment using a DBD reactor". In *Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20)*, Philadelphia (USA), 24-29 Juillet 2011. Présentation orale. http://ispc20.plasmainstitute.org/my_ispc/papers/128.pdf.
- ACL32. J. Luche, K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Plasma treatment and biomass gasification". *1st International Symposium on Electrical Arc and Thermal Plasmas in Africa (ISAPA)*, Burkina-Faso, 2012. Présentation orale.
- ACL33. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier "Alcohols treatment using a statarc reactor to produce syngas", *Proceedings of International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, ISNTPT-8*, Camaret-sur-Mer, France, 24-29 Juin 2012. Présentation orale.
- ACL34. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Syngas production by plasma traitement of alcohols, bio-oils and wood", *Proceedings of 12th European Plasma Conference, High-Tech Plasma Processes 12*, Bologna (Italie), 24-29 juin 2012. Présentation orale.
- ACL35. V. Félix, J. Golda, P. Lefauchaux, L.J.Overzet, V. Schulz-von der Gathen, O. Aubry, R. Dussart "Gas chemistry related to the operation of microhollow cathode discharges", *Proceedings of Gas Discharge 2014*, Orléans (France), 3-7 juillet 2014. Présentation orale.
- ACL36. T. Tillocher, O. Aubry, L. Boufendi, C. Pichard, P. Lefauchaux, R. Dussart. « Engineering and research education in Plasma technology », SEFI 2015, Orléans. Présentation orale.
- ACL37. R. Dussart, V. Felix, O. Aubry, P. Lefauchaux "Performances and limitations of DC microdischarges on silicon platforms" *20th International Colloquium on Plasma Processes, CIP 2015*, Saint-Etienne (France) 1-5 Juin 2015. Présentation orale.

- ACL38. O. Aubry, H. Rabat, Y. Baloul, D. Hong "Preliminary study of needles-to-plate plasma dedicated to the drug residues treatment" 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC22), Antwerp (Belgique), 5-10 Juillet 2015. Présentation poster.
- ACL39. R. Dussart, V. Felix, L.J. Overzet, O. Aubry, P. Lefaucheux, J. Golda, V. Schulz-von der Gathen DC and AC microplasmas on silicon : performances and limitations" conférence invitée, *The 10th Anniversary Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, AEPSE2015*, Jeju (Republic of Korea) 20-24 septembre 2015. Présentation orale.
- ACL40. Y. Baloul, H. Rabat, S. Chuon, D. Hong, O. Aubry "Preliminary study of a non-thermal plasma for drug pollution control" 3rd ISNPEDADM, Saint Gilles les Bains (La Réunion France), 26-29 octobre 2015. Présentation orale.
- ACL41. O. Aubry, Y. Baloul, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, D. Hong « Traitement du paracétamol en milieux aqueux par plasma non thermique », *LES POLLUANTS ÉMERGENTS : de nouveaux défis pour la gestion des eaux souterraines*, Orléans (France), 19-20 mai 2016. Présentation orale.
- ACL42. H. Rabat, Y. Baloul, O. Aubry, D. Hong. "Study of a hollow needle-to-plane DBD dedicated to the treatment of water polluted by drugs", *Proceedings of Gas Discharge 2016*, Nagoya (Japon), 11-16 septembre 2016. Présentation orale.
- ACL43. Y. Baloul, O. Aubry, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, D. Hong. "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by a non-thermal plasma", *Proceedings of 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry, HAKONE XV*, Brno (Rép. Tchèque), 11-16 septembre 2016. Présentation orale.

Communication orale invitée

- OI-1. O. Aubry "Plasma technology for bio-syngas production from biomass or hydrocarbon and alcohol steam reforming", *Gordon Research Conference (GRC), Plasma Processing Science and Societal Grand Challenges*, Smithfield (RI), Etats-Unis, 22-27 juillet 2012.

