

THÈSE

présentée à

L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Préparée au sein de

L'Ecole Doctorale

ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE
de Lyon

par

Yoann-Nicolas JAFFRÉ

Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote

soutenue publiquement le 7 Octobre 2010 devant commission d'examen

S. Agnel,	Professeur – <i>IES-GEM</i> Université de Montpellier	Président
C. Brosseau,	Professeur – <i>LEST</i> Université de Bretagne Occidentale de Brest	Rapporteur
O. Eichwald,	Professeur – <i>LAPLACE</i> Université Paul Sabatier de Toulouse	Rapporteur
C. Joubert,	Professeur – <i>AMPERE</i> Université Claude Bernard de Lyon	Examineur
T. Aka,	Maître de Conférence – <i>AMPERE</i> École Centrale de Lyon	Co-directeur de thèse
A. Beroual,	Professeur – <i>AMPERE</i> École Centrale de Lyon	Directeur de thèse

THÈSE

OPTIMISATION DE RÉACTEURS À
PLASMAS NON-THERMIQUES POUR LE
TRAITEMENT DES OXYDES D'AZOTE

Yoann-Nicolas JAFFRÉ



ECOLE CENTRALE DE LYON

DIRECTION DE LA RECHERCHE

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	maître de conférences	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	maître de conférences	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL

GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	INL	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SEASSAL Christian	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 19

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 22

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL

GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SINOUE Jean-Jacques	maître de conférences	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL

90

Remerciements

JE tiens tout d'abord à remercier MM. Abderrahmane Beroual, Professeur à l'école Centrale de Lyon, et Thomas Aka, Maître de Conférence à l'école Centrale de Lyon, pour m'avoir accueilli dans leur équipe, avoir dirigé cette thèse et m'avoir apporté leur confiance et leur soutien qui m'ont été précieux.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Merci à M. Serge Agnel, Professeur à l'Université de Montpellier, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, à MM. les Professeurs Christian Brosseau de l'Université de Bretagne Occidentale de Brest, et Olivier Eichwald de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, et merci à M. Charles Joubert, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble de la communauté du laboratoire Ampère, pour l'accueil et les nombreux moments partagés au cours de ces années qui resteront inoubliables.

Je remercie profondément ma famille pour son amour et mes amis que je ne saurais citer sans oublier quelqu'un à qui je pense fort aussi : Alban, Anaïs, Anas, Arnaud, Auré, Benj, BUC, Caro, CathD, CathrL, César, CC, Del, Elo, George, Hung, Jeannou, Jérem, Johan, Ju, Jue, Manu, Manue, Marina, Martine, Matt, Maude, Nico, Richard, Sapin, Sam, Seb, Slama, Steph, Stéphane, Sylvestre et mention spéciale à Nath qui a été fantastique.

A Tous, un Grand Merci,

Yoann-Nicolas

Titre : Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote

Mots clés : Champs Électriques ; Haute tension ; Plasmas ; Énergie ; Réacteur ; Barrière diélectrique ; Étude expérimentale ; Dépollution ; Électrotechnique

Title : *Non-thermal plasma reactor optimizations for nitrogen oxide treatments*

Keywords : *Electric fields ; High voltage ; Plasmas ; Energy ; Reactor ; Dielectric barrier ; Experimentations ; Depollution ; Electrical engineering*

Résumé

MALGRÉ les récentes avancées technologiques, les combustions thermiques des véhicules génèrent toujours trop de gaz polluants et les systèmes purement catalytiques ne parviennent pas à les traiter efficacement pour toutes les phases de fonctionnement des moteurs. Les oxydes d'azote font partie des gaz polluants les plus préoccupants, pour lesquels il est urgent de trouver une solution. Ce travail est dédié à la mise en œuvre d'une de ces solutions par l'utilisation des plasmas non-thermiques. La maîtrise et la compréhension des décharges dans les gaz permettent de générer des plasmas non-thermiques, où seuls les électrons sont portés à haute température. Les traitements par plasmas non-thermiques ne provoquent pas d'échauffement significatif du gaz, mais produisent néanmoins des modifications moléculaires importantes. Sous l'influence de champs électriques intenses, et selon la composition initiale des gaz, les oxydes d'azote sont oxydés ou réduits. Afin de modifier favorablement la réactivité des gaz, différentes configurations géométriques de réacteurs ont été optimisées et réalisées. L'optimisation de chaque géométrie est basée sur des calculs en champ électrostatique, pour lesquels l'amplitude de la tension appliquée est inférieure à 20 kV. Certains réacteurs sont pourvus d'une barrière diélectrique, dont la disposition, les dimensions et la nature du matériau sont variables. Un banc expérimental spécifique a été réalisé pour évaluer les performances des réacteurs sur le traitement des oxydes d'azote. Différentes sources de tension ont été testées. L'analyse des décharges s'appuie sur la mesure des tensions et des courants. Les expériences ont montré que pour une géométrie fil-cylindre, associée à une source de tension AC moyenne fréquence appropriée, la réduction des oxydes d'azote dans du diazote est proche de 80 %.

Direction de recherche :

A. Beroual, Professeur à l'[École Centrale de Lyon](http://www.ec-lyon.fr), aberoual@ec-lyon.fr

T. Aka, Maître de conférence à l'[École Centrale de Lyon](http://www.ec-lyon.fr), taka@ec-lyon.fr

Laboratoire AMPÈRE–CNRS-UMR5005 – <http://www.ampere-lab.fr/>

[Ecole Centrale de Lyon](http://www.ec-lyon.fr)

36 Av. Guy de Collongue
69134 ECULLY CEDEX (FRANCE)

Version électronique de cette thèse :
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00xxxxxx>

Title : Non-thermal plasma reactor optimizations for nitrogen oxide treatments

Keywords : Electric fields, High voltage, Plasmas, Energy, Reactor, Dielectric barrier, Experimentations, Depollution, Electrical engineering

Titre : *Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote*

Mots clés : *Champs Électriques ; Haute tension ; Plasmas ; Énergie ; Réacteur ; Barrière diélectrique ; Étude expérimentale ; Dépollution ; Électrotechnique*

Abstract

DESPITE recent technological advances, thermal combustion in vehicles still generates a large amount of polluting gases that pure catalytic systems are unable to treat efficiently during the various phases of motor function. Nitrogen oxides are among the more problematic of the polluting gases, and a solution for their removal is critical. This work is aimed at the implementation of a solution using non-thermal plasma. The control and understanding of electrical discharges in gas enables to generate non-thermal plasmas, where only the electrons are raised to a high temperature. A non-thermal plasma treatment does not significantly heat the gas, but it still triggers important molecular changes. Under the influence of intense electric fields and depending on the initial gas composition, nitrogen oxides are either oxidized or reduced. In order to increase the gas reactivity, different geometric configurations of the reactors have been optimized and implemented. The optimization of each configuration is based on calculations of the electrostatic field, for which the amplitude of applied voltage was kept lower than 20 kV. Some of the reactors were constructed with dielectric barriers with varying arrangements, sizes, and materials. To evaluate reactor treatment efficiency of nitrogen oxides, a specialized experimental bench was constructed. Different voltage sources were tested, and the discharge was analyzed via voltage and current measurements. The experiments showed that 80 % of the nitrogen oxides in nitrogen could be reduced using a wire-cylinder configuration with a suitable intermediate frequency AC voltage source.

Research direction :

A. Beroual, Professor at [Centrale Lyon](http://www.centrale-lyon.fr), aberoual@ec-lyon.fr

T. Aka, Associate professor at [Centrale Lyon](http://www.centrale-lyon.fr), taka@ec-lyon.fr

[AMPÈRE Laboratory–CNRS-UMR5005](http://www.ampere-lab.fr/) – <http://www.ampere-lab.fr/>
[Centrale Lyon](http://www.centrale-lyon.fr/)

36 Av. Guy de Collongue
69134 ECULLY CEDEX (FRANCE)

Thesis electronic version :
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00xxxxxx>

Glossaire

α	1 ^{er} coefficient de Townsend
a	Accélération
β	3 ^e coefficient de Townsend
C	Capacité électrique
Cn	Paramètre de normalisation
δ	Paramètre de Peek
d	Distance au conducteur
D	Induction électrique
D_t	Diamètre tube
ϵ	Energie (J)
ϵ_i	Etat d'énergie
ϵ	Permittivité diélectrique
ϵ_0	Permittivité du vide ($\epsilon = 8.85 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$)
ϵ_r	Permittivité relative
η	Viscosité dynamique
e_{fem}	Force électromotrice
e_0	Epaisseur sans diélectrique
e_r	Epaisseur du diélectrique
E	Champ électrique
E_A	Energie d'activation d'une réaction chimique ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E_{cr}	Champ critique
E_{lim}	Champ limite d'ionisation
E_{peek}	Champ électrique de Peek
E_0	Champ électrique dans le vide
E_r	Champ électrique dans le diélectrique
Φ	Flux magnétique
f	Fréquence
f_i	Fonction de distributions électroniques
F	Force
γ	2 ^e coefficient de Townsend
γ_m	Rapport des masses
$< G - value >$	Nombre de réactions par molécule pour 100 eV d'énergie introduite
$\hbar\nu$	Energie photonique réduite
H	Hauteur
I	Courant électrique
J	Densité de courant électrique
k	Constante de Boltzmann ($k = 1.3806503 \cdot 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$)
k_f	Force de frottement
k_R	Constante de vitesse de réaction
K	Constante diélectrique, $K = 3.1$ pour l'air
λ	Libre parcours moyen
λ_O	Longueur d'onde
λ_R	Richesse du mélange

l	Largeur
L	Inductance électrique
ν	Fréquence de collision
ν_m	Fréquence effective de transfert des moments
n	Densité
n_e	Densité électronique
N	Nombre total de particules
N_s	Nombre de spires
m, M	Masse
m_e	Masse d'un électron ($9.109 \cdot 10^{-31} kg$)
μ_e	Mobilité électronique
μ_0	Perméabilité relative de l'air ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H \cdot m^{-1}$)
p	Pression
ppm	Particules par million
P	Puissance électrique
q	Charge électrique
q_e	Charge d'un électron ($q_e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$)
Q	Charge électrique totale
ρ	Charge d'espace
r	Rayon, coordonnée cylindrique
R	Constante molaire des gaz parfaits ($R = 8.31452 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds
R_{ext}	Rayon électrode externe
R_{in}	Rayon électrode interne
R_1, R_2	Rayon de sphère
R_p	Rayon de pointe
σ_{eff}	Section efficace de collision
S	Section
τ	Constante de temps
τ_{on}	Intervalle de temps de fonctionnement
τ_{off}	Intervalle de temps de repos
t	Temps
T	Température
$T(\%)$	Taux d'utilisation de la source
v	Vitesse des charges électriques
U	Tension électrique
U_{eff}	Tension efficace
$\bar{v}$	Vitesse moyenne d'écoulement
v_d	Vitesse de dérive électronique
V	Potentiel électrique
ω_0	Fréquence de résonance
x, y	Variables coordonnées cartésiennes
z	Variable, coordonnée cylindrique
Z	Impédance électrique

Table des matières

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches	i
Remerciements	v
Résumé	vii
Abstract	ix
Glossaire	xi
Table des matières	xv
Table des figures	xix
Liste des tableaux	xxii
Introduction Générale	1
<i>Problématique, objectifs et structure de la thèse</i>	
1 Contexte et Situation	7
<i>Environnement, Pollution, Traitement des oxydes d'azotes (NOx)</i>	
1.1 Introduction	9
1.2 Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement	9
1.2.1 Combustion d'hydrocarbures	9
1.2.2 Monoxyde de carbone	10
1.2.3 Oxydes d'azotes	11
1.2.4 Ozone	12
1.2.5 Particules	12
1.2.6 Oxydes de soufre	14
1.2.7 Composés organiques volatiles	14
1.2.8 Normes appliquées aux émissions	14
1.3 Formation de polluants lors de la combustion	16
1.3.1 Mécanismes de formation des NOx	16
1.3.2 Composition générale d'un gaz d'échappement	16
1.4 Méthodes de traitement des gaz d'échappement	17
1.4.1 Traitement des particules	18
1.4.2 Catalyseurs	18
1.4.3 Recirculation des gaz d'échappement - Méthode DeNOx	19
1.4.4 Réduction de la température de combustion - Méthode DeNOx	20
1.4.5 Réduction du temps de résidence - Méthode DeNOx	20
1.4.6 Réduction chimique des NOx - Méthode DeNOx	20
1.4.7 Eliminer l'azote du comburant - Méthode DeNOx	21
1.4.8 Oxydation des NOx	21

TABLE DES MATIÈRES

1.4.9	Piège à NO_x - Méthode $DeNO_x$	21
1.4.10	Combinaison des techniques	21
1.4.11	Introduction sur l'utilisation des plasmas froids pour le traitement des gaz industriels	22
1.5	Catalyseurs de Réduction Sélective - <i>SCR</i>	23
1.5.1	Catalyse sélective à base d'ammoniac	23
1.5.2	Catalyse sélective à base d'hydrocarbures	24
1.6	Conclusion	25
2	Génération de Plasmas par Décharges Electriques	27
	<i>Principes, Formules, Définitions</i>	
2.1	Introduction	30
2.2	Plasma - Définition	30
2.3	Mécanisme des décharges en champ uniforme	31
2.3.1	Mécanique classique de Newton appliquée au mouvement d'une charge	31
2.3.2	Mécanisme de Townsend	32
2.3.3	Coefficients de Townsend	34
2.3.4	Courbes de Paschen	35
2.4	Mécanisme des décharges en champ électrique non-uniforme	36
2.4.1	Mécanismes de décharges à pression atmosphérique	36
2.5	Champs électriques pour différentes géométrie de réacteurs à plasmas	39
2.5.1	Géométries des réacteurs à plasmas	39
2.5.2	Introduction d'un diélectrique et capacité équivalente	40
2.5.3	Calcul de champ pour la génération de décharges couronnes	42
2.5.4	Calcul du nombre Reynolds	43
2.6	Modélisation analytique du plasma hors équilibre thermique	43
2.6.1	Statistique des plasmas	43
2.6.2	Calcul d'énergie électronique	44
2.6.3	Outils de modélisation	46
2.7	Espèces ionisées ou dissociées	48
2.7.1	Processus collisionnels	49
2.7.2	Energie des espèces	50
2.7.3	Taux de réaction	50
2.7.4	Oxydation par les radicaux	51
2.7.5	Transformations Chimiques en fonction des paramètres du gaz	52
2.8	Paramètres d'évaluation de la décharge	53
2.8.1	Schémas électriques équivalents de la charge	53
2.8.2	Relevés des caractéristiques de courants, tensions, puissances	55
2.8.3	Luminosité de la décharge	60
2.9	Traitement des NO_x par Plasmas Non-Thermiques	61
2.9.1	Traitements par plasmas dans l'industrie	61
2.9.2	Géométries utilisées pour le traitement des NO_x par plasmas froids	62
2.9.3	Couplage Plasma et <i>SCR</i> (PE- <i>SCR</i>)	65

2.10 Conclusion	69
3 Matériels et Méthodes	71
<i>Développement du projet et du système expérimental</i>	
3.1 Introduction	73
3.2 Sources de tension	73
3.2.1 Source continue	73
3.2.2 Source impulsionnelle	75
3.2.3 Source alternative	84
3.3 Géométrie des réacteurs	86
3.3.1 Réacteurs sans barrière diélectrique	87
3.3.2 Réacteurs avec barrière diélectrique	90
3.4 Répartition du champ électrique	93
3.4.1 Détermination du seuil d'initiation des décharges couronnes . . .	93
3.4.2 Calcul de la capacité équivalente et distribution du champ électrique	94
3.5 Energies électroniques associées	104
3.6 Mesure des paramètres électriques	105
3.6.1 Mesure de tension	106
3.6.2 Capteurs de courant	106
3.6.3 Oscilloscopes	108
3.7 Mesure des NO _x	108
3.8 Génération des gaz simulés et des gaz réels	109
3.8.1 Gaz de simulation	109
3.8.2 Gaz réels	109
3.9 Equipement salle et sécurité	111
3.10 Conclusion	112
4 Applications et résultats	113
<i>Résultats et synthèse des résultats</i>	
4.1 Introduction	115
4.2 Géométrie fil-cylindre sans diélectrique	115
4.2.1 Source de tension continue	115
4.2.2 Source de tension impulsionnelle	116
4.2.3 Source de tension alternative	116
4.3 Géométrie fil-cylindre avec diélectrique	119
4.3.1 Source alternative 50 Hz	119
4.3.2 Source G2000	120
4.4 Géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique	123
4.4.1 Source alternative 50 Hz	123
4.4.2 Source G2000	127
4.5 Performances sur la réduction des NO _x	128
4.5.1 Géométrie Cylindre-Cylindre avec barrière diélectrique	128
4.5.2 Géométrie disque-cylindre avec deux barrières diélectriques . . .	129
4.5.3 Géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique	131

TABLE DES MATIÈRES

4.6	Performances sur l'oxydation des NO_x	134
4.7	Synthèse	136
4.8	Conclusion	140
5	Conclusion	141
	Bibliographie	145
	Annexe I	157
	<i>Principales collisions dans un gaz monoatomique et diatomique</i>	
	Annexe II	159
	<i>Principales réactions DeNO_x dans un mélange gazeux en l'absence d'hydrocarbures</i>	
	Autorisation de soutenance	161

Table des figures

1	Concentrations atmosphériques des principaux gaz à effets de serre au cours des 20 derniers siècles [1]	3
2	Comparaison à 2 modèles des observations du changement climatique global : Simulation de l'évolution naturelle de la température (en bleu) - Simulation avec prise en compte des sources anthropiques (en rouge) [1].	4
1.1	Mécanisme simplifié de formation des suies	10
1.2	Mécanisme simplifié de la formation de l'ozone dans l'atmosphère sous l'influence de la présence de NO_x et de COV [Drire]	12
1.3	Conception artistique d'une particule Diesel [2]	13
1.4	Efficacité d'une catalyse 3-voies en fonction de la richesse www.eobd.fr .	19
1.5	Analyse d'une série de SCR- NH_3 sur support Cu-ZSM ₅ avant (pleins) et après (vides) un vieillissement à 700°C [3]	25
2.1	Courbe caractéristique des mécanismes de décharges dans l'air à faible pression géométrie plan - plan distance inter-électrodes 1cm [4]	33
2.2	Courbes de Paschen	35
2.3	Différentes zones caractéristiques de la décharge couronne [5, 6]	38
2.4	Différentes configurations d'électrodes pour la génération de plasmas froids	40
2.5	(a) Puissance consommée lors d'un processus collisionnel conduisant à des états vibratoires, excités, dissociés et ionisés de N_2 et O_2 . (b) G-values calculées pour la dissociation et la ionisation dans de l'air sec, en fonction de l'énergie moyenne des électrons dans un plasma de décharge [7] . . .	52
2.6	Schémas électriques équivalents à un réacteur avec barrière diélectrique : (a) Représentation de la phase de décharge comme une source [8] ;(b) Représentation avec impédance équivalente (Z) de la phase de décharge [9]	54
2.7	Circuit équivalent d'un système de formation d'impulsion couplé à une source continue pour un traitement par plasma [10]	57
2.8	Génération d'une impulsion de tension, courant et puissance associés [11]	58
2.9	Echelle des fréquences	59
2.10	Relevés de courant et tension [12]	60
2.11	Principe général du fonctionnement d'un couplage plasma et catalyse SCR [13]	66
2.12	Dépollution d'un gaz d'échappement Diesel par couplage Plasma - Catalyse (Pt-Based) [14]	67
3.1	Simulation tension et courant d'une impulsion de tension sur une charge capacitive de 8.85 pF ; $U_{max} = 10\text{ kV}$; $dV/dt = 1\text{ kV/ns}$	77

TABLE DES FIGURES

3.2	Schéma équivalent d'un générateur d'impulsions haute tension associant en série des thyristors	79
3.3	Système impulsionnel haute tension avec de bas en haut la plaque de semi-conducteurs 9 kV, le générateur primaire d'impulsion et le boîtier de commande	80
3.4	Plaque de semi-conducteurs 20 kV	80
3.5	Eclateurs d'un générateur de Marx à l'instant de la décharge	81
3.6	Rotary Spark Gap (éclateur à gaz) - 250 Hz	81
3.7	Photo des différentes électrodes utilisées pour la réalisation des rotary spark gap	82
3.8	Schéma équivalent du Rotary Spark Gap	82
3.9	Oscillogramme de tension correspondant au montage de la figure 3.8 avec $U_{DC} = 15 \text{ kV}$ $C_{\text{reacteur}} = 100 \text{ pF}$ et $R_0 = 100 \text{ M}\Omega$ - $\Delta x = 50 \text{ ms/div}$; $\Delta y = 2 \text{ kV/div}$	82
3.10	Schéma du Rotary Spark Gap	83
3.11	Montage expérimental d'un réacteur à décharge sans barrière diélectrique alimenté par une source impulsionnelle 230 Hz, 40 kV	84
3.12	Photo du G2000 et connectique associée	85
3.13	Oscillogramme de la tension type délivrée par le G2000	86
3.14	Oscillogrammes de tension typiques obtenus avec le G2000 pour différents temps de maintien et de relaxation	86
3.15	Schéma du premier réacteur réalisé	87
3.16	Synoptique du réacteur fil-cylindre sans diélectrique	88
3.17	Embout d'un réacteur fil-cylindre sans diélectrique	89
3.18	Photo d'un réacteur fil-cylindre sans diélectrique interne en PVC	90
3.19	Réacteurs disque-cylindre et Liebig (2 diélectriques)	91
3.20	Plans du réacteur cylindre-cylindre avec diélectrique en quartz	92
3.21	Plan du réacteur fil-cylindre avec diélectrique en PTFE	92
3.22	Tracé de la formule de Peek (2.32) pour l'air à température ambiante en géométrie fil-cylindre et en fonction du rayon de l'électrode interne	94
3.23	Schéma équivalent d'un réacteur comportant un diélectrique représenté par 2 condensateurs en série	95
3.24	Volume maximal occupé par la décharge en fonction du rayon de l'électrode interne et pour différentes amplitudes de tension (<i>Résolution électrostatique</i>)	97
3.25	Géométrie Fil-Cylindre tracée sous Flux 2D	99
3.26	Résultats de simulation en électrostatique sous Matlab et Flux du champ électrique en fonction de la coordonnée radiale à $U = 15 \text{ kV}$ avec et sans diélectrique	100
3.27	Simulation axisymétrique d'un réacteur cylindre-cylindre sous Flux 2D	101
3.28	Résultats de simulation en géométrie cylindre-cylindre pour différentes valeur de perméabilités relatives	102
3.29	Comparaison de la distribution du champ électrique en fonction de la position du diélectrique $U = 15 \text{ kV}$; $\varepsilon = 4.6 * \varepsilon_0$	103
3.30	Profil de distribution du champ électrique pour les 2 géométries disque-cylindre et tube de Liebig	103

3.31	Fonctions de distribution de l'énergie électronique pour plusieurs valeurs de champs réduits en Td pour un mélange 80 % N_2 , 10 % O_2 , 10% CO_2 avec un niveau d'ionisation défini nul	105
3.32	Schéma électrique équivalent d'une sonde de courant résistive 50 Ω . . .	107
3.33	Banc Moteur Langlois <i>VL11</i> monocylindre - 4 temps - 50 cm^3	110
4.1	Caractéristiques courant-tension des décharges couronnes en géométrie fil-cylindre sans diélectrique pour différentes amplitudes de tension alternative 50 Hz ; en noir la tension ; en bleu le courant mesuré ; en rouge une interpolation du courant calculée à partir d'un polynôme de Bézier . . .	118
4.2	Caractéristiques courant-tension des décharges en géométrie fil-cylindre avec diélectrique pour différentes amplitudes de tension alternative 50 Hz ; en rouge la tension ; en bleu le courant mesuré	121
4.3	Détails de l'alternance négative du courant de la figure 4.2(e)	122
4.4	Oscillogrammes de tension et de courant pour le réacteur fil-cylindre avec barrière alimenté par le G2000 avec $f = 99\text{ kHz}$, $\Delta y_{jaune} = 5\text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 10\text{ mA/div}$, $\Delta x = 5\text{ }\mu\text{s/div}$	122
4.5	Photographies de décharges produites à l'intérieur du réacteur fil-cylindre avec barrière diélectrique en PTFE pour différentes fréquences d'alimentation de la source de tension G2000	124
4.6	Comparaison de la répartition des pics de courants entre la géométrie fil-cylindre, oscillogrammes de gauche, et la géométrie cylindre-cylindre, oscillogrammes de droite ; $\Delta y_{jaune} = 5\text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 5\text{ mA/div}$, $\Delta x = 2\text{ ms/div}$	125
4.7	Oscillogrammes de tension et de courant en géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique en quartz pour différentes valeur de débits de gaz $0 < q < 100\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$; $U_{eff} = 12.3\text{ kV}$ et $f = 50\text{ Hz}$; $\Delta y_{jaune} = 5\text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 40\text{ mA/div}$, $\Delta x = 2\text{ ms/div}$	126
4.8	Photographie de la luminescence des décharges obtenues pour une tension alternative $U_{eff} \approx 25\text{ kV}$; $f = 50\text{ Hz}$, en géométrie cylindre-cylindre avec une barrière diélectrique externe en quartz	126
4.9	Oscillogrammes de tension et de courant obtenus avec le G2000 pour la géométrie cylindre-cylindre comportant un diélectrique en quartz ; $U_{eff} = 8\text{ kV}$ et $f = 99\text{ kHz}$, $\Delta y_{jaune} = 5\text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 40\text{ mA/div}$, $\Delta x = 2\text{ }\mu\text{s/div}$	127
4.10	Réduction des NO_x en géométrie cylindre-cylindre avec une barrière diélectrique en quartz, source alternative 50 Hz, débit $q \approx 10\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.	129
4.11	Réduction des NO_x en géométrie disque-cylindre avec 2 diélectriques, source alternative G2000, débit $q \approx 20\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	131
4.12	Réduction des NO_x en géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique en PTFE, source alternative G2000, débit $q \approx 20\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	133
4.13	Oxydation des NO_x en géométrie cylindre-cylindre avec barrière diélectrique en quartz, source alternative G2000, débit $q \approx 30\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ et $40\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$	135
4.14	Photos du réacteur fil-cylindre avec barrière diélectrique en verre, sans et avec décharges source 50 Hz	137

Liste des tableaux

1.1	Normes européennes	15
1.2	Emissions primaires majoritaires des gaz d'échappement et minoritaires mais plus toxiques [15]	17
2.1	Constantes pour le calcul du coefficient d'ionisation de Townsend [16] .	35
2.2	Permittivité relative de quelques matériaux	42
2.3	Energies de dissociation et d'ionisation de quelques espèces (NIFS data- base et [17])	51
2.4	Performances du plasma seul sur le traitement des NO_x	64
2.5	Performances du couplage plasma-SCR sur le traitement des NO_x . . .	68
1	Principales collisions liées aux décharges dans un gaz [17]	157
2	Principales réactions de DeNO _x [100]	159

Un physicien moderne étudie la physique quantique les lundis, mercredis et vendredis et médite sur la théorie de la relativité gravitationnelle les mardis, jeudis et samedis. Le dimanche, il prie... pour que quelqu'un trouve la corrélation entre les deux.

Norbert Wiener

Introduction Générale

▷ En début de chaque chapitre nous proposerons un résumé des principales contributions du chapitre à venir.

Sur la page suivant chaque résumé, une table des matières du chapitre est insérée. ◁

Le réchauffement climatique n'a jamais été aussi rapide qu'aujourd'hui et la concentration actuelle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère est supérieure à celle des 650 000 dernières années [1]. Les anomalies climatiques relevées depuis la seconde moitié du XX^e siècle indiquent clairement que les pollutions d'origine anthropique seraient responsables d'un réchauffement trop rapide. La Figure 1 montre un accroissement brutal de la concentration des polluants vers 1750, lié à l'activité humaine. La combustion des énergies fossiles en est la principale cause et l'action à entreprendre, à l'encontre de la pollution, doit être d'ampleur proportionnelle à l'attente devant le problème.

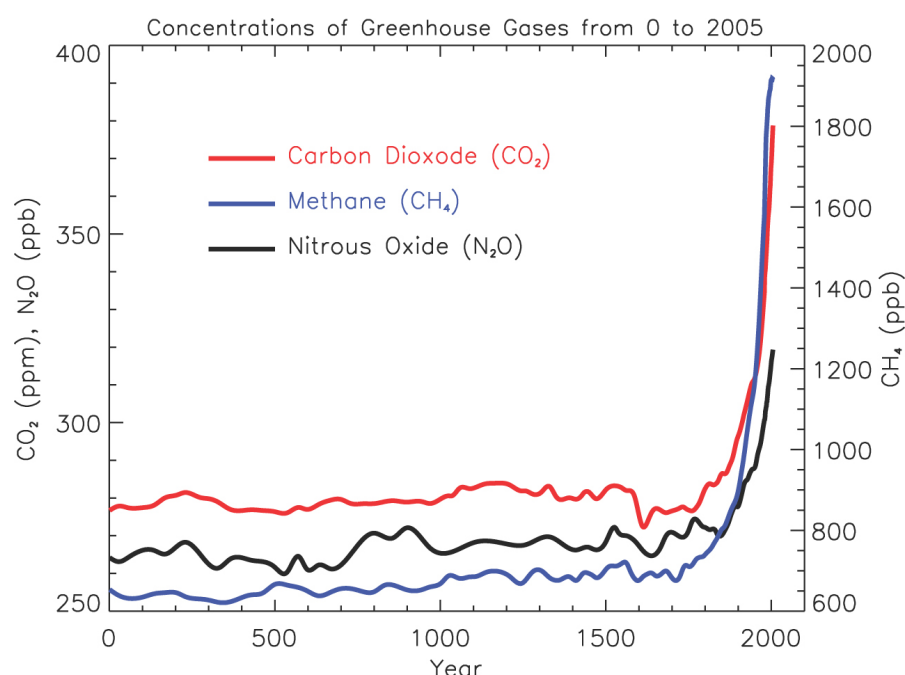


FIGURE 1 – Concentrations atmosphériques des principaux gaz à effets de serre au cours des 20 derniers siècles [1]

Les stations météorologiques du monde enregistrent une augmentation de la température moyenne de 0.5°C à 0.7°C depuis 1860. La Figure 2 présente les résultats de ces observations sur l'ensemble du globe. Le niveau de la mer monte, les glaciers reculent et parfois disparaissent. Les derniers rapports des spécialistes du climat [1, 18, 19] indiquent clairement que la décennie à venir doit impérativement connaître de profonds changements dans l'évolution des émissions de polluants.

Recherche et société ont récemment pris conscience de la gravité des problèmes d'environnement, et de la nécessité d'inscrire la maîtrise de l'énergie dans le cadre du développement durable. Malgré les récents développement, qui ont permis de réduire

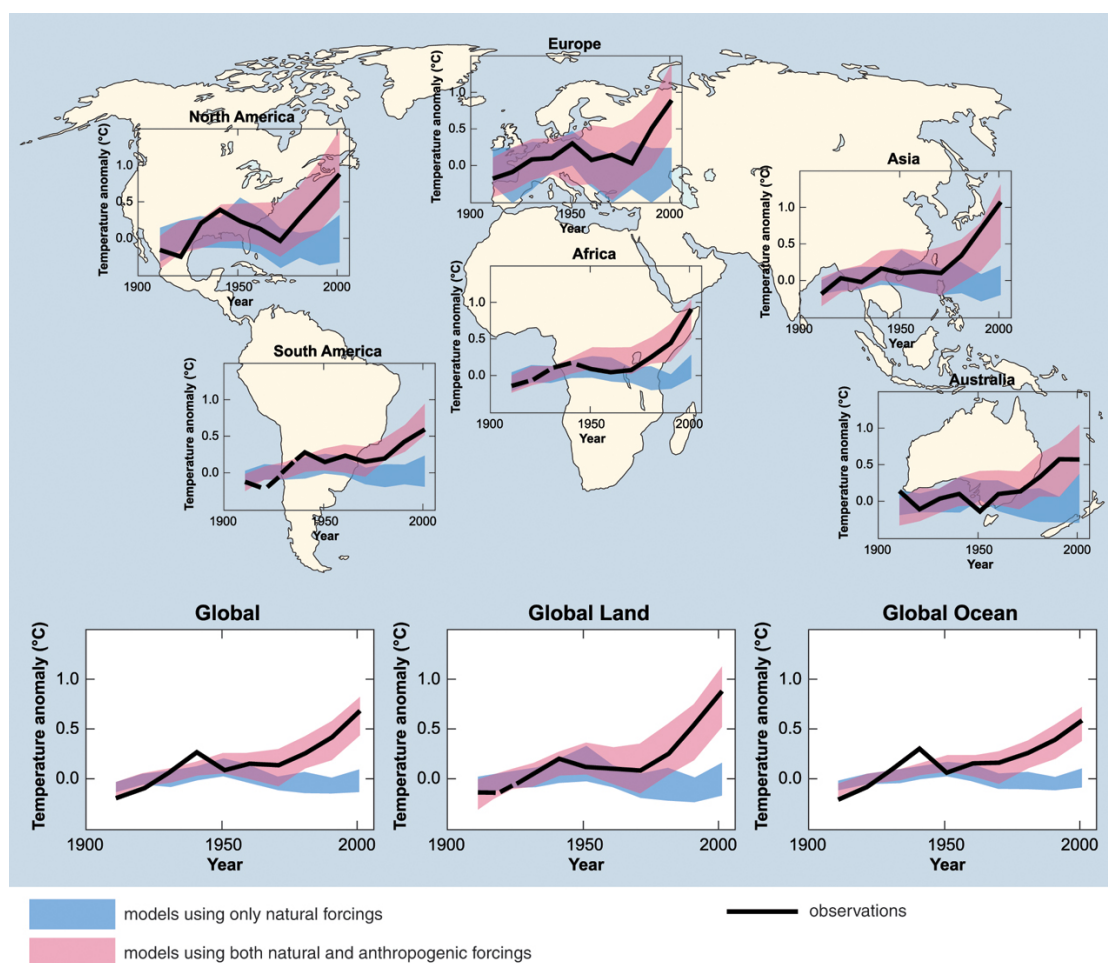


FIGURE 2 – Comparaison à 2 modèles des observations du changement climatique global : Simulation de l'évolution naturelle de la température (en bleu) - Simulation avec prise en compte des sources anthropiques (en rouge) [1].

les émissions d'oxydes de carbone et d'accroître les rendements, les véhicules à moteur thermique polluent toujours trop. Les oxydes d'azote, ou NO_x , font partie des principaux polluants atmosphériques émis par les combustions et pour lesquels il est urgent de trouver une solution.

Ce travail porte sur la compréhension des mécanismes de décharges et l'optimisation des champs électriques pour le traitement des molécules polluantes dans un gaz. Le développement de cette activité liée à l'études des matériaux diélectriques, s'inscrit dans une dynamique de recherche du laboratoire Ampère, sur l'interaction entre les champs électriques et l'environnement. Cette thèse a pour objectif d'appliquer le savoir-faire et les connaissances des mécanismes de décharges au traitement des NO_x .

Des champs électriques intenses permettent de générer des plasmas non-thermiques, susceptibles d'augmenter la réactivité des espèces d'un gaz. Les plasmas pourraient ainsi orienter favorablement les réductions sélectives catalytiques (SCR), pour toutes les phases de fonctionnement des moteurs thermiques, et sans élévation de la température. Des réacteurs à décharges ont été développés, optimisés et expérimentés pour différentes conditions de tension et de paramètres du gaz, afin de réduire ou d'oxyder les NO_x . Une plateforme expérimentale a été élaborée pour déterminer les performances de ce système de traitement par plasmas non-thermiques.

Bien que résolument tourné vers le génie électrique, ce sujet est pluridisciplinaire puisqu'il aborde aussi la physique des plasmas, la chimie des espèces gazeuses, la catalyse ou encore les moteurs thermiques. Ce manuscrit comporte quatre chapitres.

Tout d'abord, en chapitre 1, la description du contexte sera accompagnée d'informations sur les polluants en général et les méthodes de traitements déjà existantes pour les véhicules.

Le chapitre 2 présente les principaux mécanismes de décharges dans un gaz, ainsi qu'un résumé des connaissances actuelles dans le traitement des oxydes d'azote par des plasmas non-thermiques.

Ensuite, le chapitre 3 propose des méthodes pour la réalisation de réacteurs à plasmas non-thermiques et les éléments nécessaires à la constitution d'un dispositif expérimental pour le traitement des gaz d'échappement.

Enfin, en chapitre 4, des résultats de performances électriques et chimiques sont présentés pour différentes géométries de réacteurs et sources de tension.

On ne peut pas peindre éternellement des femmes qui tricotent et des hommes qui lisent.

Edvard Munch

1

Contexte et Situation

▷ Ce chapitre commence par exposer le problème lié à la santé et l'urgence du traitement des NOx.

On y trouve également les propriétés des différents polluants émis par les moteurs thermiques modernes et les possibilités offertes par les post-traitements existants.

Il sera montré que malgré les efforts produits par les grands constructeurs et les pétroliers, les gaz d'échappement sont encore mal traités et constituent un sujet encore en plein développement. ◁

Plan du chapitre

1.1	Introduction	9
1.2	Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement . . .	9
1.2.1	Combustion d'hydrocarbures	9
1.2.2	Monoxyde de carbone	10
1.2.3	Oxydes d'azotes	11
1.2.4	Ozone	12
1.2.5	Particules	12
1.2.6	Oxydes de soufre	14
1.2.7	Composés organiques volatiles	14
1.2.8	Normes appliquées aux émissions	14
1.2.8.1	Normes EURO	14
1.2.8.2	Systèmes de mesures réglementées des polluants .	15
1.3	Formation de polluants lors de la combustion	16
1.3.1	Mécanismes de formation des NO_x	16
1.3.2	Composition générale d'un gaz d'échappement	16
1.4	Méthodes de traitement des gaz d'échappement	17
1.4.1	Traitement des particules	18
1.4.2	Catalyseurs	18
1.4.3	Recirculation des gaz d'échappement - Méthode $DeNO_x$. . .	19
1.4.4	Réduction de la température de combustion - Méthode $DeNO_x$	20
1.4.5	Réduction du temps de résidence - Méthode $DeNO_x$	20
1.4.6	Réduction chimique des NO_x - Méthode $DeNO_x$	20
1.4.7	Éliminer l'azote du comburant - Méthode $DeNO_x$	21
1.4.8	Oxydation des NO_x	21
1.4.9	Piège à NO_x - Méthode $DeNO_x$	21
1.4.10	Combinaison des techniques	21
1.4.11	Introduction sur l'utilisation des plasmas froids pour le traitement des gaz industriels	22
1.5	Catalyseurs de Réduction Sélective - SCR	23
1.5.1	Catalyse sélective à base d'ammoniac	23
1.5.2	Catalyse sélective à base d'hydrocarbures	24
1.6	Conclusion	25

1.1 Introduction

LES améliorations successives au cours des dernières années ont permis de construire des moteurs plus performants, qui émettent moins de CO_2 . Néanmoins, la combustion des hydrocarbures produit invariablement des gaz pollués, qui nécessitent un post-traitement. Des systèmes pour l'élimination des oxydes d'azote existent, mais leur efficacité n'est pas toujours pleinement satisfaisante. La connaissance de la composition générale d'un gaz d'échappement et du mécanisme de formation des polluants, permet de mieux appréhender les éventuels sous-produits issus d'un traitement des oxydes d'azote par plasmas non-thermiques, et de s'interroger sur les autres polluants qui pourraient être également traités par des décharges électriques.

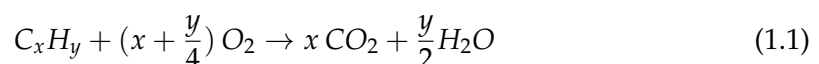
1.2 Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement

Les concentrations des gaz à effet de serre ont dramatiquement augmenté avec la naissance de l'industrie [1, 18]. Les conséquences liées aux nouvelles teneurs dans notre atmosphère sont encore mal évaluées aujourd'hui. Les émissions de CO_2 à l'échappement d'un véhicule sont liées à sa consommation. Les catalyseurs et les filtres actuels ne sont pas capables de réduire le CO_2 . La solution est d'abord de réduire les consommations et d'augmenter les rendements des moteurs. Avec cette solution, d'autres polluants moins présents mais bien plus nocifs que le CO_2 se sont joints aux préoccupations écologiques.

Les oxydes d'azote, oxydes de soufre, hydrocarbures, ozone et particules, affectent directement la santé. Ils sont reconnus comme de potentiels responsables de la diminution de l'espérance de vie pour les individus exposés. Les particules émises, principalement par les moteurs diesel jusqu'alors, augmentent le risque d'infarctus et de maladies cardio-vasculaires, provoquent des maladies des voies respiratoires et détériorent les fonctions pulmonaires [20]. Globalement, les polluants automobiles sont cancérigènes et il convient de limiter leurs émissions avec la plus grande efficacité directement à la source.

1.2.1 Combustion d'hydrocarbures

La combustion est une réaction chimique exothermique. Elle se produit pour un mélange d'un carburant et d'un comburant. Lorsque la combustion est complète, il en résulte du dioxyde de carbone et de l'eau :



Pour toute réaction chimique, on définit une constante de vitesse de réaction k_R :

$$k_R = AT^n \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (1.2)$$

avec	A	constante
	n	coefficient de température
	T	température (K)
	E_A	énergie d'activation (kJ/mol)
	R	constante molaire des gaz ($R = 8.31452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

La figure 1.1 présente une suite possible de réactions entraînant la formation de suies dans un moteur à partir d'hydrocarbures. Les premiers produits de combustions formés sont CO , CO_2 , H_2 , H_2O et des espèces plus complexes issues des hydrocarbures imbrûlés. Une phase de formation de chaînes d'hydrocarbures polycycliques (HPC) précède la formation des particules. Les systèmes d'injection récents permettent d'homogénéiser la combustion en limitant les déséquilibres locaux. Il existe pourtant toujours une part d'hétérogénéité dans les chambres de combustion, ce qui se traduit par la coexistence de combustible non brûlé et d'oxygène dans la flamme [21, 22]. La combustion propre à base d'hydrocarbures n'existe pas. Les améliorations successives des moteurs depuis plus de 30 ans permettent aujourd'hui de rejeter certes moins de CO_2 et d'optimiser les rendements, mais ils émettent toujours trop de polluants.