Communications orales à des conférences internationales sans acte

- O1. F. Ouni, E. El Ahmar, O. Aubry, J.M. Cormier, A. Khacef. "Influence de l'oxygène sur la réaction de vaporeformage du méthane dans un réacteur plasma à arc glissant". *CiPRA2, Cinétique des Plasmas : Recherche et applications 2*, Rouen (France), 6-8 avril 2005.
- O2. O. Aubry, O. Motret, A. Khacef, J.M. Cormier. "Conversion du propane dans l'air par décharge à barrière diélectrique". *CiPRA 2, Cinétique des Plasmas : Recherche et applications 2*, Rouen (France), 6-8 avril 2005.
- O3. *L. Vandenbulcke, J.L. Delfau, O. Aubry, C. Vovelle. "Characterization of Diamond Precursors in Front of the Substrate from CH₄-CO₂ Plasmas". *209th Meeting of The Electrochemistry Society*, Denver (Colorado, Etats-Unis), 7-12 mai 2006.
- O4. J.-M. Cormier, O. Aubry, A. Khacef. "Degradation of Organics Compounds and Production of Activated Species in Dielectric Barrier Discharges and Glidarc Reactors". *NATO Advanced Study Institute on Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents*, Cesme-Izmir (Turquie), 9-18 sept. 2007.
- O5. J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Conversion de la biomasse en combustible par procédé plasma". *Journées thématiques du Groupement Français de Combustion*, Orléans (France), 23 novembre 2007.
- O6. O. Aubry, J.M. Cormier, A. Khacef. "Conversion du propane par DBD : expériences et modélisation". *CiPRA 3, Cinétique des Plasmas : Recherche et applications 3*, Le Havre (France), <http://www.univ-lehavre.fr/recherche/Impg/cormier.pdf>, 2-4 avril 2008.
- O7. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Épuration et valorisation des gaz issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse par plasma non thermique". Colloque Arcs Électriques 9 (CAE9), Sophia-Antipolis (France), 9-10 mars 2009.

* Travaux de thèse

- O8. O. Aubry, S. Dozias, J.M. Cormier. "Mise en œuvre d'un réacteur à arcs tournants multi-électrodes pour la production d'hydrogène". Colloque Arcs Électriques 9, Sophia-Antipolis (France), 9-10 mars 2009.
- O9. K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Gaz de synthèse à partir du phénol par plasma non thermique". *Colloque Arcs Électriques (CAE X)*, Limoges (France), 14-15 mars 2011.
- O10. J. Luche, A. Khacef, J.P. Leninger, Q. Falcoz, T. Bastien, K. Arabi, O. Aubry, J.M. Cormier, J. Lédé. « Plasma reformer of biomass derived tars at atmospheric pressure ». *4th international Annual Meeting Catalysis for Pollution Emission Aftertreatment and Production of renewable Energies*, Sep 2011, Zacopane, Poland. 2011.
- O11. V. Felix, J. Golda, P. Lefauchaux, O. Aubry, T. Tillocher, V. Schulz-van der Gathen, L.J. Overzet, R. Dussart "Origin of microplasma instabilities during DC operation of silicon based MHCDs", *1st Workshop for young professionals in Microplasma Research* at the Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- O12. R. Dussart, V. Felix, L. Overzet, O. Aubry, P. Lefauchaux, J. Golda, V. Schulz-Von Der Gathen. "Performances and instabilities of silicon based microdischarges", *International workshop on microplasmas*, 2015, Newark, United States.

Communications par affiches à des conférences internationales sans acte

- P1. *O. Aubry, J.L. Delfau, C. Met, M.I. De Barros, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Molecular Beam Mass Spectrometry Analysis of Gaseous Species Responsible for Diamond Deposition in Microwave Plasmas". *EUROCVI 13*, Glyfada (Grèce), 26-31 août 2001.
- P2. *O. Aubry, J.L. Delfau, C. Met, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Precursors of Diamond Films Analysed by Molecular Beam Mass Spectrometry of Microwave Plasmas". *13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. DIAMOND 2002*, Grenade (Espagne), 8-13 septembre 2002.
- P3. *L. Vandenbulcke, S. de Persis, C. Met, J.L. Delfau, C. Vovelle, O. Aubry. "Procédés d'élaboration de matériaux céramiques en couches minces et caractérisations". *Défi Matériaux Pour Applications Hautes Températures du Futur*, Orléans (France), 20-21 mars 2003.
- P4. J.M. Bauchire, C. Zaepffel, D. Hong, J.M. Pouvesle, E. El Ahmar, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Motor combustion and Plasmas". 2007 Aerospace Thematic Workshop "*Fundamentals of Aerodynamic-Flow and Combustion Control by Plasmas*". Varenna (Italie), 28-31 mai 2007.
- P5. R. Dussart, T. Dufour, T. Tillocher, M. Kulsreshath, O. Aubry, S. Dozias, P. Lefauchaux, P. Ranson, J.B. Lee, M. Goeckner, N. Sadeghi, L.J. Overzet. "Study of a MHCD operating in He using optical and electrical diagnostic". *Diagnostics Microplasmas*, Bochum (Allemagne), 2010.
- P6. R. Dussart, M. Kulsreshath, L. Overzet, L. Schwaederlé, T. Tillocher, J. Ladroue, O. Aubry, P. Lefauchaux, M. Goeckner, P. Ranson, "Micro Hollow Cathode Discharge Arrays in silicon devices". *63rd Gaseous Electronics Conference*, France, 2010
- P7. R. Dussart, M. Kulsreshath, T. Dufour, L. Overzet, P. Lefauchaux, T. Tillocher, O. Aubry, S. Dozias, P. Ranson, Goeckner M. "Ignition and extinction of a Micro Hollow Cathode Discharge operating in DC regime", *AVS 57th International Symposium & Exhibition*, États-Unis, 2010.
- P8. M. Kulsreshath, T. Dufour, P. Lefauchaux, O. Aubry, S. Dozias, P. Ranson, J. Lee Bong, M. Goeckner, L.J. Overzet, R. Dussart. "Micro-discharge plasma using silicon platform", *AVS 57th International Symposium & Exhibition*, États-Unis, 2010.
- P9. M. K. Kulsreshath, L. Schwaederle, L. J. Overzet, T. Tillocher, S. Dozias, V. Felix, P. Lefauchaux, O. Aubry, R. Dussart. „Development of microdischarges in silicon operating in DC for medical applications". *International Conference on Plasma Medicine, ICPM-4*, Orléans (France), 17-21 juin 2012.