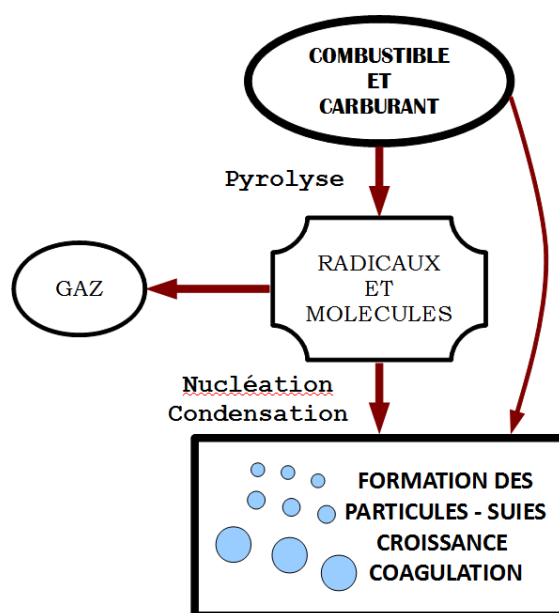


FIGURE 1.1 – Mécanisme simplifié de formation des suies

1.2.2 Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone, de formule CO , est un gaz à la fois incolore et inodore. C'est l'un des gaz les plus abondants à la sortie de la chambre de combustion des véhicules routiers. Le CO est un gaz asphyxiant qui se fixe à la place du dioxygène sur l'hémoglobine et provoque des intoxications.

Quelque soit le combustible utilisé, il se forme en grande quantité lorsque la combustion est incomplète. En présence d' O_2 , il s'oxyde facilement pour donner du CO_2 , responsable majoritaire de l'accentuation rapide de l'effet de serre. Les émissions de CO

sont faibles lorsque les combustions s'effectuent en mélange riche en O_2 et la totalité du CO est rejeté sous la forme CO_2 . Les catalyseurs d'oxydation transforment très bien le CO en CO_2 , mais cette efficacité est toute relative lorsque le fonctionnement est à basse température. Environ 80% du CO et des hydrocarbures (HC) sont émis lorsque le catalyseur n'est pas encore activé.

1.2.3 Oxydes d'azotes

Il existe différentes formes oxydées de l'azote [23]. La plus simple est le monoxyde d'azote (NO) et l'état d'oxydation le plus élevé est le pentaoxyde de diazote (N_2O_5). Le trioxyde de diazote (N_2O_3) et le tetraoxyde de diazote (N_2O_4) sont présents à des concentrations négligeables dans l'air et sont souvent ignorés. Le N_2O_4 est un dimère diamagnétique du dioxyde d'azote (NO_2) (molécule paramagnétique comme NO ou O_2). Le protoxyde d'azote (N_2O) est le 4^e gaz le plus participatif à l'effet de serre après l'eau (H_2O , forme vapeur), le dioxyde de carbone (CO_2), et le méthane (CH_4). Le N_2O a une capacité de rétention thermique près de 300 fois supérieure à celle du CO_2 .

Le NO est un gaz inodore et sans couleur, alors que le NO_2 est brun rougeâtre, et d'odeur discernable. Gaz irritants, ils pénètrent dans les plus fines ramifications des voies respiratoires, se combinent à l'hémoglobine comme le monoxyde de carbone, et provoquent une asphyxie interne. Les oxydes d'azotes sont des oxydants puissants et très toxiques même à de faibles concentrations. Outre la participation des NO_x pour la formation d'ozone, ils entrent dans la composition des pluies acides, des *smogs* (nuages de pollution) et contribuent à l'aggravation de l'effet de serre. 48% des NO_x sont émis par les transports.

Considérons les 2 formes de NO_x les plus présentes dans les gaz d'échappement et à l'origine de la formation des autres formes d'oxydes d'azotes : le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 . Le NO se forme dans les combustions à haute température (moteurs à explosion, fours de cimenteries, incinération des déchets, etc.) et est issu de la seule combinaison des radicaux azote et oxygène, majoritairement présents dans l'air (comburant classique). Les oxydes d'azote sont formés, en majeure partie, lorsque la température maximale de flamme est atteinte. Près de 90% des NO_x sont émis sous la forme NO à la sortie d'un moteur. Au contact de l'air, le NO s'oxyde et se transforme en NO_2 suivant une constante de réaction plutôt lente, dépendant des conditions atmosphériques (rayonnement, humidité, température...).

Les réglementations imposent une mesure globale des NO_x , comprenant à la fois le NO et le NO_2 , sans dissociation. L'utilisation de catalyseurs d'oxydation permet dans certains cas d'oxyder près de 70% du NO en NO_2 . Mais le NO_2 aussi est un poison et c'est d'une importance majeure que de parvenir à la réduction complète des NO_x dans leur ensemble.

1.2.4 Ozone

L’ozone, O_3 , est un gaz toxique bleuâtre et instable, à l’odeur très reconnaissable. Dans la stratosphère, de 19 à 30 kilomètres au-dessus de la surface de la Terre il constitue la couche d’ozone. Suivant un procédé naturel, l’ozone filtre les rayons ultraviolets (UV) entrant dans l’atmosphère. En revanche, l’ozone présent dans les basses couches de l’atmosphère (troposphère) devient nocif ou toxique. Des dommages irréversibles sur les tissus de la région respiratoire et des poumons peuvent se produire si l’ozone est présent en quantité suffisamment élevée. La Figure 1.2 présente les mécanismes de production d’ozone à partir de la photodissociation du NO_2 .

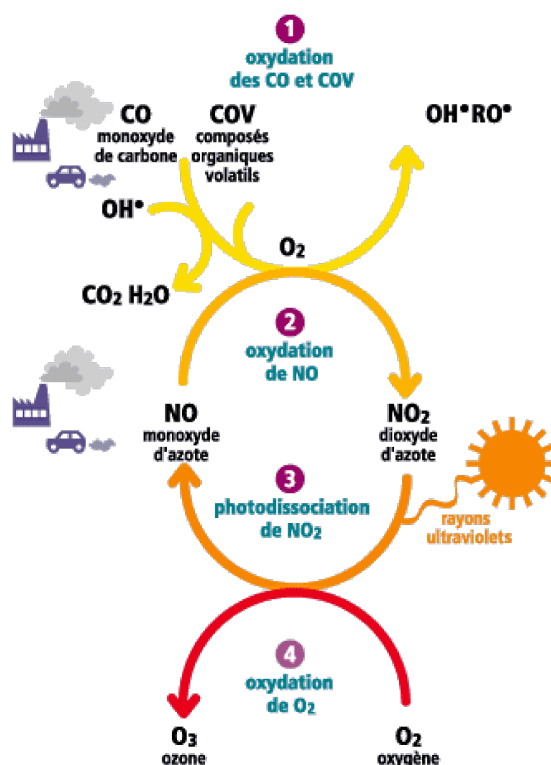


FIGURE 1.2 – Mécanisme simplifié de la formation de l’ozone dans l’atmosphère sous l’influence de la présence de NO_x et de COV [Drire]

1.2.5 Particules

Vis-à-vis des problèmes de santé adjoints aux émissions polluantes, la taille et le poids, ou la masse volumique des particules, déterminent souvent leur devenir dans un organisme. Par convention, on appelle PM_{10} (Particulate Matter) les particules de diamètre moyen inférieur à $10\ \mu m$, $PM_{2.5}$ et PM_1 les particules fines et très fines de diamètre inférieur à $2,5\ \mu m$ et $1\ \mu m$ respectivement. La santé et la taille des particules sont liées par l’inhalabilité et la toxicité des particules. Les particules les plus fines sont à priori les plus dangereuses puisque plus profondément fixées par les organes. Les grosses poussières, les cendres et les sables sont majoritairement arrêtés par les voies aériennes supérieures et rapidement rejetées par l’organisme. En revanche, les particules

de diamètre inférieur à $2.5\ \mu\text{m}$ viennent se fixer sur les plus profondes alvéoles et une partie est absorbée par l'organisme. On en déduit toute l'importance de pouvoir limiter les émissions de particules dans les gaz d'échappement.

La majorité des particules sont émises par les moteurs diesel. Mais les moteurs essence les plus récents utilisent aussi des systèmes d'injection directe et ne sont plus exempts de toute émission de particules. Le seul moyen actuel de limiter ces émissions de particules est l'installation de filtres. De plus en plus de véhicules actuels en sont équipés.

Afin d'optimiser le rendement des moteurs, il convient de réaliser la combustion en mélange pauvre, c'est à dire en excès d'air. L'avantage déjà évoqué est la réduction effective des émissions de CO_2 pour cet état de combustion. Cette technique comporte cependant des inconvénients, outre des émissions plus importantes de NO_x , des particules sont également produites. L'injection du carburant et les compressions créent des zones hétérogènes déficientes en oxygène et donc favorables à la formation de suies par pyrolyse des hydrocarbures. La Figure 1.3 montre une représentation d'une particule formée par coagulation de plusieurs polluants. Les filtres à particules sont indispensables si l'on souhaite limiter les émissions, mais combinés aux catalyseurs d'oxydation, des sous-produits de réactions peuvent les endommager.

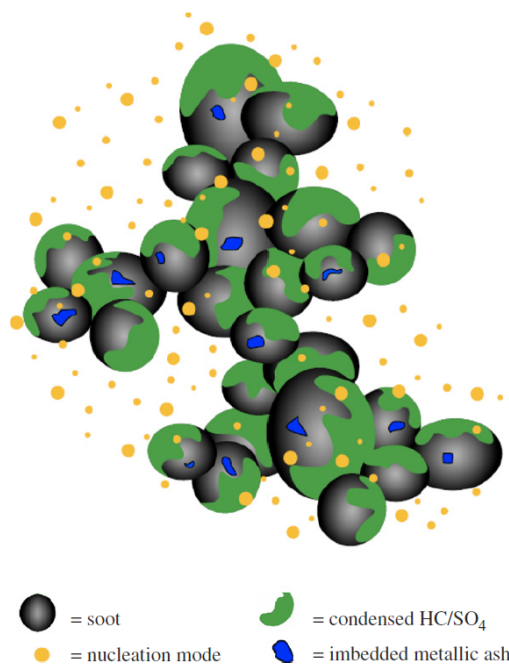


FIGURE 1.3 – Conception artistique d'une particule Diesel [2]

Les suies ne sont pas les seules particules émises. Des hydrocarbures lourds sont condensés et des résidus de minéraux présents dans l'huile et le combustible sont rejetés. Concernant l'optimisation du moteur, un choix doit être fait entre NO_x et particules. En fonction des paramètres du moteur, limiter les NO_x a pour effet d'augmenter les

émissions de particules et inversement. Il faut trouver un compromis, sachant que les moteurs modernes fonctionnent en mélange pauvre, avec un rapport carburant sur air bien inférieur à 1, pour diminuer les *HC* imbrûlés, les *CO/CO₂* et maximiser le rendement du moteur, mais avec l'effet néfaste de produire plus de particules fines et de *NO_x*.

1.2.6 Oxydes de soufre

Le dioxyde de soufre, *SO₂*, est un gaz irritant. Il est généralement arrêté par les muqueuses. Dans certains cas, et pour certaines concentrations, il peut entraîner une gêne respiratoire, des bronchites ou même des maladies du cœur. Concernant les effets sur l'environnement, le *SO₂* se transforme en acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air et participe avec les *NO_x* au phénomène des pluies acides.

Lors des combustions, les impuretés soufrées contenues dans le carburant réagissent avec l'oxygène de l'air pour former du dioxyde de soufre (*SO₂*). Depuis 2005, la réglementation et les taxes ont poussé les pétroliers à diminuer la teneur en soufre des carburants (low-sulfur diesel). Aujourd'hui les émissions de dioxydes de soufre sont globalement en accord avec les réglementations de l'Union Européenne et française. Le dioxyde de soufre pose cependant encore quelques problèmes lorsqu'il rentre en réaction avec l'eau contenue dans le gaz d'échappement. La réaction est fortement favorisée par les catalyseurs d'oxydation actuels. Les sous-produits alors formés contaminent ou détériorent les filtres et les catalyseurs, les rendant inopérants [24].

1.2.7 Composés organiques volatiles

Les composés organiques volatiles, *COV*, désignent une grande variété de substances gazeuses. Les hydrocarbures résiduels dans les échappements des véhicules y sont souvent associés. En plus des transports, ils sont issus des procédés industriels impliquant ou non l'utilisation de solvant (chimie, parachimie, colles, imprimerie, raffineries, production d'alcool, etc.). Les dangers occasionnés sont du même ordre que pour les *NO_x* ou *SO₂*, mais les taux d'émissions dans les transports sont beaucoup plus faibles.

1.2.8 Normes appliquées aux émissions

1.2.8.1 Normes EURO

Les voitures sont globalement moins polluantes que les deux roues. Le tableau 1.1 indique un retard dans la législation concernant les 2 roues par rapport aux véhicules des particuliers. On peut cependant comparer les émissions des 2 roues, répondant à la plus récente norme Euro 3 les concernant, à un véhicule répondant à la norme Euro 4 [25, 26].

Section 1.2. Gaz polluants issus des échappements - Santé et Environnement

Norme	Année	CO	HC	HCNM	HC+NOx	NOx	Part.
Essence							
Euro 2	10/1996	2,200	-	-	0,500	-	-
Euro 3	01/2001	2,300	0,200	-	-	0,150	-
Euro 4	01/2006	1,000	0,100	-	-	0,080	-
Euro 5	09/2011	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005
Euro 6	09/2015	1,000	0,100	0,068	-	0,060	0,005
Diesel							
Euro 2	10/1996	1,000	-	-	0,700	-	0,080
Euro 3	01/2001	0,640	-	-	0,560	0,500	0,050
Euro 4	01/2006	0,500	-	-	0,300	0,250	0,025
Euro 5	01/2011	0,500	-	-	0,230	0,180	0,005
Euro 6	09/2015	0,500	-	-	0,170	0,080	0,005
2 roues - 4 temps							
Euro 1	06/2000	13,0	3,0	-	-	0,300	-
Euro 2	01/2004	5,500	1,200	-	-	0,300	-
Euro 3	01/2006	2,000	0,800	-	-	0,150	-

Tableau 1.1 – Normes européennes

L'Union Européenne a également fixé une valeur seuil d'émission moyenne de 120g/km de CO_2 . Cette valeur sera imposée à 65% des véhicules neufs dès 2012, puis à l'ensemble des véhicules neufs en 2015. La valeur seuil pourrait descendre à 90g/km de CO_2 en 2020. Si la limite est dépassée, des amendes taxeront l'émission supplémentaire.

1.2.8.2 Systèmes de mesures réglementées des polluants

Les systèmes de mesures des différents polluants ont été normalisés [15] pour le respect des réglementations européennes, américaines, japonaises, etc.

- **HC** : Mesure par ionisation de flamme. Création d'un courant par ionisation des chaînes carbonées dans une flamme d'hydrogène.
- **CO et CO_2** : Mesure de l'absorption dans l'infrarouge. Une partie du rayonnement est absorbée par chacune des molécules avec un pic de réactivité en fonction de la longueur d'onde utilisée.
- **NO_x** : Mesure par chimiluminescence. L'ozone est un gaz oxydant qui va faire réagir les molécules de NO_x en les excitant. La désexcitation et le retour à un état plus stable des molécules de NO_x sont naturellement accompagnés d'une émission lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'espèce et proportionnellement à la concentration.
- **particules** : Avec l'apparition des nouvelles normes européennes, la masse et la quantité de particules sont mesurées. Des filtres de différentes tailles collectent les particules pour effectuer un triage et une pesée.

1.3 Formation de polluants lors de la combustion

1.3.1 Mécanismes de formation des NO_x

Dans les conditions usuelles de fonctionnement des moteurs, les températures élevées provoquent des réactions de dissociation moléculaire dites de Zeldovitch [27] ou de Fenimore [28]. Dans un moteur thermique, le N_2 et le O_2 de l'air sont dissociés pour des températures excédant 1300 K. Cette température est toujours atteinte dans le front de flamme. La formation du "NO thermique" dépend fortement des conditions de combustion et plus particulièrement de la température et de l'excès d'air. Plus la température est élevée, plus la production de NO_x est importante, avec un maximum relevé pour un mélange carburant/air, voisin de 0.9.



Les décharges électriques vont permettre de générer de nombreux radicaux. En présence d'eau et d'oxygène, des radicaux oxygène et hydroxyle sont produits. Ils entraînent l'oxydation, voire la dissolution de certains oxydes d'azotes. Les oxydations successives peuvent donner lieu à la formation (non souhaitée) d'acides nitriques ou d'oxyde nitreux (protoxyde d'azote) en sous-produits du traitement [29, 30].



1.3.2 Composition générale d'un gaz d'échappement

Lors d'un fonctionnement du moteur en mélange pauvre (excès d'air), la grande quantité d' O_2 disponible permet d'oxyder rapidement le CO en CO_2 . Ceci n'est pas le cas en mélange riche ou stœchiométrique, où de grandes quantités de CO sont émises. Le NO ou les hydrocarbures imbrûlés sont présents avec une concentration beaucoup plus faible que le CO, et les constantes de réactions sont plus grandes. Le CO est donc

Section 1.4. Méthodes de traitement des gaz d'échappement

beaucoup plus facilement oxydé que les autres composants. Le gaz d'échappement est principalement constitué d'éléments présents dans l'atmosphère, à savoir N ; O ; H ; C , comme indiqué dans le tableau 1.2

N_2	65 - 75 %	Azote
O_2	5 - 15 %	Oxygène
CO_2	5 - 15 %	Dioxyde de Carbone
H_2O	5 - 15 %	Eau
CO	100 - 3000 ppmv	Monoxyde de carbone
H_xC_y	100 - 3000 ppmv	Hydrocarbures
N_xO_y	100 - 1000 ppmv	Oxydes d'azotes
SO_x	< 100 ppmv	Oxydes de soufre
O_3	< 100 ppmv	Ozone
	< 100 ppmv	Aldéhydes
	< 10 ppmv	Dioxines et Furanés

Tableau 1.2 – Emissions primaires majoritaires des gaz d'échappement et minoritaires mais plus toxiques [15]

La composition d'un gaz d'échappement est globalement proche de celle de l'air. D'un point de vue macroscopique, et pour l'application des décharges électriques, les paramètres qui diffèrent sont les conditions de température, de pression et d'humidité. Les phases thermiques les plus basses entraînent la condensation de certains composés du gaz d'échappement, tel que l'eau ou les hydrocarbures imbrûlés. A forte charge, les températures de combustion et de gaz d'échappement sont élevées et les concentrations en polluants sont plus importantes.

Les particules solides telles que les poussières, les suies ou les métaux lourds doivent être additionnés à la liste des émissions. Les moteurs à essence sont caractérisés par des émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone beaucoup plus élevées que les moteurs diesel. A l'inverse, les moteurs diesel sont caractérisés par leurs émissions d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre et de particules. Le moteur diesel a toujours continué son développement technologique et commercial grâce à l'introduction des filtres à particules et des faibles taux d'émissions en CO_2 . De manière générale, les catalyseurs installés sur les véhicules actuels ne peuvent que limiter partiellement les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) et d'hydrocarbures imbrûlés (HC). Les gaz de pétrole liquéfiés (GPL) et le méthane ont beaucoup moins tendance à former des suies que les combustibles liquides, le poids moléculaire initial du combustible étant plus faible.

1.4 Méthodes de traitement des gaz d'échappement

Il existe différentes méthodes de traitement des gaz d'échappement. Certaines sont déjà en place sur la plupart des véhicules, d'autres sont à l'état de projet et quelques unes, bien qu'efficaces, ne sont tout simplement pas applicables aux véhicules.

1.4.1 Traitement des particules

Il existe une phase de postoxydation naturelle créée par la combustion durant laquelle une partie des particules est éliminée. Haupais [21] indique que la phase de postoxydation dépend majoritairement des radicaux OH . Ces radicaux sont produits jusqu'à l'apparition d'un blocage thermique (chute de température brutale) ce qui, dans le cas d'un moteur classique, correspond à un intervalle de temps très court (on verra que le plasma froid est capable de créer des radicaux OH).

Un filtre à particules (ou trap-oxydizer) est couramment utilisé aujourd'hui pour éliminer les particules. Les filtres ne fonctionnent pas pour les hydrocarbures imbrûlés lorsque les températures sont supérieures à $180^{\circ}C$ (forme gazeuse), et des particules peuvent ainsi se former en aval. Le principe de fonctionnement du filtre à particules est d'effectuer une combustion des suies, avec une phase de stockage à basse température et une phase de combustion assistée par une catalyse classique. L'inconvénient des filtres à particules est le risque de colmatage et de pertes de charge excessives. Une phase de régénération est donc indispensable au fonctionnement des filtres à particules, phase qui nécessite des conditions que les moteurs diesel ne proposent pas naturellement.

1.4.2 Catalyseurs

La catalyse utilise des métaux spécifiques qui modifient l'énergie d'activation des réactions chimiques (abaissement des températures ou accroissement de la cinétique des réactions). Les matériaux utilisés, spécifient une plage de températures de fonctionnement des catalyseurs. Pour les véhicules, le minimum est typiquement de $180^{\circ}C$. Les métaux précieux utilisés pour la réalisation des catalyseurs sont très coûteux et l'utilisation d'un système alternatif économique, robuste et efficace, présente un intérêt certain pour l'industrie du transport. Les catalyseurs peuvent conduire à une oxydation ou une réduction. Le principal problème des catalyseurs actuels est l'inopérabilité dans les phases transitoires : moteur froid - accélérations - décélérations - pleine charge - démarrage.

Les catalyseurs 3-voies combinent à la fois l'oxydation et la réduction. La cinétique des réactions devient intéressante autour de $300^{\circ}C$. Pourtant, c'est à faible charge (basse température) et à pleine charge que les émissions sont les plus critiques (hors traitement catalytique). Des matériaux catalytiques existent pour des fonctionnements à plus basse température. Néanmoins, ces catalyseurs ne sont pas exploitables du fait de la condensation, agglomération et contamination par des sous-produits qui seraient formés. D'autre part, si l'efficacité du catalyseur est axée sur les basses températures, l'inopérabilité sera transmise aux fortes charges. Les catalyseurs sont donc dimensionnés pour un fonctionnement moyen du moteur. Le catalyseur 3-voies a été introduit dans les années 80 pour réduire les émissions polluantes des moteurs à essence. Les émissions de NO_x émis par les moteurs atmosphériques classiques sont réduits d'un facteur 2/3 lorsque les réducteurs sont en concentrations suffisantes. Les 3 réactions associées à un catalyseur 3-voies sont :

1. Oxydation des HC par O_2

2. Oxydation du CO par O_2
3. Réduction du NO par H_2 , CO et HC

Outre la plage de température, l'efficacité du catalyseur 3-voies a un optimum correspondant à une fenêtre de richesse étroite. La figure 1.4 montre l'efficacité relative d'un catalyseur en fonction du coefficient d'air défini par l'équation (1.17) pour un moteur essence atmosphérique classique. Lorsque $\lambda_R < 1$ le mélange est riche en essence et la combustion est incomplète. Lorsque $\lambda_R = 1$ le mélange est stœchiométrique et la combustion est théoriquement complète. En mélange pauvre, $\lambda_R > 1$, l'excès d'air rend la combustion incomplète.

$$\lambda_R = \frac{m_{air}}{14.7m_{essence}} \quad (1.17)$$

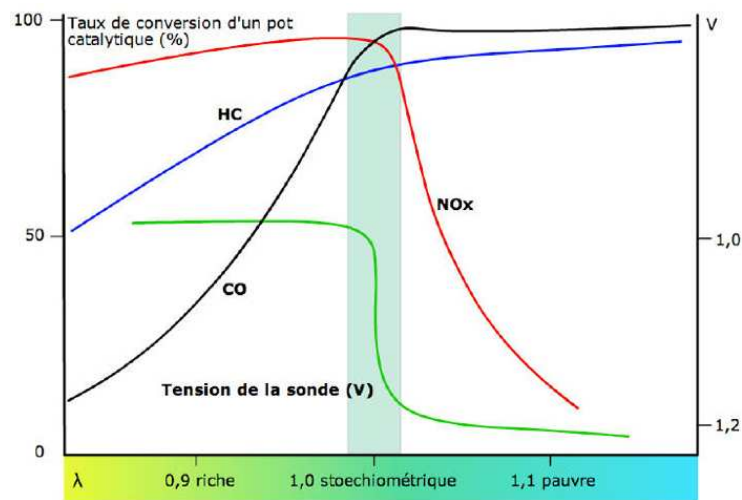


FIGURE 1.4 – Efficacité d'une catalyse 3-voies en fonction de la richesse www.eobd.fr

Aujourd'hui, les moteurs à essence aussi fonctionnent en mélange pauvre (excès d'air), afin d'optimiser les rendements énergétiques et de réduire les températures de combustion. L'injection directe à haute pression permet de garantir une combustion presque complète malgré le déséquilibre stœchiométrique. En revanche, ce fonctionnement ne permet pas l'utilisation d'une simple catalyse traditionnelle pour le traitement des NOx. Les gaz d'échappement sont riches en oxydants (O, OH), donc pauvres en réducteurs et les températures sont basses. Pour répondre aux normes, les constructeurs installent des catalyseurs à adsorption de NOx (pièges à NOx) ou des SCR (Catalyseurs à Réductions Sélectives 1.5). L'ensemble de ces systèmes est connu sous la dénomination DeNOx.

1.4.3 Recirculation des gaz d'échappement - Méthode DeNOx

La vanne EGR (Exhaust Gas Recirculation ou recirculation des gaz d'échappement) permet de réduire les émissions de NOx dans les fonctionnements à chaud et à faible

charge. La réintroduction des gaz chauds dans le cylindre, mélangés au comburant frais, permet de modifier le rapport stœchiométrique et d'abaisser la concentration en NO_x dans le gaz d'échappement de 10 à 30%. De plus, la recirculation des gaz permet de relever les températures d'échappement et d'accroître la plage de fonctionnement du catalyseur [31]. Cette méthode présente le désavantage de diminuer le rendement du moteur et de ne pas être réalisable sur une plage de fonctionnement étendue.

1.4.4 Réduction de la température de combustion - Méthode *DeNO_x*

Les NO_x se forment sur les fronts de flamme (Section 1.3.1). Des systèmes de refroidissement du comburant limitent les températures de combustions et donc les émissions de NO_x . Ces systèmes de refroidissement sont complexes car l'abaissement de la température n'est pas favorable à tous les points de fonctionnement du moteur. L'adjonction d'eau au mélange air-carburant dans les moteurs diesel permet également d'abaisser les températures de combustion sans augmenter significativement les émissions de fumées. Cette technique n'est pas toujours réalisable car la mise en œuvre est contraignante. Une combustion en mélange riche présente des conditions de températures qui limitent la formation des NO_x , mais qui affectent le rendement du moteur et favorisent les émissions de CO (non acceptable).

1.4.5 Réduction du temps de résidence - Méthode *DeNO_x*

Les systèmes de contrôle électronique de l'avance à l'allumage et à l'injection permettent d'optimiser les temps de combustion. Un temps plus court de résidence dans le front de flamme limite la production d'atomes d'azote et d'oxygène. Les variations d'avance ont, selon le point de fonctionnement du moteur, des effets très variables sur les émissions de NO_x , d'hydrocarbures imbrûlés et de particules solides.

1.4.6 Réduction chimique des NO_x - Méthode *DeNO_x*

- La Réduction Sélective Non Catalytisée (SNCR) permet de réduire les NO_x par injection d'un réactif tel que l'ammoniac ou l'acide cyanurique [32, 33]. C'est une technique dite de *DeNO_x* thermique, puisque la température de réaction doit être supérieure à 800°C [34]. Les problèmes liés à la SNCR, outre une efficacité réelle bien en dessous de la théorie (pour les mêmes raisons que la formation des suies présentées en section 1.2.1), sont les éventuels rejets de sous-produits d'ammoniac et de composés sulfurés.
- La Réduction Sélective Catalytique permet de réduire les NO_x par introduction d'ammoniac ou d'urée, à des températures de réactions inférieures à celles de la SNCR, en fonction du catalyseur utilisé. Les catalyseurs utilisent des métaux précieux (platine, rhodium) entre 175 et 290°C, des oxydes métalliques (V_2O_5 / TiO_2) entre 260 et 450°C et les zéolithes entre 400 et 600°C [35, 36]. L'efficacité de ce traitement sur ces plages de températures est usuellement de l'ordre de 70%. En

dehors de ces plages de températures la SCR est inefficace, voire polluante. Les sous-produits formés lors des réactions introduites par la SCR sont les mêmes que pour la SNCR.

- L'injection d'hydrocarbures dans le gaz d'échappement entraîne une réduction des NO_x , toujours par catalyse et pour certaines plages de fonctionnement des moteurs bien définies. Le catalyseur est indispensable pour favoriser les réactions rapides.

1.4.7 Eliminer l'azote du comburant - Méthode *DeNO_x*

Il est possible de remplacer l'air classiquement utilisé comme comburant par de l'oxygène. L'absence d'azote limiterait la formation de NO_x . Cette solution pose des contraintes de mise en œuvre pour une application aux transports. Réduire le rapport air/carburant permet également de limiter les NO_x facilement, mais en produisant des instabilités de combustions et beaucoup plus de CO.

1.4.8 Oxydation des NO_x

On peut injecter un oxydant ou générer des phases d'oxydation dans le gaz d'échappement. Des plasmas non-thermiques peuvent être utilisés pour effectuer cette opération. Il est nécessaire d'utiliser en aval un réducteur ou de précipiter les acides formés par les phases d'oxydation. L'oxydation ne modifie pas la concentration en NO_x , mais modifie la réactivité du gaz, le rendant éventuellement propice à une phase de réduction par catalyse.

1.4.9 Piège à NO_x - Méthode *DeNO_x*

Le NO est d'abord oxydé en NO_2 par un système de catalyseur d'oxydation classique. Le NO_2 est ensuite capturé par réaction avec des matériaux spécifiques. Une phase riche en hydrocarbures permet de réduire les NO_x par des réactions catalysées. Le piège à NO_x n'est plus efficace si des suies ou des composés sulfatés sont présents, provoquant l'asphyxie du piège. L'utilisation d'un filtre à particules se révèle donc indispensable. Là encore, une difficulté technologique apparaît car les phases de régénération des filtres et des pièges ne sont pas forcément communes voire compatibles. Les pièges à NO_x , également appelés *NO_x Trap*, présentent des taux de conversion élevés, mais toujours sur des fenêtres de températures de fonctionnement très étroites [37].

1.4.10 Combinaison des techniques

Aucune de ces techniques ne permet, seule, une élimination complète des NO_x sur toutes les plages de fonctionnement des moteurs thermiques. En revanche, la combinaison de ces techniques, à l'image de l'apparition du catalyseur 3-voies, tend à réduire

significativement les émissions polluantes. La plage de température à couvrir est vaste et il reste encore beaucoup de phases de fonctionnement du moteur pour lesquelles les traitements ne permettent pas une dépollution satisfaisante.

1.4.11 Introduction sur l'utilisation des plasmas froids pour le traitement des gaz industriels

Au début du XXI^{ème} siècle, les plasmas froids (NTP) étaient utilisés pour collecter les particules dans les précipitateurs électrostatiques. Depuis le milieu des années 1980 des plasmas hors équilibre thermique (dits froids) sont étudiés dans le but de dépolluer des molécules gazeuses aux échappements de certaines industries ([38]). Les premières applications concernent des installations fixes telle qu'à Riace pour ENEL, une centrale de production d'électricité à charbon (Civitano *et al.*, 1986). Dans un premier temps, les performances étaient limitées et les applications difficilement viables économiquement, malgré les efforts engagés pour la réutilisation des sous-produits (engrais/fertilisants). Les autres noms qui ont marqué la fin des années 90 pour la recherche des applications des plasmas froids, sont Masuda (1988) pour le traitement des gaz chargés de métaux lourds, Dinelli *et al.* (1990), Frank et Hirano (1990) pour leurs applications aux centrales électriques, Higashi *et al.* (1992) pour le traitement des effluents diesel, ou encore Yamamoto *et al.* (1992), Urashima et Chang (2000) pour l'élimination des Composés Organiques Volatiles (COV).

Des plasmas non-thermiques sont considérés efficaces pour le traitement des molécules hydrocarbonées, chlorocarbonées, les composés de phosphore, de sulfure et bien sûr les oxydes d'azotes [39, 40, 41, 42]. Les molécules polluantes sont oxydées, réduites ou décomposées avec une grande sélectivité et donc un faible coût énergétique comparé aux plasmas thermiques qui nécessitent le chauffage de l'ensemble des constituants du gaz pour détruire les polluants. Parmi les technologies employées pour la génération des NTP dans l'industrie, on trouve : les sources *e-beam* (faisceau d'électrons [43]) ; les arcs glissants (*gliding*) ; les décharges couronnes ; les décharges couronnes impulsionnelles ; les décharges à barrière diélectrique. Ces technologies sont associées à différentes méthodes de traitements possibles : Radical-induced destruction - Direct electron-induced destruction - Direct ion-induced destruction - Water-enhanced destruction - UV destruction. L'avantage des couronnes impulsionnelles pour le traitement industriel est de maintenir une décharge uniforme, sans favoriser la naissance d'arcs électriques défavorables, tout en générant des électrons d'énergies élevées. Les limitations de la technologie couronne pulsée résident surtout dans les performances de la source de tension et dans l'adaptation d'impédance (grande impédance liée aux grands volumes de gaz traités). Les émissions de NO_x et de SO_2 issues des centrales à charbon sont couramment traitées par faisceau d'électrons ou décharges couronnes [44]. Les installations fixes ne comportent pas les mêmes limitations d'encombrement et d'accès à l'énergie que pour les applications embarquées [45].

Pour optimiser la rentabilité des plasmas froids appliqués au traitement des gaz polluants, il est nécessaire de réduire les dépenses énergétiques au minimum requis et d'acquérir une connaissance approfondie des processus collisionnels dans les plasmas. C'est un traitement complexe à mettre en œuvre mais d'un intérêt indéniable vis à vis d'une législation concernant la réduction des émissions toujours plus stricte.

1.5 Catalyseurs de Réduction Sélective - SCR

De nombreuses modifications ont déjà été apportées aux moteurs et aux catalyses (oxydation), mais peu de solutions existent pour le traitement des NO_x . Les moteurs qui fonctionnent en mélange pauvre rendent les systèmes de catalyse 3-voies inefficaces pour contrôler les émissions de NO_x . Des solutions de réductions catalytiques spécifiques aux NO_x , à base d'ammoniac ou d'hydrocarbures, peuvent être adaptées aux moteurs fonctionnant en mélange pauvre, mais elles ne sont pas toujours pleinement efficaces.

Les systèmes purement catalytiques ne permettent pas de réduire les NO_x efficacement sur toute la plage de fonctionnement des véhicules. En revanche, des couplages de technologies sont possibles dans le sens du traitement d'un gaz pollué. L'utilisation des plasmas froids permet d'effectuer un traitement des NO_x , même à température ambiante [46], en combinant un système catalytique adapté aux espèces générées par le réacteur à plasmas. Pour les NO_x , on aura le choix entre [46] :

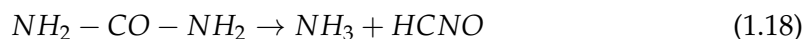
- Selective Non Catalytic Reduction (SNCR)
- Non Selective Catalytic Reduction (NSCR)
- Selective Catalytic Reduction (SCR)

Ces 3 méthodes nécessitent la présence d'urée, d'ammoniac ou d'hydrocarbures. Dans notre cas, nous souhaitons traiter les NO_x sans élévation de température, donc la notion de sélection et de catalyse apparaissent. D'autre part, le plasma permet d'oxyder des molécules de NO en NO_2 . Le plasma ne sera pas appliqué en amont de la combustion mais en tant que solution (complémentaire) au post-traitement. L'ammoniac, NH_3 , est un produit peu transportable et très volatile. On lui préférera l'urée ($CO(NH_2)_2$) pour une application aux transports (réservoir supplémentaire). Nous verrons donc que le choix de la technologie SCR à base d'urée ou d'hydrocarbures semble pertinent pour effectuer un couplage avec des plasmas [46].

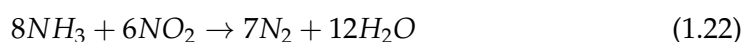
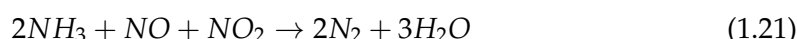
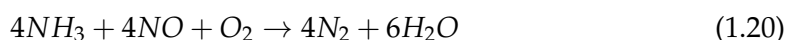
1.5.1 Catalyse sélective à base d'ammoniac

Dans l'industrie, le traitement des NO_x par plasmas froids est associé à l'utilisation d'ammoniac liquide pour former des sels d'ammonium qui sont collectés et réutilisés comme engrais. Dans le cas d'une source mobile, cette solution est compliquée à mettre en œuvre ; il faut donc proposer une solution qui ne nécessite pas de stocker les produits du traitement plasma et catalyse.

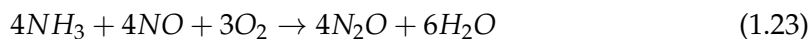
D'autre part, les catalyses SCR pour les applications stationnaires ont des températures optimum de fonctionnement entre 300 et 400 °C. Pour des applications embarquées, le travail réalisé ces dernières années porte surtout sur la réduction des températures de fonctionnement, l'élimination des sous-produits isocyaniques formés lors des réactions et l'utilisation d'urée à la place de l'ammoniac [47, 48]. Le réactif NH_3 est formé par hydrolyse endothermique de l'urée ($CO(NH_2)_2$) :



Dans le cas de la SCR – NH_3 , les réactions de réduction à promouvoir sont :



La réaction (1.20) est réalisée en présence de dioxygène (cas des gaz d'échappement). C'est la réaction standard de la SCR, mais c'est une réaction lente. La réaction (1.22) montre la possibilité d'une réduction directe du NO_2 , mais le bilan stœchiométrique n'est pas avantageux puisque la quantité de NH_3 nécessaire est supérieure au nombre de moles de NO_2 traitées. La réaction (1.22) est la plus lente des 3 réactions. La réaction (1.21) est à favoriser, car c'est la plus rapide et que son bilan stœchiométrique n'est pas défavorable [49]. La réaction (1.21) est appelée *Fast SCR* [50]. Enfin, à haute température, la SCR peut conduire à la formation de N_2O , réaction (1.23), qu'il faut absolument éviter :



Les taux de conversion en NO_x via la SCR – NH_3 , sont dans certaines conditions supérieures à 90%, comme le montre la Figure 1.5. C'est donc une technologie efficace pour la réduction des NO_x . Cependant, comme toutes les catalyses, la SCR ne fonctionne que pour une plage de température donnée qui dépend du matériau utilisé. En dessous de 200°C, les performances de la SCR diminuent fortement et la formation de nitrate d'ammonium devient importante [51].

1.5.2 Catalyse sélective à base d'hydrocarbures

L'utilisation d'une catalyse à base d'hydrocarbures (HC) pour des applications embarquées présente des avantages techniques et économiques liés à l'utilisation commune du carburant pour la combustion et le post-traitement. Même le carburant diesel (moins raffiné) peut être utilisé comme agent réducteur. Le catalyseur le plus courant pour favoriser les réactions sélectives à base d'hydrocarbures est le Cu-ZSM-5 ; il atteint un maximum à 350 °C [52]. D'autres matériaux précieux comme le platine peuvent être utilisés pour catalyser les réactions à plus basses températures (maximum de conversion pour Pt-Based à $T \approx 230$ °C). L'efficacité moyenne de la SCR – HC, permet une réduction globale des NO_x de l'ordre de 20 à 40% seulement.

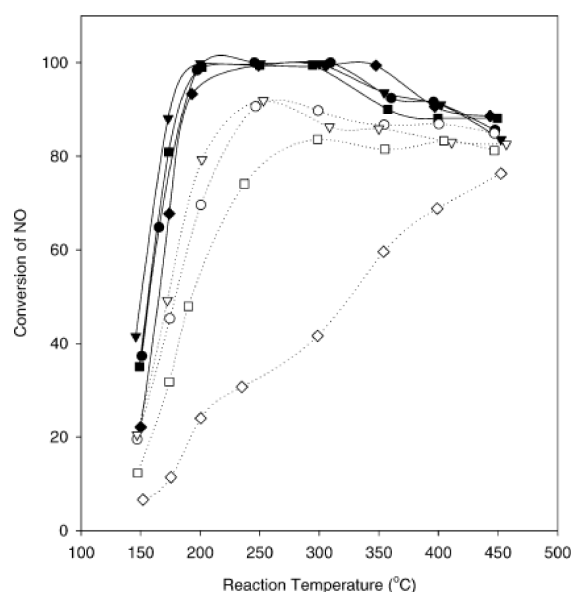


FIGURE 1.5 – Analyse d’une série de SCR- NH_3 sur support Cu-ZSM₅ avant (pleins) et après (vides) un vieillissement à 700°C [3]

Les SCR – HC sont souvent accompagnés de sous-produits formés lors des réactions catalytiques. Les hydrocarbures ne sont pas toujours complètement oxydés et des COV peuvent se former. Des radicaux *N* peuvent aussi réagir avec les "mauvaises" molécules et former des HCN ou du N_2O .

Finalement, la sélectivité de la SCR – HC reste faible et peu propice à l’élimination efficace des NO_x pour des applications embarquées [51]. Si un couplage permettait d’améliorer ce système de réduction, l’absence de réactif supplémentaire (hors carburant) le rendrait particulièrement attrayant.

1.6 Conclusion

Les oxydes d’azote font partie des principaux polluants émis dans les gaz d’échappement des véhicules. Le traitement des NO_x est possible en utilisant des systèmes catalytiques à réduction sélective (SCR). Dans certaines conditions, les performances de la SCR peuvent être très élevées, mais, l’utilisation de plasmas permettrait d’augmenter la sensibilité des SCR pour le traitement des NO_x sur toute la plage de température de fonctionnement des moteurs. Une véritable solution de traitement des gaz d’échappement est une combinaison de différentes techniques complémentaires. Le couplage plasma-SCR visant spécifiquement les NO_x , est une solution possible.

Cette transition de phase nous amène à de nouvelles considérations passionnantes sur le lien entre les phénomènes atomiques et le vol des oies blanches.

Hubert Reeves – “Oiseaux, merveilleux oiseaux”

2

Génération de Plasmas par Décharges Electriques

▷ *Ce chapitre définit d’abord les notions essentielles à la compréhension des mécanismes des décharges.*

Les champs électriques sont responsables de modifications chimiques qui seront étudiées dans le cas des plasmas non-thermiques.