* Travaux de thèse

- P10. R. Dussart, M. Kulsreshath, L. Schwaederlé, V. Felix, P. Lefauchaux, O. Aubry, T. Tillocher, S. Dozias, L. Overzet. "Development and limitations of microplasma arrays on silicon operating in DC". *AVS 59th International Symposium and Exhibition*, O 2012, United States.
- P11. M. K. Kulsreshath, L. Schwaederle, L. J. Overzet, T. Tillocher, S. Dozias, V. Felix, P. Lefauchaux, O. Aubry, V. Schulz-von der Gathen, R. Dussart. "Development of microdischarge arrays in silicon operating in DC and AC", *39th European Physical Society Conference on Plasma Physics – 16th International Congress on Plasma Physics, 2012 EPS/ICPP*, Stockholm (Suède), juillet 2012.
- P12. L. Schwaederlé, M. Kulsreshath, L.J. Overzet, R. Dussart, P. Lefauchaux, O. Aubry, P. Ranson. "Microcathode sustained discharges using Si integrated micro-reactors", *18th International Colloquium on Plasma Processes (CIP)*, France, 2015.
- P13. V. Felix, V. Ah-Leung, J. Golda, P. Lefauchaux, O. Aubry, T. Tillocher, V. Schulz-Von Der Gathen, L. Overzet, R. Dussart. "Near Atmospheric Pressure Etching of Silicon by Microplasma". *International workshop on microplasmas*, 2015, Newark.
- P14. C. Cachoncinlle, E. Millon, O. Aubry, A. Petit, C. Boulmer-Leborgne, R. Perez-Casero. "Random lasing and waveguiding propagation in ZnO thin films". *E-MRS 2015 Spring Meeting*, May 2015, Lille, (France)
- P15. Y. Baloul, H. Rabat, C. Colas, B. Maunit, O. Aubry, D. Hong, « Paracetamol treatment in tap water by needle to plate plasma reactor ». *Cost Action TD1208 "Electrical discharges with liquids for future applications"*, Greifswald (Allemagne), 4-8 Octobre 2015.

Communications orales et par affiches à des conférences nationales et à des séminaires

- S1. *O. Aubry, J.L. Delfau, C. Met, L. Vandenbulcke, C. Vovelle. "Étude par spectrométrie de masse des précurseurs gazeux de films diamant déposés par plasma micro-onde", poster. *École thématique « Interactions gaz-surface dans les procédés chimiques en phase vapeur »*, Autrans (France), 8-12 janvier 2001, poster.
- S2. *L. Vandenbulcke, J.-L. Delfau, O. Aubry, C. Met, P. Goudeau, P.O. Renault, M.C. Baietto-Dubourg, Y. Berthier, C. Renault, C. Godeau. "Élaboration de couches de diamant polycristallin très peu rugueuses aux propriétés contrôlées pour applications". *ACI Surfaces, interfaces et conception de nouveaux matériaux*, Paris (France), 2003.
- S3. *C. Met, S. de Persis, L. Vandenbulcke, O. Aubry, J.L. Delfau, C. Vovelle, V. Lago. "Étude cinétique théorique et expérimentale par spectroscopie d'émission et spectrométrie de masse des précurseurs des films de diamant obtenus par dépôt chimique activé par plasma". *Réunion annuelle du Groupe Français de Cinétique et de Photochimie en Phase Gazeuse*, Rennes (France), 22-23 juin 2005, poster.
- S4. A. Khacef, F. Ouni, E. El Ahmar, O. Aubry, J.M. Cormier. "Hydrogen production by methane, propane and ethanol via non-thermal plasma reactors". *Workshop on the Plasma assisted combustion and Plasma after treatment of combustion flue gases for power industry*, Gdansk-Sobieswo (Pologne), 28-31 mai 2006, exposé oral.
- S5. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Conversion du propane dans une DBD : produits de réaction et discussion des voies réactionnelles". *Réunion du GDR Cataplasme*, Guillerval (France), 12-13 décembre 2006, exposé oral.
- S6. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. *Recherche/Biocarburants 2ème génération, BioénergiesCentre*, Artenay (France) 8 septembre 2006, exposé oral.
- S7. O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Effets de la température sur la conversion du propane en DBD". *Réunion du GDR Cataplasme*, Guillerval (France), 17-18 février 2007, exposé oral.
- S8. J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier, J.P. Leininger, Q. Falcoz, J. Lédé, G. Martin. "PYROPLASM : Pyrolyse de la biomasse à haute température assistée par plasma non thermique". *Forum scientifique du Programme National de Recherche sur les Bioénergies (PNRB)*, Paris (France), 6 février 2009, poster.

* Travaux de thèse

- S9. M. Kulsreshath, L. Schwaederlé, V. Félix, P. Lefauchaux, T. Tillocher, H. Boettner, V. Schulz-von der Gathen, L. J. Overzet, O. Aubry, S. Dozias, R. Dussart. "Caractérisation de matrices de micro plasmas sur silicium". *12^{ème} conférence SFP, division Plasma*, mai 2012, Orléans.
- S10. P. Escot Bocanegra, O. Aubry, A. Khacef, J.M. Cormier. "Gazéification de la biomasse assistée par plasma non-thermique". *12^{ème} conférence SFP, division Plasma*, mai 2012, Orléans.

Thèse

- T1. *O. Aubry. "Etude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone activées thermiquement et par plasma". Thèse de l'Université d'Orléans, 2002. Directeur de thèse C. Vovelle. http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/06/28/46/PDF/these_aubry.pdf

* Travaux de thèse

Références bibliographiques

- [1] A. Fridman, A. Chirokov et A. Gustol, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, p. R1, 2005.
- [2] A. V. Engel, *Ionized Gases*, Calendar Press, 1965.
- [3] J. M. Meek et J. D. Graggs, *Electrical Breakdown*, New York: Wiley, 1978.
- [4] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer Verlag, 1991.
- [5] R. G. Sigmond, *J. Appl. Phys.*, vol. 56, p. 1355, 1984.
- [6] U. Kogelschatz, B. Eliasson et W. Egli, *J. Phys. IV*, vol. 7 C4, p. 47, 1997.
- [7] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhart et J. R. Bayless, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 6, p. 251, 1997.
- [8] J. M. Thomas et F. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, vol. 83 (6), p. 2900, 1985.
- [9] M. E. Fraser et L. G. Piper, *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 1107, 1989.
- [10] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev et V. P. Silakov, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, p. 207, 1992.
- [11] J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28 (5), p. 1453, 1999.
- [12] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura et A. Mizuno, vol. 55 (1), p. 25, 2002.
- [13] E. Y. Garcia et M. A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 16 (5), p. 307, 1991.
- [14] F. J. Marino, E. G. Cerrella, S. Dulhade, M. Jobbagy et M. A. Laborde, *Int. J. Hyd. Energy*, vol. 23 (12), p. 1095, 1998.
- [15] J. P. Breen, R. Burch et H. M. Coleman, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 39, p. 65, 2002.
- [16] F. Auprêtre, C. Decorme et Duprez D, *Catal. Commun.*, vol. 3, p. 263, 2002.
- [17] J. Llorca, N. Homs, J. Sales et P. R. De La Pisciña, *J. Catal.*, vol. 209, p. 306, 2002.
- [18] G. A. Deluga, J. Salge, L. D. Schmidt et X. E. Verykios, *Science*, vol. 303, p. 993, 2004.
- [19] J. C. Rodriguez, E. Romeo, Santamaria, J. Santamaria et A. Monzon, *Catal. Today*, vol. 37 (3), p. 255, 1997.
- [20] P. Forzatti et L. Lietti, *Catal. Today*, vol. 52, p. 165, 1999.
- [21] D. L. Trimm, *Catal. Today*, vol. 49, p. 3, 1999.
- [22] B. Lindstrom et J. Pettersson, *Catal. Lett.*, vol. 74 (1-2), p. 27, 2001.
- [23] J. Cormier et I. Rusu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, p. 2798, 2001.
- [24] L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz et B. Eliasson, *Plasma Chem. Plasma P.*, vol. 18 (3), p. 375, 1998.
- [25] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich et N. Alexeev, *Int. J. Hydrogen*, vol. 24, p. 1131, 1999.
- [26] S. A. Nair, A. J. M. Pemen, K. Yan, F. M. van Gompel, H. E. M. van Leuken, K. J. Ptasinski et A. A. H. Drinkenburg, *Fuel Process. Technol.*, vol. 84, p. 161, 2003.
- [27] A. J. M. Pemen, S. A. Nair, E. J. M. van Heesh, K. J. Ptasinski et A. A. H. Drinkenburg, *Plasmas Polymer.*, vol. 8, p. 209, 2003.