L’étude se poursuivra ensuite par l’analyse des performances associées au traitement des NOx par plasmas froids. ◁

Plan du chapitre

2.1	Introduction	30
2.2	Plasma - Définition	30
2.3	Mécanisme des décharges en champ uniforme	31
2.3.1	Mécanisme classique de Newton appliquée au mouvement d'une charge	31
2.3.2	Mécanisme de Townsend	32
2.3.3	Coefficients de Townsend	34
2.3.4	Courbes de Paschen	35
2.4	Mécanisme des décharges en champ électrique non-uniforme	36
2.4.1	Mécanismes de décharges à pression atmosphérique	36
2.4.1.1	Décharges couronnes	37
2.4.1.2	Décharge à Barrière Diélectrique (DBD)	38
2.4.1.3	Arcs électriques	38
2.5	Champs électriques pour différentes géométrie de réacteurs à plasmas	39
2.5.1	Géométries des réacteurs à plasmas	39
2.5.2	Introduction d'un diélectrique et capacité équivalente	40
2.5.3	Calcul de champ pour la génération de décharges couronnes	42
2.5.4	Calcul du nombre Reynolds	43
2.6	Modélisation analytique du plasma hors équilibre thermique	43
2.6.1	Statistique des plasmas	43
2.6.2	Calcul d'énergie électronique	44
2.6.3	Outils de modélisation	46
2.6.3.1	SIGLO	47
2.6.3.2	Input data pour SIGLO	47
2.6.3.3	ELENDIF	47
2.6.3.4	Limites de la modélisation	47
2.7	Espèces ionisées ou dissociées	48
2.7.1	Processus collisionnels	49
2.7.2	Energie des espèces	50
2.7.3	Taux de réaction	50
2.7.4	Oxydation par les radicaux	51
2.7.5	Transformations Chimiques en fonction des paramètres du gaz	52
2.8	Paramètres d'évaluation de la décharge	53
2.8.1	Schémas électriques équivalents de la charge	53
2.8.2	Relevés des caractéristiques de courants, tensions, puissances	55
2.8.2.1	Tension DC	56
2.8.2.2	Génération des impulsions	56
2.8.2.3	Tension AC	58
2.8.2.4	Outils de mesure des paramètres électriques	59
2.8.3	Luminosité de la décharge	60
2.9	Traitement des NOx par Plasmas Non-Thermiques	61
2.9.1	Traitements par plasmas dans l'industrie	61

2.9.2	Géométries utilisées pour le traitement des NOx par plasmas froids	62
2.9.2.1	Influences pointe-plan	62
2.9.2.2	Multipointes-plan	62
2.9.2.3	Plan-plan	62
2.9.2.4	Fil-Cylindre et Disques-Cylindre	63
2.9.2.5	Cylindre-Cylindre	65
2.9.2.6	Autres géométries	65
2.9.3	Couplage Plasma et SCR (PE-SCR)	65
2.9.3.1	Principe du couplage	65
2.9.3.2	Résultats sur le couplage plasma-SCR	67
2.10	Conclusion	69

2.1 Introduction

LE contexte et la situation ont fait état de l'urgence du problème des polluants et de la place opportuniste que pourrait trouver un système alternatif de traitement des gaz d'échappement. Les catalyseurs actuels utilisent des métaux précieux coûteux, et ne sont pas efficaces sur toutes les phases de fonctionnement des moteurs.

Les plasmas non-thermiques sont générés par des décharges électriques. La source de tension peut être continue, impulsionnelle ou alternative. Les ions et les électrons sont accélérés sous l'influence du champ électrique, et entrent en collision avec les autres espèces du gaz. Les modifications chimiques créées par ces collisions dans une décharge sont plus ou moins importantes en fonction des énergies qui leurs sont associées.

2.2 Plasma - Définition

Outre les états solides, liquides et gazeux, on considère un 4^e état de la matière, les plasmas. Ils constituent plus de 99% de l'Univers connu, en commençant par l'ionosphère de notre planète, notre Soleil ou ses émissions de matière [53]. Le plasma est constitué d'électrons, d'ions et de neutres. De manière générale, on considère que les plasmas sont des gaz totalement ou partiellement ionisés, mais globalement neutres ($n_e = n_i$). Ils se caractérisent d'abord par leurs températures ($1 \text{ eV} \Leftrightarrow 11605 \text{ K}$), leurs densités et les fréquences des collisions. De nombreuses techniques nouvelles utilisent les propriétés des plasmas : explosions nucléaires, conversion magnétohydrodynamique, lasers à gaz, découpage des métaux... ou plus classiques, les tubes fluorescents et les néons. La maîtrise des plasmas est une science complexe.

Certains plasmas thermiques très chauds ont des températures de plusieurs keV ou MeV , et toutes les particules du gaz sont ionisées. Ils sont générés pour des applications très spécifiques comme la fusion. Des sources magnétiques permettent d'une part de produire l'excitation nécessaire, et d'autre part de les confiner dans un volume.

On considère que la température cinétique du gaz dans un arc électrique est de l'ordre de 0.5 à 1 eV . Pour des sources très puissantes, cette température peut atteindre 2 à 3 eV . Les arcs électriques sont des plasmas thermiques décrits par un équilibre thermodynamique local ($T_e \approx T_{ion} \approx T_{gaz}$).

Les plasmas non-thermiques (NTP) sont caractérisés par des températures électroniques élevées, mais ne provoquent pas d'échauffement significatif des molécules du gaz. Seuls les électrons sont portés à des températures de quelques eV . Dans l'air, sous l'action d'un champ électrique moyen E compris entre 20 et $40 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, on obtient des électrons capables de dissocier, d'exciter ou d'ioniser des molécules. Les différents plasmas non-thermiques réalisés en laboratoire sont : Décharges glow (lumineuses) - Décharges couronnes - Décharges couronnes impulsionnelles - Décharges à barrière diélectrique - Décharges micro-ondes - Décharges radio-fréquences.

2.3 Mécanisme des décharges en champ uniforme

2.3.1 Mécanique classique de Newton appliquée au mouvement d'une charge

L'évolution des mécanismes de décharge est liée au champ électrique imposé à chaque espèce présente dans l'espace inter-électrodes. Le mouvement des espèces neutres est lié aux collisions induites par le mouvement des espèces chargées sous l'influence du champ électrique mais non issu d'une relation directe. Les énergies mises en jeu par l'application du champ électrique définissent le plasma.

Les lois de la mécanique de Newton permettent une mise en équation de l'accélération des charges q_i sous l'influence d'un champ. Dans un premier temps, considérons qu'une charge élémentaire notée q est soumise à une force unique, un champ électrique E tel que :

$$E = -\nabla V \quad (2.1)$$

Cette approximation est acceptable si l'on considère une dimension caractéristique de l'ordre du libre parcours moyen noté λ , où l'accélération est uniforme. λ est la distance parcourue par la charge entre 2 collisions. Le rapport du module de vitesse sur le libre parcours moyen définit quant à lui la fréquence de collision avec les autres espèces.

$$\sum F = ma = qE \quad (2.2)$$

$$v = \frac{q}{m}Et + v_0 \quad (2.3)$$

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma_{eff}} \quad (2.4)$$

$$\nu = \frac{v}{\lambda} \quad (2.5)$$

Avec	a	Vecteur accélération
	m	Masse
	q	Charge électrique
	v	Vitesse de déplacement
	n	Densité
	σ_{eff}	Section efficace de collision
	ν	Fréquence de collision

On introduit un terme de forces de frottement k_f qui s'oppose à l'accélération, lié aux collisions électroniques, moléculaires et ioniques qui ne permettent pas une accélération uniforme de la charge considérée. Dans le cas de dimensions supérieures à λ , on exprime la vitesse de déplacement par la résolution de l'équation différentielle (2.6), en conservant l'hypothèse d'un seul champ E .

$$m \frac{dv}{dt} = -k_f v + qE \quad (2.6)$$

$$v = \frac{q}{k_f} E \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (2.7)$$

Avec $\tau = m/k$

Dans ces conditions, la densité de courant dépend de la conductivité σ du milieu considéré et du champ électrostatique :

$$J = \sigma E = \frac{nq^2\tau}{m} E \quad (2.8)$$

La première constatation établie ici est donc liée au mouvement d'une particule, initié par un champ électrique. Lorsqu'un électron est accéléré sous champ électrostatique, il entre en collision avec de nombreuses molécules, en fonction de la densité du milieu et si τ n'est pas trop petit. L'énergie associée à ces collisions détermine le devenir des électrons.

2.3.2 Mécanisme de Townsend

Les gaz sont des isolants diélectriques, avec une permittivité relative proche de l'unité et une résistivité supérieure à $10^{15} \Omega \cdot m$ [54]. Dans l'air à pression atmosphérique, sous l'influence d'une radiation naturelle ou artificielle (X, γ, UV), des molécules neutres sont ionisées par un processus qui libère des électrons par ionisations. Sous l'effet d'un champ électrique, les porteurs de charge sont mis en mouvement. Des collisions entraînent la formation d'ions supplémentaires qui participent à la naissance d'un courant de décharge.

La variation du courant de décharge dépend de l'amplitude du champ électrique, du degré d'ionisation, de la géométrie des électrodes et de la densité du gaz. La figure 2.1 présente le tracé d'une caractéristique $I-U$ pour un gaz peu dense (type N_2 à 100 Torr) placé entre 2 électrodes planes et parallèles, avec une distance inter-électrodes de l'ordre du centimètre.

On distingue 4 zones :

1. Décharge non-autonome : ce régime est caractérisé par l'absence de phénomène lumineux. Une source extérieure d'ionisation est nécessaire à la production de charges. Les champs électriques sont trop faibles pour provoquer une ionisation par chocs électroniques. Le courant est limité à une valeur de saturation I_s , jusqu'à ce que la tension atteigne une valeur U_i , correspondant au champ des premières ionisations par collisions.
2. Décharge sombre de Townsend : régime de décharge autonome, caractérisé par un accroissement important du courant exprimé par l'équation (2.9), selon 2 méca-

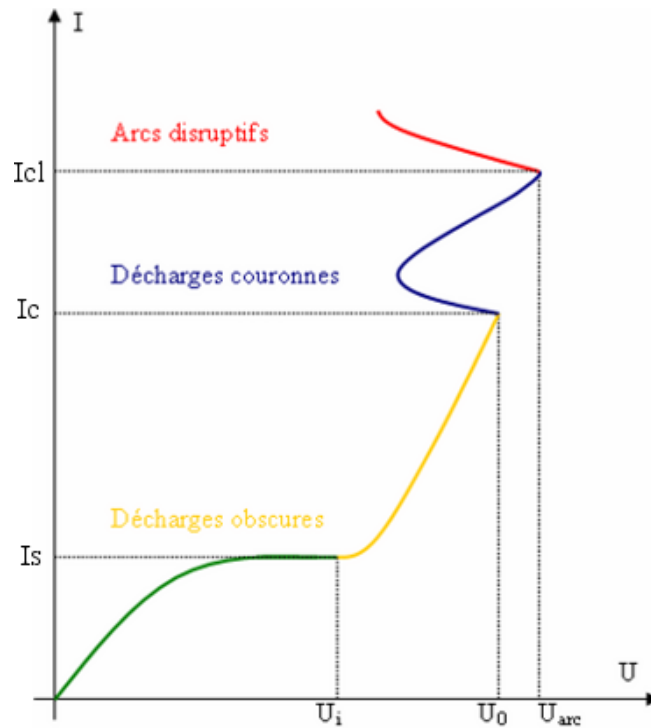


FIGURE 2.1 – Courbe caractéristique des mécanismes de décharges dans l'air à faible pression géométrie plan - plan distance inter-électrodes 1cm [4]

nismes caractérisés par α et γ :

$$i = i_0 \left(\frac{\exp(\alpha d)}{1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1)} \right) \quad (2.9)$$

- Avec
- α le premier coefficient de Townsend (2.10) [55, 56], indicateur de la multiplication électronique par collisions ionisantes entre électrons et molécules
 - γ le deuxième coefficient de Townsend (2.13), décrivant les émissions secondaires d'électrons (bombardement de la cathode par des ions)
 - d la distance inter-électrodes
 - β le troisième coefficient de Townsend prenant en compte les collisions entre les ions et les neutres, réaction considérée ici négligeable devant les autres phénomènes [57]

Le nombre de collisions augmente exponentiellement. Chaque électron nouvellement créé contribue par ionisation à la création d'une avalanche électronique véritable, tandis que le nombre d'ions positifs croît aussi.

3. Décharges lumineuses : les densités électroniques deviennent de plus en plus importantes et l'espace inter-électrodes présente une luminosité. Le terme $\gamma(\exp(\alpha d) - 1)$ est suffisamment important pour que la décharge soit entretenue d'elle-même, sans la présence d'agents ionisants extérieurs. Des charges d'espaces créent des disparités dans la distribution du champ électrique ; la luminosité est

composée d'une succession de régions sombres et lumineuses. Le gaz devient plus ou moins conducteur entraînant des échauffements thermiques locaux plus ou moins intenses et une chute brutale de la tension tandis que le courant continue à croître très rapidement.

4. Décharges d'arc : régime de décharge caractérisé par des phénomènes thermiques et lumineux intenses. Selon la géométrie des électrodes et la nature du gaz, la tension de claquage du gaz peut être supérieure ou inférieure à la tension d'apparition de l'effet couronne. Dans le mécanisme classique de Townsend, les phénomènes de photo-ionisation et d'ionisation thermique ne sont pas pris en compte. Lorsque la valeur de la tension disruptive est atteinte, un arc électrique court-circuite les électrodes. La résistivité de cet arc est négligeable par rapport à la résistivité initiale du diélectrique. La modification brutale de la densité rend le phénomène audible.

2.3.3 Coefficients de Townsend

Le premier coefficient de Townsend (α) représente le nombre moyen de chocs ionisants qu'un électron produit par unité de longueur dans la direction du champ électrique. Ce coefficient α peut être défini par les 2 équations (2.10) ou (2.11). On considère que le plasma est faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé lorsque $\alpha > 10^{-4}$ [17].

$$\alpha = \frac{v_i}{v_d} \quad (2.10)$$

$$\frac{dn_e}{dx} = \alpha n_e \quad (2.11)$$

Avec

- v_i la fréquence de collision ionisante
- v_d la vitesse de dérive des électrons
- n_e la densité électronique
- dx l'unité de longueur

Considérons que l'énergie gagnée par un électron sur une distance d est égale au potentiel d'ionisation ϕ_i et que l'énergie électronique dépend directement du rapport E/p . Pour l'analyse des décharges il est plus simple d'utiliser une formule empirique du premier coefficient d'ionisation de Townsend, équation (2.12).

$$\alpha = A p \exp\left(-\frac{Bp}{E}\right) \quad (2.12)$$

Les constantes A et B sont présentées dans le Tableau 2.1.

L'équation (2.13) définit l'évolution de la densité électronique n_e pour une densité initiale n_{e0} et une distance inter-électrodes d . γ est le deuxième coefficient de Townsend, lié à l'émission cathodique. Selon le principe d'avalanche électronique, pour 1 électron initial $[\exp(\alpha d) - 1]$ électrons et ions sont produits par collisions sur une distance inter-électrodes d . Lorsque les ions ainsi créés impactent la cathode, $[\gamma(\exp(\alpha d) - 1)]$ électrons sont émis dans l'espace inter-électrodes et prennent part à la décharge. Ainsi,

Gaz	A	B	E/p
	$cm^{-1} \cdot Torr^{-1}$	$V/(cm \cdot Torr)$	$V/(cm \cdot Torr)$
H_2	5	130	150 – 600
N_2	12	342	100 – 600
N_2	8.8	275	27 – 200
Air	15	365	100 – 800
CO_2	20	466	500 – 1000
H_2O	13	290	150 – 1000

Tableau 2.1 – Constantes pour le calcul du coefficient d'ionisation de Townsend [16]

les conditions pour que la décharge soit autonome sont données par l'équation (2.14).

$$n_e = n_{e0} \frac{1}{1 - \gamma(\exp(\alpha d) - 1)} \quad (2.13)$$

$$\gamma(\exp(\alpha d) - 1) \geq 1 \quad (2.14)$$

2.3.4 Courbes de Paschen

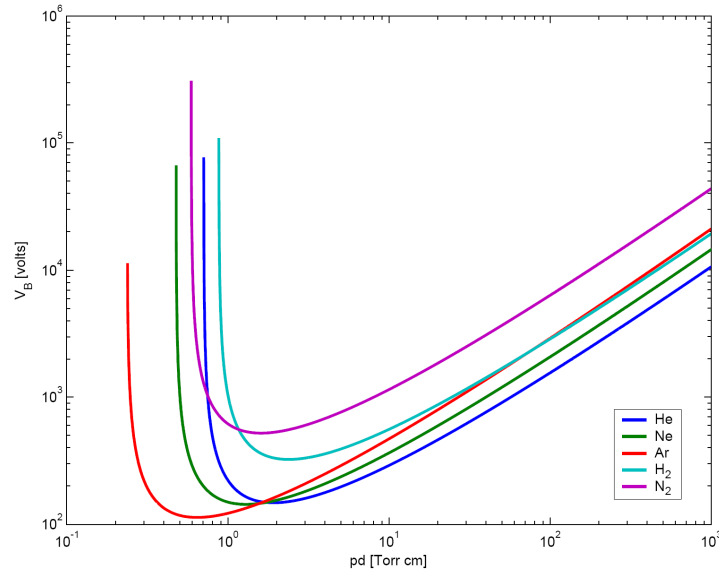


FIGURE 2.2 – Courbes de Paschen

Les courbes de Paschen, Figure 2.2, donnent les caractéristiques de la tension de claquage en fonction du produit pression · distance. Elle est définie pour une géométrie plan-plan en l'absence de charges d'espace. Il existe un minimum pour la tension de claquage de chaque gaz en relation avec λ , le libre parcours moyen des électrons, initiateur de l'avalanche électronique. Pour l'air, le minimum de Paschen se situe pour un produit pression·distance de l'ordre de $70 Pa \cdot cm^{-1}$ avec un $\lambda \approx 100 \mu m$ (pour l'air à pression atmosphériques $0.1 \mu m \leq \lambda \leq 1 \mu m$ [58]).

$$V_{break} = \frac{B \, pd}{\ln \left(\frac{A \, pd}{\ln(1+1/\gamma)} \right)} \quad (2.15)$$

Pour l'équation (2.15), on pourra reprendre les coefficients du tableau 2.1 et $\gamma = 0.025$ pour l'air. Les courbes de Paschen sont tracées pour des températures constantes et des gaz monoatomiques. En réalité, la température et les impuretés (notamment l'humidité) ont une influence non-négligeable sur la valeur de la tension disruptive.

2.4 Mécanisme des décharges en champ électrique non-uniforme

2.4.1 Mécanismes de décharges à pression atmosphérique

Lorsque le gaz à pression atmosphérique est soumis à un champ électrique suffisamment intense, il y a ionisation par collisions entre les électrons et les molécules neutres. De nouveaux électrons sont issus de ces collisions et conduisent à un processus du type avalanche de Townsend [59], comme pour les décharges à plus basse pression. Mais à pression atmosphérique, les décharges lumineuses sont filamenteuses (parfois dites anormales), on parle de microdécharges et de streamers qui sont des canaux plasma-gènes de quelques μm à des centaines de μm de diamètre. A pression atmosphérique certains processus fondamentaux, en particulier lorsque le champ est très divergent, s'établissent sur des intervalles de temps très courts de l'ordre de la μs voire de la ns . La décharge positive pour une configuration fil-cylindre peut être décrite comme suit :

- Nuage d'électrons avec multiplication électronique par collisions ionisantes (avalanche primaire)
- Les électrons se déplacent vers la tête de l'avalanche primaire, des streamers apparaissent, se propageant vers la cathode et vers l'anode (phénomènes lumineux et localement thermiques)
- Les électrodes sont court-circuitées par un canal ionisé, créant un filament de plasma qui court-circuite les électrodes (forte intensité, photoémissions et thermalisation du gaz augmentant encore l'ionisation)

Pour se maintenir et permettre à la décharge de poursuivre son développement, l'avalanche électronique doit atteindre une taille critique et le champ électrique doit être suffisamment intense. En configuration plan-plan, le champ disruptif dans l'air à pression atmosphérique a une valeur voisine de $3 \cdot 10^6 \, V \cdot m^{-1}$, et il se produit un claquage entre les 2 électrodes pour ces conditions.

Au voisinage d'une pointe ou d'un fil, les surfaces équipotentielles ont une très forte courbure, et le champ électrique décroît très rapidement en fonction de la distance au conducteur. L'avalanche électronique ne peut se produire que si le champ à la surface du conducteur atteint une valeur de champ critique, valeur d'autant plus grande que le conducteur est petit. Le champ critique dans l'air pour une configuration pointe -

plan peut être calculé à partir de la formule semi-empirique (2.16), établie à partir de la formule de Peek :

$$E_c = E_0 p \left(1 + \frac{K}{p R_p} \right) \quad (2.16)$$

Avec $E_0 = 3.1 \text{ kV} / \text{mm} / \text{bar}$
 $K = 3.1$
 p la pression en bar
 R_p le rayon de la pointe en mm

Lorsque la géométrie est divergente, les amplitudes de tension disruptive diffèrent selon la polarité [60]. En polarité positive le claquage intervient pour une tension inférieure à celle nécessaire au claquage en polarité négative. En polarité négative, l'avalanche électronique se développe depuis le conducteur vers l'extérieur. Le champ moyen des streamers se développant à partir de la cathode est d'environ $15 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$. La décharge (et l'avalanche) s'arrête à une distance où le champ n'est plus suffisant pour assurer un effet multiplicateur. En polarité positive, l'avalanche électronique se développe vers le conducteur qui absorbe les électrons, laissant un nuage d'ions positifs, beaucoup moins mobiles que les électrons. Le conducteur se trouve ainsi prolongé par une pointe positive, qui permet la formation d'une nouvelle avalanche un peu en avant de la précédente. Le streamer anodique se développe à partir d'un champ moyen de $5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.4.1.1 Décharges couronnes

Les décharges couronnes apparaissent dans des régions au gradient de champ électrique important, en polarité négative ou positive. Une pointe ou un fil de faible diamètre sont favorables à la génération de décharges couronnes. Au plus proche de la divergence, les conditions de rupture du diélectrique sont atteintes, mais la décharge ne peut pas se propager dans l'ensemble de l'espace inter-électrodes car le champ décroît rapidement. La décharge couronne est accompagnée d'une luminosité locale et peut être définie comme autonome.