- [28] M. Deminsky, V. Jivotov, B. Potapkin et V. Rusanov, *Pure Appl. Chem.*, vol. 74 (3), p. 413, 2002.
- [29] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine et K. Fujimoto, *Fuel*, vol. 82, p. 1377, 2003.
- [30] I. Rusu et J. Cormier, *Chem. Eng. J.*, vol. 91, p. 23, 2003.
- [31] I. Rusu et J. Cormier, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 28, p. 1039, 2003.
- [32] T. Paulmier et L. Fulcheri, *Chem. Eng. J.*, vol. 106, p. 59, 2005.
- [33] G. Petitpas, J. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer et L. Fulcheri, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 32, p. 2848, 2007.
- [34] J. D. Rollier, J. Gonzalez-Aguilar, G. Petitpas, A. Darmon et L. Fulcheri, *Energ. Fuel.*, vol. 22, p. 556, 2008.
- [35] B. Sarmiento, J. J. Brey, I. G. Viera, A. R. Gonzalez-Elipe, J. Cotrino et V. J. Rico, *J. Power Sources*, vol. 169, p. 140, 2007.
- [36] H. L. Tsai, C. S. Wang et H. L. Lee, *J. Chin. Inst. Eng.*, vol. 31, p. 417, 2008.
- [37] F. Ouni, A. Khacef et J. M. Cormier, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, p. 604, 2006.
- [38] O. Aubry, C. Met, A. Khacef et J. Cormier, *Chem. Eng. J.*, vol. 106, p. 241, 2005.
- [39] K. Arabi, thèse de l'Université d'Orléans, 2011.
- [40] S. Pellerin, J. Cormier, F. Richard, K. Musiol et J. Chapelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 29 (3), p. 726, 1996.
- [41] K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef et J. M. Cormier, *Int. J. Environ. Sci. Te.*, vol. 4 (2), 2010.
- [42] K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef et J. Cormier, *J. Phys.: Conf. Series*, vol. 406, p. 012026, 2012.
- [43] R. Burlica, K. Y. Shih, B. Hnatiuc et B. R. Locke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50 (15), p. 9466, 2011.
- [44] B. Hrycak, D. Czyrkowski, M. Miotk, M. Jasinski, J. Mizeraczyk et M. Dors, *Open Chem.*, vol. 13, p. 317, 2015.
- [45] «https://ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf».
- [46] «http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review13/pd000_randolph_2013_o.pdf».
- [47] «<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=URISERV%3Aen0009>».
- [48] A. Dufour, «thèse de l'INPL,» 2007.
- [49] S. Bicocchi, «Les polluants et les techniques d'épuration des fumées,» Tec et Doc - Lavoisier, 1998.
- [50] Z. Zhao, H. Huang, C. Wu, H. Li et Y. Chen, *Eng. Life Sci.*, vol. 1 (5), p. 197, 2001.
- [51] J. Herbelein et A. B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, p. 053001, 2008.
- [52] G. Van Oost, M. Hrabosvsky, V. Kopecky, M. Konrad, M. Hilna et T. Kavka, *Vacuum*, vol. 83, p. 209, 2009.

- [53] P. G. Rutberg, A. N. Bratsev, V. A. Kuznetsov, V. E. Popov, A. A. Ufimtsev et S. V. Shtengel', *Biomass Bioenerg.*, vol. 35, p. 495, 2011.
- [54] L. Tang, H. Huang, H. Hao et K. Zhao, *J. Electrostat.*, vol. 71, p. 839, 2013.
- [55] M. Hlina, M. Hrabovsky, T. Kavka et M. Konrad, *Waste Manage.*, vol. 34, p. 63, 2014.
- [56] S. A. Nair, K. Yan, A. J. M. Pemen et A. A. H. Drinkenburg, *J. Electrostat.*, vol. 61 (2), p. 117, 2004.
- [57] S. A. Nair, K. Yan, A. Safitri, A. J. M. Pemen, E. J. M. Van Heesch, K. J. Ptasinski et A. A. H. Drinkenburg, *J. Electrostat.*, vol. 63 (12), p. 1105, 2005.
- [58] M. Brothier, P. Gramondi, P. Poletiko, U. Michon, M. Labrot et A. Hacala, *High Temp. Mater. Process.*, vol. 11, p. 231, 2007.
- [59] L. Yu, X. Li, Y. Wang, S. Lu et J. Yan, *J. Phys. Chem. A*, vol. 114 (1), p. 360, 2010.
- [60] Y. N. Chun, S. C. Kim et K. Yoshikawa, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28 (8), p. 1713, 2011.
- [61] X. Zhu, T. Hoang, L. Llobban et R. G. Mallinson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44 (27), p. 274002, 2011.
- [62] F. Broust, «thèse de l'INPL,» 2003.
- [63] F. T. Ndiaye, «thèse de l'INPL,» 2008.
- [64] «PYROPLASM, Pyrolyse de la biomasse à haute température assistée par plasma non thermique,» Rapport scientifique final ANR, 2010.
- [65] J. Luche, Q. Falcoz, T. Bastien, J. P. Leninger, K. Arabi, O. Aubry, A. Khacef et J. Cormier, *IOP C. Ser. Mat. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 012011, 2012.
- [66] J. Luche, O. Aubry, A. Khacef et J. Cormier, «Conf. Gas Discharge,» Cardiff, 2008.
- [67] «Projet Plasmhyrad, combustion assistée par hydrogène et radicaux générés par un plasma non thermique,» Action Concertée Energie 2003, CNRS-Ministère de la Recherche, 2006.
- [68] E. El Ahmar, «Thèse de l'Université d'Orléans,» 2007.
- [69] E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef et J. Cormier, *Chem. Eng. J.*, vol. 116, p. 13, 2006.
- [70] El Ahmar, C. Met, A. Khacef et J. Cormier, «Conf. ISPC 17,» Toronto (Canada), 2005.
- [71] E. El Ahmar, A. Khacef et J. Cormier, «Conf. Hakone X,» Saga (Japon), 2006.
- [72] P. Glarborg, R. J. Kee, J. Grcar et J. A. Miller, «Sandia Report,» 1986.
- [73] R. J. Kee, F. M. Rupley et J. A. Miller, «Sandia Report,» 1989.
- [74] A. A. Konnov, «<http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>,» 2000. [En ligne]. [Accès le 2008].
- [75] A. A. Konnov, «Conf. Combustion Institute,» 2000.
- [76] J. Luche, O. Aubry, A. Khacef et J. Cormier, *Chem. Eng. J.*, vol. 149, p. 35, 2009.
- [77] D. Evans, L. A. Rosocha, G. K. Anderson, J. J. Koogan et M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 5378, 1993.

- [78] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Voghtlin, P. H. Wallman, A. Kutchi, C. P. Burkhart et J. R. Bayless, *Phys. Lett. A*, vol. 209, p. 69, 1995.
- [79] V. Puchkarev et M. Gundersen, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 3364, 1997.
- [80] L. N. Krasnoperov, L. G. Krshtopa et J. W. Bozzelli, *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 2, p. 248, 1997.
- [81] T. Yamamoto, *J. Electrostat.*, vol. 42, p. 227, 1997.
- [82] T. Oda, A. Kumada, K. Tanaka, T. Takahashi et S. Masuda, *J. Electrostat.*, vol. 35, p. 93, 1995.
- [83] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, p. 1, 2003.
- [84] R. McAdams, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, p. 2810, 2001.
- [85] J. Jarrige et P. Vervisch, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 113303, 2006.
- [86] T. Blackbeard, T. Demidyuk, S. L. Hill et J. C. Whitehead, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 29, p. 411, 2009.
- [87] N. Moreau, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, C. Postel et J. R. Vacher, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, p. 285201, 2010.
- [88] A. Mfopara, M. J. Kirkpatrick et E. Odic, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 29, p. 91, 2009.
- [89] K. P. Francke, H. Miessner et R. Rudolph, *Catal. Today*, vol. 59, p. 411, 2000.
- [90] S. Pasquiers, *Eur. Phys. J.-Appl. Phys.*, vol. 28 (3), p. 319, 2004.
- [91] J. Van Durme, D. J. W. Sysmans, C. Leys et H. van Langenhove, *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 74, p. 161, 2007.
- [92] O. Guaitella, F. Thevenet, E. Puzenat, C. Guillard et A. Rousseau, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 80, p. 296, 2008.
- [93] A. Ogata, K. Saito, H. H. Kim, M. Sugasawa, H. Aritani et H. Einag, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, p. 33, 2010.
- [94] A. Leray, «Thèse de l'Université d'Orléans,» 2012.
- [95] A. Khacef, J. M. Cormier et J. M. Pouvesle, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, p. 1491, 2002.
- [96] W. Tsang et R. F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, p. 1087, 1986.
- [97] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, W. Walker R et J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 21, p. 411, 1992.
- [98] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt et G. E. Vogtlin, *Pure Appl. Chem.*, vol. 71 (10), p. 1829, 1999.
- [99] W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, p. 887, 1988.
- [100] L. Magne, S. Pasquiers, K. Gadonna, P. Jeanney, N. Blin-Simiand, F. Jorand et C. Postel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 165203, 2009.
- [101] Y. Itikawa et N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, p. 1, 2005.