L'observation du phénomène conduit à la différenciation de 3 régions présentées figure 2.3 : Glow, où apparaissent les ionisations - Drift, où le champ n'est pas suffisamment fort pour créer de nouvelles ionisations - Charge free, où le champ est très faible et la densité des charges négligeable [6].

. Notons que les décharges dites "glow" sont traditionnellement générées à faible pression, le principe de la décharge glow étant d'établir un taux d'ionisation relativement important pour des champs réduits de faible valeur (champ réduit défini par le rapport E/n). Le terme glow est ici utilisé pour décrire l'éclat ou le scintillement local de la décharge couronne. La décharge couronne négative comporte des phases cathodiques intenses, tandis que la décharge couronne positive commence par des mécanismes de type streamers mais sans les émissions cathodiques dominantes [61].

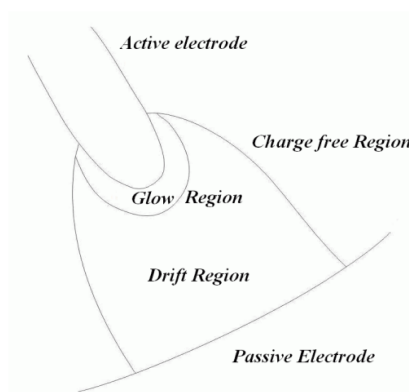


FIGURE 2.3 – Différentes zones caractéristiques de la décharge couronne [5, 6]

2.4.1.2 Décharge à Barrière Diélectrique (DBD)

La décharge avec barrière diélectrique générée à pression atmosphérique est en général filamentaire et de durée de vie courte [62]. Mais sous certaines conditions la décharge peut apparaître sous une forme plus homogène [63, 64]. L'homogénéité de la décharge ne dépend alors pas seulement du type de gaz et de la pression, mais aussi des caractéristiques de la surface des matériaux diélectriques ([8, 65]).

La décharge avec barrière diélectrique est générée soit par une source de tension alternative, soit par une source de tension impulsionnelle. Les ions et les électrons sont attirés par les électrodes de polarités opposées et forment une charge d'espace à la surface du diélectrique. L'accumulation de ces charges sur le diélectrique annule le champ dans l'espace inter-électrodes et la décharge s'éteint si le champ électrique extérieur ne varie pas. Cette remarque n'est plus valable si l'intervalle inter-électrodes devient très grand.

Si la conductivité du matériau diélectrique est nulle, il n'y a pas de passage à l'arc de la décharge. On observe donc dans un premier temps la propagation classique d'une décharge sans diélectrique, avec la germination d'une avalanche électronique et la formation de streamers, puis une phase pendant laquelle les streamers sont limités par le diélectrique. Ces décharges seront davantage détaillées dans la suite du développement de cette étude.

2.4.1.3 Arcs électriques

La décharge sous forme d'arc est caractérisée par un plasma en quasi-équilibre thermique court-circuitant les 2 électrodes. Un arc électrique peut apparaître dans une configuration avec un diélectrique, si la conductivité de la barrière n'est pas négligeable (ou si elle a été détruite par les effets thermiques). Contrairement aux plasmas froids où les électrons sont issus de l'impact ionique, la température de la cathode s'élève pour

permettre une ionisation directe des espèces et la création de nouveaux électrons dans l'espace inter-électrodes. Le passage à l'arc entraîne une érosion des électrodes qui peut faire diverger la reproductibilité des décharges. La température élevée de l'arc génère un haut risque de destruction par conduction thermique des matériaux placés à proximité. Le degré d'ionisation et la densité de courant sont élevés avec typiquement un taux d'ionisation de $\alpha = 10^{-2}$ et une densité de courant allant de 10 à $10^7 A.cm^{-2}$. Les arcs à pression atmosphériques ont généralement des températures de l'ordre de $10^4 K$ [16, 61].

Chaque gaz est défini par une courbe caractéristique de sa tension de claquage en fonction de la densité, de la température et de la géométrie. Outre ces paramètres, les phases de développement de la décharge ne sont pas toutes équivalentes et dépendent aussi de la nature du gaz. Un gaz noble sera caractérisé par un courant important, alors qu'un gaz électronégatif aura une tendance à capter les électrons dans l'espace de décharge et à atténuer l'amplitude du courant [66].

2.5 Champs électriques pour différentes géométrie de réacteurs à plasmas

Les plasmas froids peuvent être générés par des champs électriques. Pour stabiliser la décharge et conserver le déséquilibre thermique (éviter le passage en régime d'arc), il est d'abord important de bien maîtriser la géométrie des réacteurs à décharge électrique.

2.5.1 Géométries des réacteurs à plasmas

L'expression du champ électrique pour différentes géométries [67] est donnée par les équations (2.18) à (2.19), à partir de l'expression :

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (2.17)$$

– Plan - Plan :

$$E(t) = -\frac{V(t)}{d} \quad (2.18)$$

– Fil - Cylindre (coaxial) :

$$E(x, t) = \frac{V(t)}{x \cdot \ln(R_{ext}/R_{in})} \quad (2.19)$$

– Sphère - Sphère :

$$E(x, t) = \frac{V(t)R_1R_2}{x^2(R_2 - R_1)} \quad (2.20)$$

– Sphère - Plan :

$$E(x, t) = \frac{V(t)R_1}{x^2} \quad (2.21)$$

– Pointe - Plan :

$$E(x, t) = \frac{2V(t)}{(R_p + 2x) \cdot \ln(2d/R_p + 1)} \quad (2.22)$$

Les premiers réacteurs à plasmas non-thermiques ont été réalisés par Siemens au milieu du XIX^e siècle pour le traitement de l'eau par l'ozone. Les réacteurs comportant des barrières diélectriques offrent une plus grande flexibilité et la plupart des réalisations industrielles pour la génération des plasmas en sont équipés.

Beaucoup de géométries peuvent être adaptées, pour la génération de microdécharges ou décharges de courtes durées [46]. Les différentes configurations géométriques possibles pour la génération de plasmas non-thermiques sont présentées Figure 2.4. Les différents types de réacteurs les plus employés sont :

- Tubes concentriques coaxiaux pour couronne impulsionnelle
- DBDs à 1 ou 2 barrières, la barrière peut être coaxiale ou plane
- Cylindrique avec des billes diélectriques en lieu et place du diélectrique

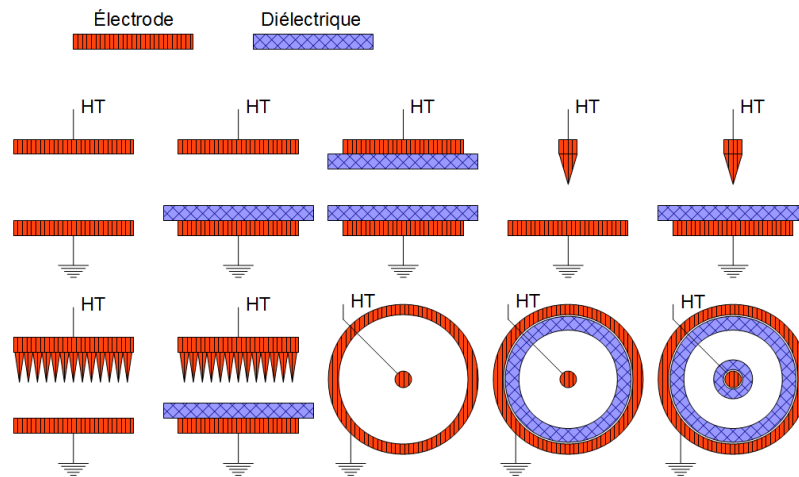


FIGURE 2.4 – Différentes configurations d'électrodes pour la génération de plasmas froids

2.5.2 Introduction d'un diélectrique et capacité équivalente

Les gaz sont en général de bons isolants. La constante diélectrique de l'air est :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \quad (2.23)$$

La distribution des charges dans un matériau diélectrique peut être modifiée par un champ électrique extérieur et ainsi polariser l'isolant. Le concept de polarisation a été introduit par Faraday lors de ses études sur les champs électrostatiques. La géométrie des électrodes fait varier la répartition des lignes de champs. Pour une pointe, le nombre

Section 2.5. Champs électriques pour différentes géométrie de réacteurs à plasmas

de charges est identique à celui d'une grande sphère, mais leur répartition confère à la pointe une densité de charges beaucoup plus importante. L'équation de Maxwell (2.24) relie l'expression du champ électrique à la distribution des charges définie sur un espace. Pour le vide :

$$\nabla E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.24)$$

Dans un diélectrique de permittivité relative ϵ_r , l'induction électrique est définie par :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (2.25)$$

Dans le cas électrostatique de 2 armatures planes avec un diélectrique occupant une part du volume on peut calculer la capacité équivalente du système :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.26)$$

$$C_{dielectric} = \frac{\epsilon S}{e_r} \quad (2.27)$$

$$C_{vide} = \frac{\epsilon_0 S}{e_0} \quad (2.28)$$

$$C = \left(\frac{e_r}{\epsilon_0 \epsilon_r S} + \frac{e_0}{\epsilon_0 S} \right)^{-1} = \frac{\epsilon S}{e_r + \epsilon_r e_0} \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

Avec S Surface électrode
 e_r Epaisseur diélectrique
 e_0 Epaisseur air

Dans le cas d'une géométrie fil - cylindre (concentrique) le calcul de la capacité équivalente avec une seule permittivité (un seul diélectrique) est :

$$C = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln(R_{ext}/R_{in})} \quad (2.31)$$

Le calcul des capacités et des champs électriques dans d'autres configurations sera proposé section 3. Les permittivités relatives de quelques matériaux sont indiquées dans le tableau 2.2.

Les billes diélectriques typiquement utilisées dans les réacteurs à décharges sont de type $BaTiO_3$ ou Al_2O_3 . Le $BaTiO_3$ a la permittivité la plus élevée, de l'ordre de 4 500 à 10 000 $F \cdot m^{-1}$. Utilisées avec une source de tension alternative, les billes diélectriques sont polarisées à l'opposé à chaque demi-période et un champ intense se forme à leurs surfaces. D'après Masuda et al. [46], la tension de génération des décharges s'accroît en diminuant la taille des billes, le parcours total des électrons pour traverser l'espace inter-électrodes étant plus grand. A tension constante le courant diminue avec la présence des billes diélectriques.

Matériau	ϵ_r
Vide	1
Air (1atm)	1.00059
Air (100atm)	1.0548
PFA/TPFE	2.1
Plexiglass	2 – 3
PVC	3 – 5
Dioxyde de Silicone	4.5
Silicone	11 – 12
Bakélite	5 – 6
Verre	3.7 – 10
Quartz	3.8 – 4.4
Pyrex	4.8
Alumine	4.5 – 11.5
Silicate de Zirconium	5
Oxydes de Zirconium ZrO_2	30
Titranate de Barium	3000 – 10000

Tableau 2.2 – Permittivité relative de quelques matériaux

2.5.3 Calcul de champ pour la génération de décharges couronnes

L'apparition de la décharge couronne est majoritairement déterminée par la valeur maximale du champ électrique de l'espace inter-électrodes. La formule empirique de Peek permet de calculer une valeur empirique de génération des décharges couronnes pour une géométrie coaxiale :

$$E_{peek}(kV/cm) = 31 \cdot \delta \left(1 + \frac{0.308}{\sqrt{\delta \cdot R_{in}(cm)}} \right) \quad (2.32)$$

avec $\delta = \frac{3.92 \cdot p}{T_g}$
 p en $cm.Hg^{-1}$
 T_g en Kelvin

δ est le rapport de la densité relative d'air et R_{in} est le rayon interne de l'électrode. Ce modèle empirique est valable pour R_{in} compris entre 100 μm et 1 cm pour des pression allant de 0.1 à 10 atm et pour des fréquences allant jusqu'à 1 KHZ . Un coefficient d'ajustement ($m < 1$) peut être apporté en fonction de l'état de surface des électrodes (typiquement, de 10 à 20 %). Cette formule de Peek est directement reliée au premier coefficient d'ionisation de Townsend calculé pour des champs réduits inférieurs à 150 $V \cdot cm^{-1} \cdot Torr^{-1}$:

$$\alpha\left(\frac{1}{cm}\right) = 0.14 \cdot \left[\left(\frac{E(kv/cm)}{31\delta} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.33)$$

Si le rapport du champ maximum sur le champ électrique moyen est trop faible, la décharge couronne n'apparaît pas et il y a directement passage à l'arc. Le paramètre

$f^* < 5$ est défini comme étant la limite d'apparition prématurée d'une tension disruptive, d'après Vogtlin *et al.* [46] :

$$f^* = \frac{E_{max}}{E_{moyen}} < 5 \quad (2.34)$$

2.5.4 Calcul du nombre Reynolds

En fonction du débit du gaz, l'écoulement dans une conduite cylindrique (cas typique rencontré pour les réacteurs coaxiaux) peut être laminaire ou turbulent. Le nombre de Reynolds (Re) définit le régime par un nombre adimensionnel :

$$Re = \frac{\rho_f v D_t}{\eta} \quad (2.35)$$

avec ρ masse volumique du fluide (kg/m^3)
 v vitesse moyenne de l'écoulement ($v = \frac{Q(Debit)}{S(Section)}$) (m/s)
 D_t diamètre du tube (m)
 η viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

Lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à 3000, l'écoulement est dit turbulent. En écoulement turbulent, la densité du gaz est hétérogène et un plasma généré dans un écoulement turbulent le serait aussi. Dans notre étude, étant donné la viscosité dynamique de l'air, les débits ne permettent pas d'atteindre un régime turbulent. Cependant, les décharges perturbent la dynamique du gaz, et créent des turbulences [68]. Afin de stabiliser l'écoulement du gaz et d'uniformiser le traitement, il serait intéressant de réduire la vitesse axiale du fluide par la mise en rotation du gaz avant de le soumettre aux décharges.

2.6 Modélisation analytique du plasma hors équilibre thermique

2.6.1 Statistique des plasmas

Le théorème de Gauss égalise le flux total du déplacement électrique (2.25) à la somme des charges dans un volume :

$$\oint \mathbf{D} \, d\mathbf{S} = \int \rho \, dV = \sum q \quad (2.36)$$

Les charges d'espace génèrent des champs électriques locaux qui peuvent être supérieurs ou inférieurs aux champs électrostatiques externes [69].

Soit N le nombre total de particules n_i chacune définie par un état d'énergie ϵ_i :

$$N = \sum n_i \quad (2.37)$$

$$\epsilon = \sum \epsilon_i \quad (2.38)$$

La fonction générale de distribution de Boltzmann pour les particules $\bar{n}_i$, s'exprime en fonction de la température moyenne T , de l'énergie de chaque particule ϵ_i et d'un paramètre de normalisation du nombre total de particules noté Cn dans l'équation (2.39) :

$$\bar{n}_i = Cn \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (2.39)$$

avec $k = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann

La fonction de distribution des énergies des électrons dans un plasma faiblement ionisé n'est pas vraiment Maxwellienne à cause des collisions inélastiques et des interactions entre particules. Il convient cependant d'effectuer des simplifications pour l'étude des fonctions de distribution des énergies. La forme générale de l'équation cinétique de Boltzmann est donnée par l'équation (2.40).

$$\frac{df}{dt} = \frac{f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}, t + dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{dt} \quad (2.40)$$

2.6.2 Cacul d'énergie électronique

En développant l'équation (2.40) pour les électrons d'un plasma sans terme de champ magnétique et en séparant les termes de collisions élastiques et inélastiques :

$$\left(\frac{d}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{q_e \mathbf{E}}{m} \cdot \nabla_v\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{élastiques}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{inélastiques}} \quad (2.41)$$

$\frac{df}{dt}$ est la variation temporelle de la fonction de distribution des énergies et $\mathbf{v} \cdot \nabla_r f$ est lié aux phénomènes de diffusion. Le terme $\frac{q_e \mathbf{E}}{m} \cdot \nabla_v f$ correspond aux interactions avec le champ électrique imposé à chaque particule (champ extérieur plus charges d'espace). Les termes de collisions dépendent des sections efficaces de collisions, de la vitesse relative des particules et des trajectoires de collisions [70]. Dans un plasma froid hors-équilibre à pression atmosphérique $\lambda_{\text{electron}} \approx 0.1 \mu\text{m}$ et les collisions les plus fréquentes sont de type élastiques, entre électrons et neutres (l'énergie moyenne des électrons est faible). Le nombre de réactions par unité de temps dépend de la fonction de distribution de l'énergie des électrons (EEDF). L'augmentation de la température du gaz dans les décharges couronnes est considérée négligeable pour la résolution des équations ($\Delta T_{\text{vibration}} = 0$) [71].

En supposant les collisions inexistantes, $df/dt = 0$, $d\mathbf{v}/dt = -q\mathbf{E}/m$ et $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v}$ et l'équation (2.41) devient :

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f - \frac{q\mathbf{E}}{m} \cdot \nabla_v f = 0 \quad (2.42)$$

Si les électrons sont dans un quasi-équilibre thermique, dont l'état ne dépend pas du temps, et sont soumis à un champ électrostatique extérieur uniforme, alors la fonction

d'énergie des électrons peut être considérée comme Maxwellienne [72, 73] :

$$f(v_x) = \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m_e v_x^2}{2k T_e} \right) \quad (2.43)$$

$$F(v) = n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2k T_e} \right) \quad (2.44)$$

La vitesse moyenne des électrons est définie par l'équation (2.45) avec $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ([74]) :

$$\bar{v} = \frac{1}{n_e} \int dv \cdot v \cdot f_e(v) = \left(\frac{8k T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (2.45)$$

L'énergie acquise par un électron entre 2 collisions est :

$$\Delta \epsilon_i = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T_e \quad (2.46)$$

Par suite, si l'on considère que les électrons subissent de très nombreuses collisions mais qu'elles sont presque exclusivement élastiques, alors les électrons n'ont plus une trajectoire uniforme, mais l'énergie perdue à chaque collision est très faible puisque le rapport des masses des électrons sur les neutres est très inférieur à 1 (Equation 2.56). Dans les plasmas non-thermiques, l'influence des molécules neutres du gaz est associée aux équations de Boltzmann comme un paramètre, en fonction de la température et des surfaces de collisions.

Consécutivement aux nombreuses collisions élastiques et inélastiques qui ont lieu lors d'une décharge à pression atmosphérique, on peut approximer l'énergie moyenne électronique acquise sous un champ électrique E et sur une distance $x \gg \lambda$ par [75] :

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^x q_e E dx = k T_e \quad (2.47)$$

$$\mu_e = \frac{q_e}{m \nu_m} = \frac{1.76 \cdot 10^{15}}{\nu_m} \quad (2.48)$$

L'équation (2.48) permet de calculer la mobilité électronique. La fréquence de collision ν_m est proportionnelle à la densité n du gaz. ν_m est en fait la fréquence effective de transfert des moments de collisions. La vitesse de dérive (drift velocity) électronique est la vitesse acquise par l'électron entre 2 collisions et par analogie avec l'équation (2.7), en ajoutant une vitesse initiale v_0 :

$$v_d = \mu_e E + v_0 = -\frac{q_e E}{m \nu_m} + v_0 \quad (2.49)$$

L'Equation (2.49) introduit la dépendance de l'énergie transférée aux électrons au terme E/n , appelé champ réduit. D'après l'équation (2.5) : $\nu = \nu \cdot \lambda^{-1} = \nu \cdot \sigma_{eff} \cdot n$. Donc :

$$m v^2 = \frac{q}{\sigma_{eff}} \cdot E/n$$

E/n s'exprime en $V.m^{-2}$ ou en Townsend pour utiliser des valeurs plus proches de l'unité :

$$\frac{E}{n} = 1Td = 1 \cdot 10^{-17} V \cdot cm^2$$

Dans un premier temps c'est le paramètre E/p , utilisé dans l'équation (2.12), qui était considéré comme paramètre de référence. Mais les expériences ont montré que le véritable paramètre de dépendance était la densité volumique.

La théorie cinétique relie la diffusion à la mobilité par la relation d'Einstein, Equation (2.50), avec $T'_e \neq T_e$. L'équation de continuité des électrons est donnée par l'équation (2.51).

$$\frac{D_e}{\mu} = \frac{kT'_e}{e} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla n_e v - \nabla D_e \nabla n_e = I(n_e) - R(n_e) \quad (2.51)$$

Avec $I(n_e)$ Paramètre lié aux ionisations
 $R(n_e)$ Paramètre lié aux recombinaisons

2.6.3 Outils de modélisation

Le plasma est défini comme un gaz ionisé. La base du plasma est donc l'ionisation et le résultat de cette ionisation, à savoir la création d'ions (positifs) et d'électrons. Certains processus tendent également à la création d'ions négatifs et d'ions complexes.

La distribution des énergies électroniques dépend majoritairement du champ électrique et de la densité du gaz. Comme ces paramètres ne sont pas des constantes locales, on ne peut à priori relever que des déséquilibres dans la fonction de distribution des énergies électroniques lorsqu'elle est définie pour des plasmas non-thermiques à pression atmosphérique. Cependant, des simplifications de la fonction peuvent être apportées pour définir la distribution comme une fonction connue : de Maxwell ou bi-Maxwellienne, de Druyvesteyn [76], ou de Treanor [66].

La modélisation de la décharge à partir des outils mathématiques et numériques est essentielle à l'optimisation de la décharge et la compréhension des phénomènes qui modifient les caractéristiques du gaz [62]. Le nombre de réactions possibles dans un gaz multi-espèces est très grand [77]. La résolution des fonctions d'énergie peut devenir très lourde en calcul (temps processeur). S'il est possible de résoudre sans outil numérique l'équation de Boltzmann pour un système homogène, linéaire et isotrope en régime stationnaire, la résolution spatiale et temporelle d'un ensemble caractéristique du plasma ne peut se faire qu'avec une modélisation numérique. Il existe différents outils pour approcher cette modélisation, dont 3 sont présentés ci-dessous. L'approche magnéto et électro-hydrodynamique des plasmas non-thermiques est très complexe dans son ensemble et la résolution de ces modèles ne constitue pas un objectif essentiel dans notre projet actuel.