- [102] R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 18 (5), p. 555, 1986.
- [103] P. Pignolet, S. Hadj-Ziane, B. Held, R. Peyrous, J. M. Benas et C. Coste, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, p. 1069, 1990.
- [104] S. Pekarek, *Acta Polytech.*, vol. 43 (6), p. 47, 2003.
- [105] Y. S. Mok et I. S. Nam, *Chem. Eng. J.*, vol. 85 (1), p. 87, 2002.
- [106] R. Peyrous, *Ozone-Sci. Eng.*, vol. 12, p. 41, 1990.
- [107] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary et F. Jorand, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, p. 991, 2012.
- [108] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. Lissianki et Z. Qin, «<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>,» [En ligne]. [Accès en 2008].
- [109] Kintech Technologies, *Chemical Workbench 3.2*, Moscou.
- [110] T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme et N. Zulei-Seibert, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, p. 3855, 2002.
- [111] K. Kümmerer, *Chemosphere*, vol. 45, p. 957, 2001.
- [112] B. Jiang, J. Zheng, M. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan et Q. Xue, *Chem. Eng. J.*, vol. 236, p. 348, 2014.
- [113] «Projet AMPERES, programme ANR PRECODD,» [En ligne]. Available: projetamperes.cemagref.fr. [Accès en 2013].
- [114] I. Arslan-Alaton et S. Dogruel, *J. Hazard. Mater.*, vol. B112, p. 105, 2004.
- [115] S. Espuglas, D. M. Bila, L. Gustavo, L. G. T. Krause et M. Dezotti, *J. Hazard. Mater.*, vol. 149 (3), p. 631, 2007.
- [116] A. G. Trovo, S. A. S. Melo, R. Fernandes et P. Nogueira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 198, p. 215, 2008.
- [117] M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David, A. Medvedovici et V. I. Parvulescu, *Water Res.*, vol. 44, p. 3445, 2010.
- [118] L. A. Perez-Estrada, M. I. Maldonado, W. Gernjak, A. Ague, A. R. Fernandez-Alba, M. M. Ballesteros et S. Malato, *Catal. Today*, vol. 101, p. 219, 2001.
- [119] A. Längin, R. Alexy, A. König et K. Kümmerer, *Chemosphere*, vol. 75 (3), p. 347, 2009.
- [120] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta et N. Paxeus, *J. Hazard. Mater.*, vol. 122 (3), p. 243, 2005.
- [121] F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real et G. Roldán, *Chemosphere*, vol. 77 (1), p. 53, 2009.
- [122] E. S. Elmolla et M. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, p. 445, 2010.

- [123] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya et S. Preis, *Catal. Today*, vol. 151, p. 39, 2010.
- [124] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo et V. Belgiorno, *Water Res.*, vol. 43 (4), p. 979, 2009.
- [125] F. Ay et F. Kargi, *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, p. 622, 2010.
- [126] M. Magureanu, D. Piroi, F. Gherendi, N. B. Mandache et V. Parvulescu, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, p. 677, 2008.
- [127] M. A. Malik, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, p. 21, 2010.
- [128] P. Bruggeman et C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 053001, 2009.
- [129] A. Doubla, E. B. Tsagou-Sobze, D. Moussa, R. Burlica, E. Hnatiuc et J. L. Brisset, *Rev. Sci. Eau*, vol. 20 (3), p. 265, 2007.
- [130] P. Lukes, A. T. Appleton et B. R. Locke, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 40, p. 60, 2004.
- [131] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda et P. Sunk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, p. 409, 2005.
- [132] L. R. Grabowski, E. M. van Veldhuizen, A. J. M. Pemen et W. R. Rutgers, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, p. 3, 2006.
- [133] J. O. Jo et Y. S. Mok, *J. Zhejiang University Sci. A*, vol. 10 (9), p. 1359, 2009.
- [134] D. Gerrity, B. D. Stanford, R. A. Trenholm et S. A. Snyder, *Water Res.*, vol. 44 (2), p. 493, 2010.
- [135] B. R. Locke, M. Sato, M. Sunka, P. Hoffmann et J. S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, p. 882, 2006.
- [136] M. Magureanu, N. Mandache et V. I. Parvulescu, *Water Res.*, vol. 45, p. 3407, 2001.
- [137] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka et M. Louhi-Kultanen, *Ozone-Sci. Eng.*, vol. 35, p. 116, 2013.
- [138] P. Vanraes, A. Y. Nikiforov et C. Leys, Ch.16. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition, T. Mieno, Éd., InTech, 2016.
- [139] M. Magureanu, N. B. Mandache et V. I. Parvulescu, *Water Res.*, vol. 81, p. 124, 2015.
- [140] «www.specair-radiation.net/index.php,» [En ligne] [Accès en 2015].
- [141] J. S. Oh, S. Ito, H. Futura et A. Hatta, «Int. Sym. Plasm. Chem. 22 (ISPC22),» Antwerp, 2015.
- [142] F. Huang, L. Chen, H. Wang et Z. Yan, *Chem. Eng. J.*, vol. 162, p. 250, 2010.
- [143] Y. Liu, S. Mei, D. Iya-Sou, S. Cavadias et S. Ognier, *Chem. Eng. Process.*, vol. 10, p. 56, 2012.
- [144] Z. Linan, W. Yongjun, R. Zhijun, L. Guifang et K. Kai, *Plasma Source. Sci. T.*, vol. 15 (10), p. 1053, 2013.

- [145] M. Magureanu, B. N. Mandache et V. Parvulescu, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 27, p. 589, 2007.
- [146] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova et M. Clipek, *Plasma Source Sci. T.*, vol. 23, p. 015019, 2014.
- [147] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi et J. Troe, *J. Phys. Chem. Data Ref.*, vol. 26, p. 512, 1997.
- [148] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marott et D. Vogna, *Water. Res.*, vol. 37 (5), p. 993, 2003.
- [149] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna et C. Montalvo, *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 130, 2012.
- [150] M. Torun, Ö. Gültekin, D. Şolpan et O. Güven, *Environ. Technol.*, vol. 36 (8), p. 970, 2015.
- [151] L. Zhang, X. Yin et S. F. Li, *Chem. Eng. J.*, vol. 276, p. 185, 2015.
- [152] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano et M. d'Ischia, *J. Org. Chem.*, vol. 67, p. 6143, 2002.
- [153] P. Lukes et B. R. Locke, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, p. 4074, 2005.
- [154] J. Zhang, J. Chen et X. LI, *J. Water. Resour. Protect.*, vol. 2, p. 99, 2009.
- [155] K. H. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. E. Peterkin et W. W. Byszewski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68 (1), p. 13, 1996.
- [156] J. W. Frame, D. J. Wheeler, T. A. De Temple et J. G. Eden, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 1165, 1997.
- [157] K. H. Becker, K. H. Schoenbach et J. G. Eden, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, p. R55, 2006.
- [158] J. G. Eden, S. J. Park, N. P. Ostrom et K. F. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, p. 1644, 2005.
- [159] P. Sichler, S. Büttgenbach, L. Baars-Hibbe, C. Schrader et K. H. Gericke, *Chem. Eng. J.*, vol. 101, p. 465, 2004.
- [160] P. Kurunczi, H. Shah et K. Becker, *J. Phys. B*, vol. 32, p. L651, 1999.
- [161] I. Petzenhauser, L. D. Biborosch, U. Ernst, K. Frank et K. H. Schoenbach, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 4297, 2003.
- [162] D. D. Hsu et D. B. Graves, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, vol. 36, p. 2898, 2003.
- [163] H. I. Park, T. I. Lee, K. W. Park et H. K. Baik, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 3191, 2003.
- [164] Y. B. Guo et F. C.-N. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 337, 2003.
- [165] F. Adler, E. Davliatchine et E. Kindel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, p. 2291, 2002.
- [166] J. P. Boeuf, L. C. Pitchford et K. H. Schoenbach, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 071501, 2005.
- [167] A. Rousseau et X. Aubert, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, p. 1619, 2006.
- [168] X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech et A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. T.*, vol. 16, p. 23, 2007.

- [169] R. Foest, M. Schmidt et K. Becker, *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 248, p. 87, 2006.
- [170] M. K. Kulsreshath, L. Schwaderlé, L. J. Overzet, P. Lefauchaux, J. Ladroue, T. Tillocher, O. Aubry, M. Woytasik, G. Schelcher et R. Dussart, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, p. 285202, 2012.
- [171] J. G. Eden, S. J. Park, N. P. Ostrom, S. T. McCain, C. J. Wagner, B. A. Vojak, J. Chen, C. Liu, P. von Allmen, F. Zenhausern, D. J. Sadler, C. Jensen, D. L. Wilcox et J. J. Ewing, *J. Phys D: Appl. Phys.*, vol. 36, p. 2869, 2003.
- [172] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd éd., Hoboken (NJ), NJ: Wiley, 2005.
- [173] T. Dufour, L. J. Overzet, R. Dussart, L. C. Pitchford, N. Sadeghi, P. Lefauchaux, M. Kulsreshath et P. Ranson, *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, p. 565, 2010.
- [174] R. Livengood, S. Tan, Y. Greezweig, J. Notte et S. McVey, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, p. 3244, 2009.
- [175] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler et J. P. Biersmark, *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 268, p. 1818, 2010.