2.6.3.1 SIGLO

SIGLO est un logiciel qui permet de modéliser les décharges dans les gaz [78], avec comme paramètre d'entrée pour chaque espèce : les mobilités électroniques et ioniques - l'énergie moyenne des électrons - les coefficients d'ionisation en fonction de E/n . En sortie du modèle, SIGLO donne les densités électroniques et ioniques et la distribution des champs électriques et des potentiels en fonction du temps par couplage avec l'équation de Poisson. SIGLO est distribué en plusieurs versions pour résoudre des systèmes 1D-2D-3D de plasmas non-thermiques et faiblement ionisés ($\alpha < 10^{-4}$).

2.6.3.2 Input data pour SIGLO

BOLSIG est un code de résolution numérique 0D de l'équation de Boltzmann pour des électrons dans un gaz faiblement ionisé, en régime permanent et en champ uniforme. Ce code donne en sortie : la mobilité électronique - l'énergie moyenne - les taux d'ionisation et d'excitation - les coefficients de diffusion - les coefficients de transport. BOLSIG se révèle donc un outil essentiel à l'utilisation de SIGLO.

Les paramètres d'entrée pour SIGLO peuvent également être déterminés en utilisant une méthode dite de Monte-Carlo [79]. Cette méthode permet de résoudre la EEDF (Electron Energy Distribution Function) en temporel et éventuellement de déterminer le devenir de chaque espèce selon une distribution de probabilité uniforme. Les données placées en entrée seront les sections efficaces, les densités et les vitesses initiales. En sortie, la position, l'état et la vitesse sont obtenues. On pourra se référer aux travaux de Bœuf et Marode (1982) [80] pour plus de détails sur cette méthode.

2.6.3.3 ELENDF

ELENDF est un code écrit par Morgan et Penetrante [81] pour la résolution temporelle de l'équation de Boltzmann dans des gaz partiellement ionisés. La première hypothèse est de considérer le champ E indépendant du temps et de l'espace, puis de considérer le problème uniforme dans l'espace donc $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f(\mathbf{v}, t)$ dans l'équation (2.41). Enfin, seuls les transferts de moment, les collisions inélastiques et les collisions super-élastiques sont prises en compte. Le code propose également le calcul de l'énergie moyenne des électrons, la vitesse de dérive, les coefficients de diffusion et les taux de transferts d'énergie. La résolution se fait par une méthode de différences finies avec le calcul des densités électroniques associées à une série d'énergies pour déterminer une fonction de distribution des énergies électroniques. Les paramètres d'entrée du code sont la composition spécifique du gaz et les sections efficaces des collisions.

2.6.3.4 Limites de la modélisation

Les limites de la modélisation sont généralement liées au manque de connaissance sur la cinétique des réactions. Disposer d'une base de données complète sur les coefficients

de transport reste difficile lorsque le nombre de réactions possibles est grand [82, 83]. BOLSIG, ELENDIF sont des exemples d'outils pour la modélisation des fonctions de distribution des énergies par résolution de l'équation de Boltzmann. D'autres méthodes existent d'une part pour résoudre l'équation de Boltzmann (comme les éléments finis), et d'autre part pour résoudre la fonction de distribution des énergies (Fokker-Planck, par exemple). Néanmoins, malgré les outils qui existent il est souvent nécessaire de poser des approximations ou d'utiliser des méthodes statistiques (Monte-Carlo) pour la résolution des équations dans le temps et l'espace [84].

L'utilisation de l'équation de Boltzmann suggère une approche microscopique des phénomènes pour déterminer les coefficients de transport dans les mélanges de gaz [83, 85]. Ici se pose une difficulté technique, car la détermination expérimentale des données, indispensables à l'entrée des modèles, reste incertaine : vitesse de dérive - coefficients de diffusion, d'attachement et d'ionisation - sections efficaces de collisions... Des bases de données sur les propriétés des atomes et des molécules dans les gaz sont disponibles sur des sites internet, parmi lesquels [l'IAEA](#), [GRAPHYOR](#), [JAEA](#), [NIFS](#), [NIST](#). Il est donc possible d'approcher une solution en accord avec les paramètres d'une expérience ; en revanche, une modélisation complète de l'expérience reste très complexe.

Plus la température efficace des électrons est élevée, plus leur cinétique est élevée et plus le courant est important. Dans les gaz composés d'atomes, l'énergie de dissipation des électrons est beaucoup plus faible que dans les gaz moléculaires [86]. Il est donc plus facile d'associer une haute température aux électrons dans un gaz atomique. Ceci peut facilement s'expliquer en considérant qu'à densité égale, les sections efficaces des atomes sont beaucoup plus petites que pour les molécules [17]. Dans le cas des décharges couronnes générées à pression atmosphérique, nous considérerons que la température moyenne des électrons varie de 0.1 à 5 eV [83, 85].

2.7 Espèces ionisées ou dissociées

Une fois l'équation de Boltzmann résolue, il convient d'y associer les réactions chimiques. CHEMKIN ou KINEL sont des outils de modélisation de la chimie en phase gazeuse pour analyser les réactions qui ont lieu pendant et après la décharge. Lorsqu'une collision inélastique se produit entre un électron et un neutre, la constante cinétique de la réaction (analogie à l'équation 1.2) dépend de l'énergie des électrons et de la section efficace de collision :

$$\frac{dn}{dt} = k n_1 n_2 \quad (2.52)$$

$$k_R = \langle \sigma \Delta v_{12} \rangle = \frac{\int \sigma \Delta v_{12} f_1 f_2 dv_1 dv_2}{n_1 n_2} \quad (2.53)$$

$$(2.54)$$

Dans le domaine des basses énergies (de 0 à 10 eV), le calcul des sections efficaces de collisions n'est pas décrit par une formule théorique simple. Delcroix *et al.* [17] propose des valeurs expérimentales obtenues pour une énergie de $3 \cdot 10^{-2}$ eV :

$$\sigma_{N_2O}(1) = 1000 \text{ \AA}^2$$

$$\sigma_{NO}(1) = 4 \text{ \AA}^2$$

$$\sigma_{N_2}(1) = 3.4 \text{ \AA}^2$$

$$\sigma_{O_2}(1) = 3 \text{ \AA}^2$$

Globalement les sections efficaces des collisions entre électrons et molécules pour les basses énergies sont de l'ordre de $\sigma = 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ et pour des vitesses de collisions de l'ordre de $\Delta v = 1 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, le produit donne :

$$k_R = \langle \sigma \Delta v_{12} \rangle = 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.55)$$

2.7.1 Processus collisionnels

Il existe 3 types de collisions dans un plasma, mettant en jeu au moins 2 particules (binaires ; ternaires, pour 3 particules ; etc.). Les collisions élastiques, les collisions inélastiques et les collisions super-élastiques.

Lors des collisions élastiques, il n'y a pas de modification importante de l'énergie interne des espèces entrant en collisions. Seules les trajectoires changent et de l'énergie cinétique est transférée. En revanche, lors des collisions inélastiques, l'énergie interne d'au moins une des particules est modifiée. Dans certains cas particuliers, de l'énergie interne peut donner naissance à de l'énergie cinétique, processus nommé collision super-élastique.

Les collisions élastiques n'ont pas d'influence sur l'énergie interne des espèces, cependant, leurs rôles sont essentiels dans la génération du plasma [87] : conductivité - diffusion - absorption - évolution des fonctions de distribution d'énergie. Ces collisions élastiques permettent une propagation non linéaire des espèces chargées et donc favorisent la probabilité d'apparition des collisions inélastiques. La fraction d'énergie transférée lors d'une collision élastique entre un électron et une molécule neutre dépend du rapport de leur masse :

$$\gamma_m = \frac{2mM}{(m+M)^2} \approx \frac{2m}{M} \quad \text{si } m \ll M \quad (2.56)$$

Les collisions inélastiques mettant en équation des neutres, engendrent la production selon l'énergie, d'espèces chargées ou excitées, de radicaux et de nouveaux électrons. Le déplacement des charges et la croissance du nombre de charges impliquent le déplacement d'un champ électrique intense vers l'électrode opposée et la modification des champs locaux, Amirov *et al.* [46].

Les ionisations sont principalement dues aux collisions inélastiques initiées par les électrons. Mais l'ionisation peut également être due à la présence de photons hautement énergétiques qui entrent en collision avec les espèces :

$$\hbar\nu + A \rightarrow A^+ + e \quad \lambda_0 < \frac{12.4}{\epsilon_i(\text{eV})} \quad (2.57)$$

Pour produire cette ionisation, la longueur d'onde doit correspondre à la radiation des molécules impactées, mais peut être beaucoup plus élevée si les espèces sont préalablement excitées. Ce processus de photoionisation entre notamment dans les processus de génération d'électrons germes pour favoriser l'apparition d'une avalanche électronique.

Les principales réactions liées aux collisions électroniques inélastiques dans un gaz contenant ($N_2/O_2/H_2O/NO$) sont présentées par Delcroix *et al.* [17] et par Eichwald *et al.* [84].

2.7.2 Energie des espèces

L'énergie totale d'une particule est la somme de 2 termes :

- Energie cinétique : $\epsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$
- Energie potentielle : $\epsilon_p = \epsilon_{el} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib}$

Avec $\epsilon_{electronique} \gg \epsilon_{rotation} \gg \epsilon_{vibration}$

Les collisions inélastiques introduites par les électrons accélérés sous champ électrique, modifient l'état énergétique des particules. Selon le module du transfert d'énergie, l'énergie interne est modifiée et la particule entre en vibration, en rotation ou change de configuration (dissociation et ionisation). Les énergies de dissociation et d'ionisation pour N, N_2, O, O_2 sont présentées dans le Tableau 2.3. L'énergie d'ionisation de la molécule de NO est de 15 eV , soit du même ordre de grandeur que pour les atomes la constituant. La condition pour qu'il y ait une collision inélastique dissociante ou ionisante est donnée par l'équation (2.58), avec la dépendance en E/n .

$$\lambda q_e E = \frac{q_e E}{n \sigma_{eff}} > \Delta\epsilon_{dissociation/ionisation} \Rightarrow \text{Collisions inélastiques [74]} \quad (2.58)$$

2.7.3 Taux de réaction

La $\langle G\text{-value} \rangle$ est le nombre (calculé) de réactions sur une espèce donnée pour 100 eV d'énergie introduite [88, 89, 90] et correspond au rapport des réactions sur l'énergie :

$$\langle G - value \rangle = \frac{100 k n}{v_d E} \quad (2.59)$$

Avec k La constante de réaction 2.53
 v_d La vitesse de dérive électronique
 E/n Le champ réduit

Mol.	ϵ	Etat
N	2.38eV	Métastable
N	3.57eV	Métastable
N	10.325eV	Radiatif
N	14.534eV	Ionisation
N ₂	5 · 10 ⁻⁴ eV	Rotation
N ₂	0.289eV	Vibration
N ₂	6.17eV	Métastable
N ₂	7.35eV	Radiatif
N ₂	7.39eV	Métastable
N ₂	8.55eV	Métastable
N ₂	9.756eV	Dissociation
N ₂	15.58eV	Ionisation
H ₂ O	10 ⁻³ eV	Rotation
H ₂ O	0.198eV	Vibration
H ₂ O	2.2eV	Radiatif
H ₂ O	5.5eV	Dissociation
H ₂ O	12.60eV	Ionisation
OH	1.78eV	Affinité
O ₃	2.9eV	Affinité

Mol.	ϵ	Etat
O	0.025eV	Métastable
O	1.465eV	Affinité
O	1.97eV	Métastable
O	4.19eV	Métastable
O	9.14eV	Métastable
O	9.521eV	Radiatif
O	13.618eV	Ionisation
O ₂	4 · 10 ⁻⁴ eV	Rotation
O ₂	0.193eV	Vibration
O ₂	0.50eV	Affinité
O ₂	0.98eV	Métastable
O ₂	1.63eV	Métastable
O ₂	4.43eV	Métastable
O ₂	6.12eV	Radiatif
O ₂	5.118eV	Dissociation
O ₂	12.21eV	Ionisation
CO ₂	5 · 10 ⁻⁵ eV	Rotation
CO ₂	0.083eV	Vibration
CO ₂	1.5eV	Radiatif
CO ₂	5.45eV	Dissociation
CO ₂	10.0eV	Ionisation

Tableau 2.3 – Energies de dissociation et d’ionisation de quelques espèces (NIFS database et [17])

La distribution des vitesses des électrons détermine le type des radicaux produits. Les conversions chimiques sont principalement déterminées par les espèces non chargées. Les G-values pour la production d’espèces chargées sont très faibles devant ceux permettant la production de radicaux oxygène par exemple [90].

2.7.4 Oxydation par les radicaux

La Figure 2.5 montre que le taux de dissociation du dioxygène en mélange N₂/O₂ est majoritaire pour la production de radicaux dans un plasma froid de décharge (énergies électroniques moyennes inférieures à 5 eV [91]). La production d’ozone est un bon indicateur de la dissociation des molécules pour la formation d’atomes d’oxygène [92, 93]. L’ozone est un gaz odorant et stable. L’expérience a montré que la production de décharges luminescentes dans l’air génère une grande quantité d’ozone.



La présence d’O₂ dans un gaz joue un rôle d’oxydant [12]. Le marquage isotopique de l’oxygène a permis de déterminer que pour une concentration initiale [O₂]₀ = 10%, on retrouve les atomes constituant le dioxygène initial dans 80% des produits finaux

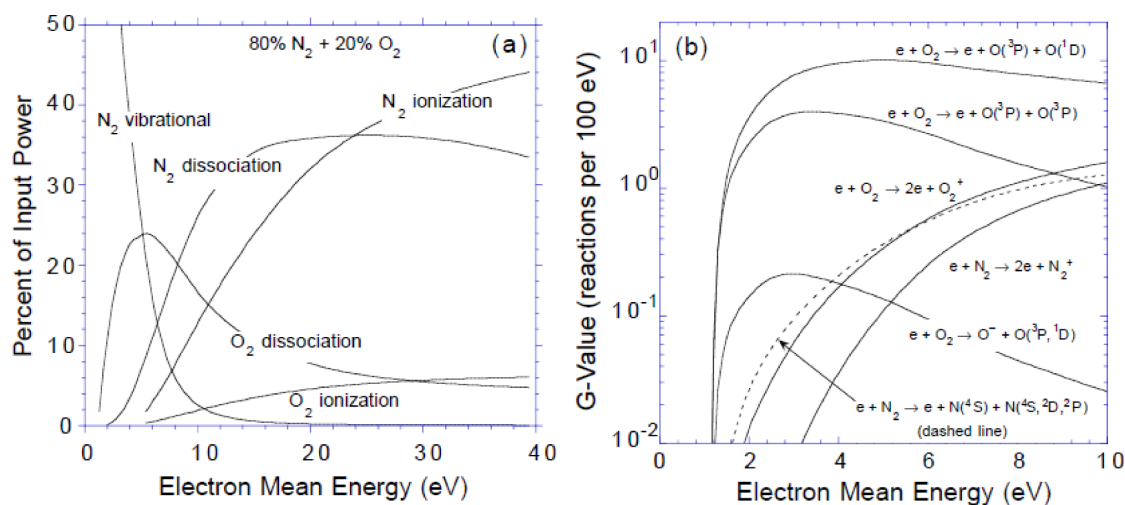


FIGURE 2.5 – (a) Puissance consommée lors d'un processus collisionnel conduisant à des états vibratoires, excités, dissociés et ionisés de N₂ et O₂. (b) G-values calculées pour la dissociation et la ionisation dans de l'air sec, en fonction de l'énergie moyenne des électrons dans un plasma de décharge [7]

oxydés [94]. La production d'ozone par plasma est proportionnelle à la concentration en dioxygène [95]. Pour des concentrations $[O_2]_0 \leq 1\%$ et $[H_2O] = 0$, le seul processus réactionnel possible pour éliminer du NO dans du N₂ est la réduction directe. A l'opposé, lorsque $[O_2]_0 \geq 3\%$ et $[H_2O]_0 \geq 8\%$, le processus majoritaire est l'oxydation du NO [96]. Eliasson *et al.* [46] ont également montré que la constante de temps, équation (2.53), de l'ensemble des réactions pour la production d'ozone dans l'air est de l'ordre de 3 ns. La production des radicaux oxygène atteint un maximum pour un champ réduit $E/N = 100 \text{ Td}$ [97]. Selon Naidis *et al.* [98], la décharge couronne négative permet une génération d'ozone plus importante que la décharge couronne positive (rayons internes des électrodes compris entre 10⁻³ et 10⁻¹ cm, rayons externes entre 0.5 et 2 cm).

Les radicaux OH et HO₂ sont également très participatifs au processus d'oxydation, puisque leur pouvoir oxydant est supérieur à l'ozone. On pourra se référer à [84, 96, 99] pour les constantes de réaction des radicaux avec les molécules d'un gaz multi-espèces. Ces radicaux sont issus de la dissociation des molécules de H₂O ou des hydrocarbures contenus dans le gaz. Tas *et al.* [96] ont montré que la présence d'oxygène et d'eau dans un mélange N₂/NO, conduit à la formation d'acide nitrique au travers de 2 réactions impliquant NO₂ comme intermédiaire.

2.7.5 Transformations Chimiques en fonction des paramètres du gaz

Lorsque la concentration en O₂ est supérieure à 5 %, le plasma favorise d'abord les phases d'oxydation. L'énergie cinétique moyenne acquise par chaque électron provoque des collisions avec les espèces les plus présentes dans le gaz. Les molécules polluantes telles que les NO_x sont présents à de très faibles concentrations en comparaison avec les

molécules N_2 , O_2 et H_2O . Dans un gaz d'échappement, les NO_x ne sont statistiquement jamais directement impactés par les électrons. L'énergie nécessaire à la dissociation des molécules de O_2 ou à la production des OH étant bien inférieure à celle du N_2 , l'oxydation des NO_x est toujours favorisée. Si des atomes d'azote sont présents à l'état fondamental $N(^4S)$, permettant la réduction directe du NO en N_2 et O_2 , des métastables $N(^2D)$ seront également présents et provoquent la réaction (2.61) :



La réaction (2.61) contrebalance la réduction du NO par $N(^4S)$. De plus, les plasmas froids peuvent échauffer le gaz à des températures favorables à la formation de NO_x suivant les mécanismes de Zeldovich [100]. Même lorsque la densité d'énergie transférée au gaz est très grande, la réduction complète des NO_x ne peut être achevée. En présence d'eau ou de dioxygène, ce sont les phases d'oxydation qui sont favorisées par le plasma et si l'énergie introduite devient trop importante, des NO_x supplémentaires sont produits.

Le nombre de réactions chimiques pour un plasma de décharge dans l'air à pression atmosphérique est supérieur à 400. Les équations chimiques majoritaires sont détaillées par [101, 99, 96, 102].

2.8 Paramètres d'évaluation de la décharge

Les distributions énergétiques et donc les réactions chimiques associées à la décharge dans un gaz, dépendent du champ réduit E/n . Le champ électrique est difficilement mesurable par une méthode directe, mais peut être évalué par une mesure de la tension et la résolution de l'équation (2.1). En réalité, pour le traitement des gaz d'échappement, il s'agit de connaître la puissance associée à un traitement. En l'occurrence, l'efficacité du procédé plasma (réduction ou oxydation) est déterminée en joule par litre de gaz. La densité d'énergie introduite dans le réacteur dépend de la puissance électrique (transfert d'énergie) et du débit (nombre de molécules par unité de temps) :

$$\Delta P (J \cdot l^{-1}) = \frac{P}{q'} \quad (2.62)$$

Avec P la puissance en W
 q' le débit du gaz en $l.s^{-1}$

Masuda *et al.* [46] ont montré que l'élimination des espèces est une fonction de ΔP . Pour ajuster le traitement, plusieurs méthodes existent tel que l'accroissement du temps de résidence qui augmente significativement l'énergie transférée au gaz [14], ou l'utilisation d'une source impulsionnelle permettant d'ajuster la puissance fournie par le réglage de la fréquence de répétition [38].

2.8.1 Schémas électriques équivalents de la charge

A partir de la géométrie du réacteur, on peut déterminer un circuit équivalent macroscopique composé d'éléments bipolaires : résistances, réactances et éventuellement

inductances. Une représentation du circuit équivalent d'un réacteur DBD à une seule barrière diélectrique est composé de 3 impédances, comme sur la Figure 2.6. L'association peut être en parallèle ou en série.

La Figure 2.6(b) présente un schéma équivalent d'un réacteur à barrière diélectrique plan-plan. La tension appliquée aux bornes du réacteur est $U_{ps} = V_{ps} - 0$. La capacité équivalente du diélectrique est notée C_{sd} (conduction du matériaux diélectrique supposée nulle); C_{gas} est la capacité du gaz et Z_{gas} l'impédance équivalente liée à la propagation de la décharge. Les équations (2.63) et (2.64) permettent d'estimer la tension et le courant de décharge à partir de la mesure de courant et de tension aux bornes du réacteur [103, 104, 9].

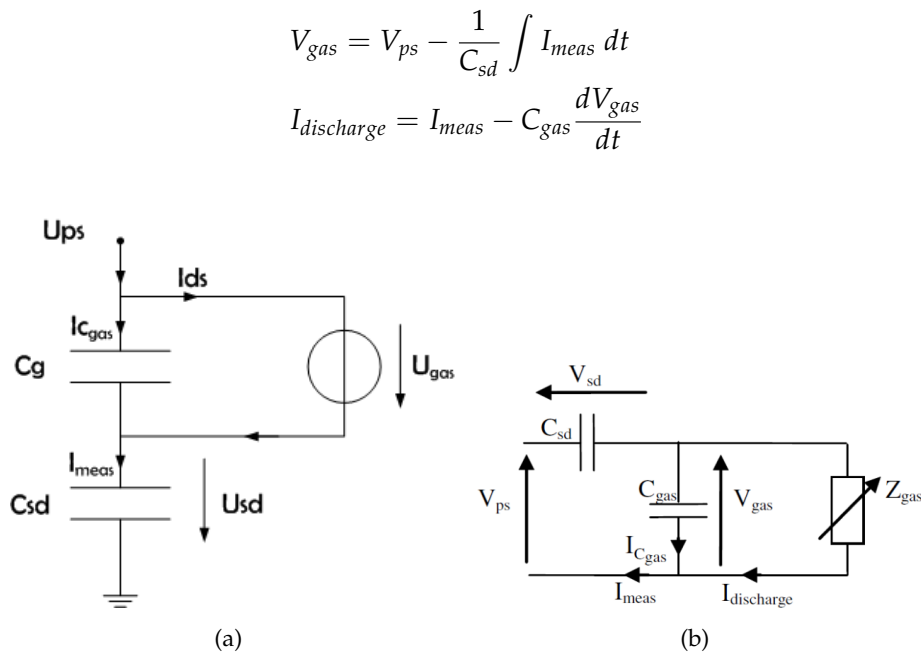


FIGURE 2.6 – Schémas électriques équivalents à un réacteur avec barrière diélectrique : (a) Représentation de la phase de décharge comme une source [8]; (b) Représentation avec impédance équivalente (Z) de la phase de décharge [9]

A la place d'une résistance variable dans le temps, on peut aussi représenter la partie résistive de la décharge par une source de courant [8]. Avec la méthode du remplacement de l'élément résistif par une source de courant, Liu *et al.* montre que le courant total de décharge est la somme du courant de déplacement et du courant de conduction, Figure 2.6(a). Les valeurs des capacités équivalentes pour le gaz et le diélectrique sont fixées constantes et ne sont pas modifiées avec la propagation de la décharge. Les calculs de la tension et du courant de conduction sont alors donnés par :

$$U_{gas} = U_{ps} - U_{sd} \quad (2.65)$$

$$I_{discharge} = \left(1 + \frac{C_g}{C_{sd}}\right) I_{meas}(t) - C_g \frac{dU_{gas}}{dt} \quad (2.66)$$

Le modèle par schéma équivalent est toujours comparé à des mesures. Or, la mesure des courants en présence de haute tension est une expérience sensible qui nécessite de prendre des précautions pour protéger les utilisateurs et le matériel. Les décharges à barrière diélectrique sont souvent privilégiées car elles ne comportent pas de phase de transition vers l'arc électrique et permettent une plus grande souplesse pour des mesures.

Les électrodes en métal ne constituent pas une résistance significative pour le circuit électrique. La résistance d'un streamer est faible, généralement comprise entre $10\ \Omega < R_{\text{streamer}} < 10\ \text{k}\Omega$ selon le degré d'ionisation. Afin de limiter le courant de décharge, il est possible de connecter une impédance en série, quelque soit le type de réacteur utilisé. L'ajout d'impédance dans le circuit ne sert pas seulement à limiter le courant lors d'éventuels passages à l'arc. Par exemple, Vogtlin *et al.* [46] a montré l'importance de disposer d'une impédance en série avec le réacteur afin d'éliminer rapidement l'énergie résiduelle due à l'application d'une impulsion de tension.

Figure 2.6, nous avons considéré le schéma électrique équivalent du réacteur seul. En réalité, le schéma équivalent de l'ensemble du circuit depuis la source jusqu'à la charge (réacteur) comporte de nombreuses pertes de diverses origines : Charge des capacités - Pertes en commutation (semi-conducteurs ou éclateurs) - Résistances dans le circuit - Connectiques et fuites diverses - Effet de la fréquence sur les composants... D'un point de vue dimensionnement, la source doit être adaptée à l'impédance équivalente de l'ensemble du système et doit être robuste face aux pics de courant générés par la décharge. Des protections pour les personnes et l'appareillage de mesure sont indispensables.

2.8.2 Relevés des caractéristiques de courants, tensions, puissances

Considérons une décharge dans un gaz au sens électrotechnique. L'application d'une tension génère un courant entre les 2 électrodes. La forme du courant dépend d'une grande variété de paramètres : composition du gaz (pression, température et types de molécules [105]) ; source de tension (amplitude, polarité, fréquence, puissance). C'est l'ensemble de ces paramètres qui détermine la valeur des impédances équivalentes (susmentionnées).

Concernant la composition du gaz, nous avons déjà vu l'importance des phénomènes de recombinaison et de polarité des espèces. Un écoulement du fluide disperse les espèces et rend les recombinaisons plus rares dans l'espace inter-électrodes, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration des électrons et donc le courant de décharge. Lorsque la température du gaz augmente, la cinétique du processus de recombinaison diminue et la concentration en électrons augmente, ce qui entraîne un accroissement du courant [46]. L'influence de la densité agit sur le nombre de collisions possibles par unité de longueur et de temps, donc sur l'ionisation. Pour des produits pression-distance ($p \cdot d$) supérieurs au minimum de Paschen, l'amplitude du courant de décharge augmente avec la densité.

2.8.2.1 Tension DC

Historiquement, la tension continue est utilisée sur les précipitateurs électrostatiques (ESP) pour collecter les particules (solides) sur les électrodes. Il existe peu d'études sur la dépollution des molécules gazeuses par traitement plasma à partir d'une tension DC. Même si les décharges couronnes peuvent générer des énergies moyennes électroniques pouvant convenir au traitement des molécules gazeuses, le souhait de traiter tout le volume du gaz et l'impossibilité d'utiliser une barrière diélectrique ont conduit à un délaissement de la source continue.

Quelques études utilisant les réacteurs à décharges couronnes sont néanmoins intéressantes et éclectiques : Fujii *et al.* [29] utilisent un réacteur à décharge avec de l'eau comme contre-électrode pour le traitement des NO_x , l'efficacité est supérieure à 95% ; Li *et al.* [106] utilisent une combinaison de source DC et de billes diélectriques (TiO_2) pour le traitement du toluène. Des études relatent l'influence de la polarité positive/négative sur les traitement des NO_x . Vinogradov *et al.* [107] concluent que la tension négative permet d'achever une réduction plus complète des NO_x que la tension positive. Les configurations sont dans l'ensemble classiques avec des réacteurs pointe-plan [108], multipointes-plan [107, 109] ou fil-cylindre [110]. Quelques simulations ont été réalisées, souvent en géométrie pointe-plan, pour décrire le développement de la couronne [56, 108, 111].

Le principal avantage de la couronne DC est la faible amplitude des courants générés, quelle que soit la polarité. En contrepartie, une part de ce courant sert au déplacement des ions (et particules) et réduit l'efficacité. Les configurations utilisées par les auteurs sont très différentes les unes des autres, et il est difficile de comparer les résultats d'expérience obtenus. D'un point de vue équipement c'est une technologie à faible coût. Les sources DC sont parfois utilisées en association avec d'autres technologies, pour superposer la composante continue à une tension alternative ou impulsionnelle [14].

2.8.2.2 Génération des impulsions

Le réacteur à décharge se comporte comme une capacité, dont le courant varie en fonction de la tension suivant la loi :

$$i_c(t) = C \frac{\partial V_c}{\partial t}$$

Cette variation de courant correspond à des mouvements des porteurs de charges, qui sont principalement des électrons, dans l'espace inter-électrodes. Le développement de la décharge n'est pas instantané puisque les processus collisionnels ont une constante de temps réactionnelle. D'aucuns diront que le temps maximum de maintien d'impulsion doit être inférieur à $1\mu s$ [46], d'autres que l'impulsion ne doit pas excéder $100 ns$ [112, 113] (temps typique d'apparition de la décharge secondaire à pression atmosphérique pour des distances inter-électrodes de l'ordre du cm et des champs supérieurs au champ disruptif [114]) et quelques-uns formeront l'impulsion la plus courte possible ($50 ns$) [115]. En fait, l'impulsion générée dépend à la fois de l'impédance équivalente du réacteur et de l'énergie recherchée.

Les technologies employées pour générer des impulsions de tension sont d'abord les spark gaps (éclateurs à gaz). Lorsque la tension aux bornes de l'éclateur atteint une valeur critique, un arc se propage et un pic de tension apparaît aux bornes du réacteur [104, 116, 117]. Pour améliorer la qualité des impulsions (front de montée), et spécialement lorsque la longueur des cables est importante, il est possible d'utiliser un transformateur de ligne de transmission (TLT), comportant un circuit magnétique (magnetic pulse compressor) [7, 115, 118]. La Figure 2.7 propose un schéma équivalent d'un système impulsionnel de traitement par plasma avec l'ajout d'une composante DC pour une configuration fil-plan [10]. Sur ce schéma, on trouve à la fois un spark gap, une source DC, un transformateur, un TLT et un PFL qui joue le rôle de banc de capacité. Des générateurs de Marx ou de Blumlein permettent de réaliser des impulsions de courte durée (FWHM = 150 ns), mais dont la fréquence de répétition et la puissance dépendent des capacités de charge [112, 119, 120]. Enfin, les semi-conducteurs peuvent être utilisés pour générer les impulsions de tension [121, 46].

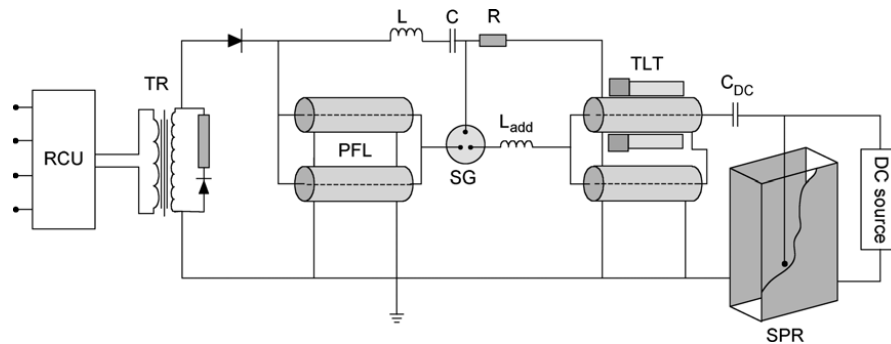


FIGURE 2.7 – Circuit équivalent d'un système de formation d'impulsion couplé à une source continue pour un traitement par plasma [10]

Selon les technologies, les temps de montée des impulsions peuvent être très rapides (kV/ns), les temps de maintien égaux aux temps de repos ou avec une période de répétition beaucoup plus grande que la largeur du pic [122]. Si la fréquence de répétition est trop élevée, le système évolue comme en tension continue [123]. Les fréquences utilisées pour la dépollution vont de 1 Hz à 100 kHz. Les amplitudes sont généralement de l'ordre de 5 à 50 kV. Quelques systèmes destinés à des applications industrielles proposent des amplitudes de tension supérieures. La figure 2.8 présente un agrandissement du front de montée d'une impulsion de tension avec le courant et la puissance associées à cette impulsion. La mesure du courant permet de déterminer un pic positif corrélé au front de montée, et un pic négatif avec le front de descente de l'impulsion de tension. La viabilité de la technologie plasma pour les applications embarquées limite les amplitudes à maximum autour de 50 kV. Si l'on souhaite un plasma très énergétique sur un intervalle de temps très court, le type d'impulsions choisi ne sera pas le même que pour un plasma bien uniforme et continu (ou pseudo-entretenu). La décharge ne s'amorce pas tout de suite avec le front de montée de la tension, à moins qu'il n'y ait des charges d'espace qui en favorisent le développement [96].

L'influence de la polarité sur le traitement des NO_x a déjà été étudiée dans de précédant travaux [46, 124, 125, 126]. Puchkarev *et al.* [127] ont déterminé qu'en plasma impulsif, la polarité avait peu d'influence sur le traitement des NO_x , mais que le courant généré en positif était plus important qu'en négatif. Donc, pour que le bilan énergétique soit le plus favorable, il est préférable d'utiliser des impulsions négatives. Une autre étude [38] montre que les impulsions positives donnent de meilleures performances que les négatives à température ambiante, mais que la tendance s'inverse lorsque la température augmente et finalement qu'en présence d'eau et d'autres sous-produits de combustion, il est difficile de prévoir si la polarité positive fonctionnera mieux que la négative.

A énergie identique, les impulsions permettent d'obtenir de meilleurs résultats sur la production d'espèces réactives (radicaux O et OH) par rapport à une alimentation AC ou DC [128, 129, 112]. Selon Masuda *et al.* [38], plus le temps de montée des impulsions est court, plus intenses et allongés sont les streamers et plus les performances sont élevées. Namihira *et al.* [119] montrent que la réduction du temps d'impulsion diminue l'énergie nécessaire à l'élimination du NO et que pour un temps d'impulsion de 40 ns les performances sont proches de la technologie *e-beam*. Notons, que ces résultats sont obtenus pour des débits de gaz de $2\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ et une amplitude maximale des courants de l'ordre de 100 A. L'impulsion très courte est donc favorable, mais il existe des limites technologiques pour générer ces impulsions.

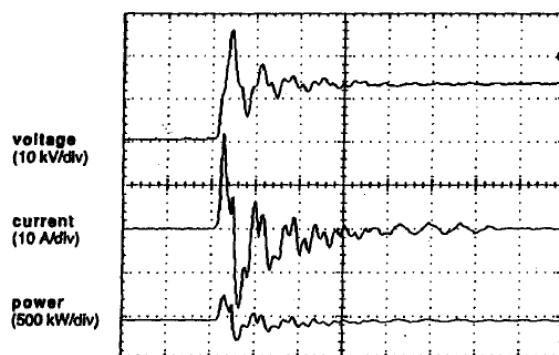


Fig. 4 Rising part of the square waveform.
(100 ns/div)

FIGURE 2.8 – Génération d'une impulsion de tension, courant et puissance associés [11]

2.8.2.3 Tension AC

Plusieurs niveaux existent dans l'alternatif. La Figure 2.9 présente une échelle de classement des niveaux de fréquences utilisées en électromagnétisme. Toutes ces fréquences peuvent être utilisées pour générer des plasmas froids, avec ou sans barrière diélectrique. Cette thèse ne traite pas les fréquences HF, dont la génération des plasmas s'éloigne de l'étude champs électriques - environnement qui nous concerne. La basse fréquence 50 ou 60 Hz, notée SLF (SuperLow Frequency), est la fréquence usuelle du réseau électrique.

Un transformateur élévateur de tension simple, permet de passer sur des amplitudes qu'on qualifiera de "haute tension", car les champs électriques recherchés sont élevés.

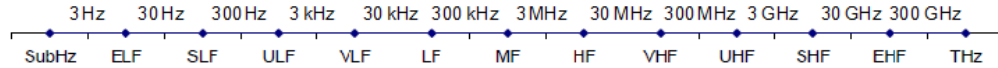


FIGURE 2.9 – Echelle des fréquences

Les travaux de Vincent *et al.* [12] utilisent une source alternative de tension 50 kHz sur une DBD. Un exemple des caractéristiques de la tension et du courant mesurés est présenté Figure 2.10. Les courants ont un caractère impulsionnel [130], avec une amplitude plus grande en positif qu'en négatif et des périodes très courtes (100 – 200 ns).

Les mécanismes de charges dans l'espace inter-électrodes en présence d'un diélectrique comportent quelques différences avec les sources impulsionnelles, mais restent globalement identiques. L'utilisation d'une source alternative implique la suppression des charges d'espaces à la surface de la barrière diélectrique pendant la première demi-alternance (pics de courant) et l'accumulation de nouvelles charges d'espace de polarité opposée pendant la deuxième demi-alternance. La figure 2.10 montre l'allure des courants obtenus avec une décharge à barrière diélectrique et une tension alternative. Le courant est majoritairement capacitif et présente de nombreuses impulsions lors de l'inversion de la polarité. En comparaison, l'utilisation d'une source impulsionnelle engendre la génération de 2 décharges, l'une sur le front de montée de la décharge (figure 2.8) et l'autre sur le front de descente, ce qui permet à la décharge de se propager même si des charges d'espace peuvent s'accumuler à la surface du diélectrique.

L'alternance de tension entre les électrodes entraîne le mouvement des espèces dans un sens puis dans l'autre. A partir d'une certaine fréquence, les ions n'ont plus le temps nécessaire pour atteindre l'électrode opposée entre 2 changements de polarité et ils se retrouvent confinés au milieu de l'espace inter-électrodes. De même, au-delà d'une fréquence (souvent d'ordre du MHz ou du GHz) le phénomène se reproduit pour les électrons [74, 131].

2.8.2.4 Outils de mesure des paramètres électriques

Pour mesurer les tensions, la technologie la plus utilisée est le diviseur de tension résistif (type Tektronix P6015 [132, 133, 134]). Il serait également possible d'utiliser un diviseur capacitif. Pour la mesure des courants, les technologies sont une sonde inductive (type Pearson 2878 [124, 135]) ou une mesure directe de la tension aux bornes d'une résistance de valeur connue.

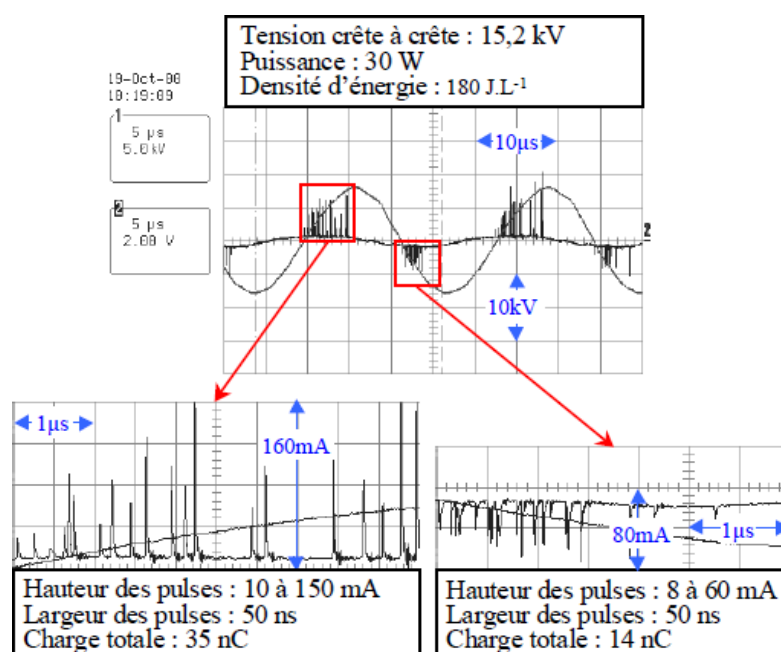


FIGURE 2.10 – Relevés de courant et tension [12]

2.8.3 Luminosité de la décharge

La luminosité émise par une décharge a pour origine le passage d'une espèce dans un état d'énergie initial à un état d'énergie inférieur (émission d'énergie). Les processus collisionnels sont les principaux acteurs de l'émission lumineuse. Un électron rentrant en collision avec une autre particule émet un rayonnement proportionnel à son freinage (Bremsstrahlung). La recombinaison d'un ion et d'un électron, la désexcitation d'un métastable ou d'une molécule sont des sources possibles de photons. L'énergie des espèces mises en équations est corrélée à la longueur d'onde de l'émission. Plus la vibration d'un métastable ou d'une molécule est rapide, plus la fréquence des photons émis lors du retour vers un niveau d'énergie inférieur sera élevée. Dans un plasma faiblement ionisé, les collisions les plus fréquentes se produisent entre les électrons et les neutres. Le rayonnement est de faible intensité, alors que pour un plasma complètement ionisé, les interactions entre les ions et les électrons rendent le milieu optiquement mince. Inversement, l'absorption d'un photon par une espèce provoque une modification avec le passage d'un niveau d'énergie initial vers un niveau d'énergie plus élevé. Eventuellement, selon les niveaux d'énergie, cette absorption conduit à un processus de photoionisation, équation (2.57). Dans les décharges que nous souhaitons réaliser, la photoionisation ne joue qu'un rôle mineur. En revanche, pour des décharges sur de grands intervalles (type foudre), la photoionisation est essentielle à la génération d'avalanches électroniques. Eichwald *et al.* mesure la luminosité en pointe-plan pour évaluer les vitesses de propagation des décharges [136]. Beroual *et al.* a montré que la luminosité est proportionnelle au courant de la décharge.

2.9 Traitement des NOx par Plasmas Non-Thermiques

2.9.1 Traitements par plasmas dans l'industrie

Les plasmas sont utilisés pour de nombreuses applications de dépollution dans l'industrie [137]. En ne considérant que les plasmas froids, des procédés de traitement sont déjà implantés depuis de nombreuses années, avec l'avantage de la flexibilité de la source de tension, mais l'inconvénient des grands volumes et donc des grandes puissances associées (pics de courant pouvant atteindre plusieurs centaines d'ampères).

Aggadi *et al.* [95] montrent qu'en présence de particules ou de suies, le plasma conduit à une oxydation et à la formation de COx. Une solution de décharges couronnes pulsées est proposée par Nair *et al.* [115] pour l'élimination du goudron dans les échappements des industries. Les hydrocarbures imbrulés en phase gazeuse sont également sensibles aux plasmas [138, 139]. La dissociation des produits chlorés est possible soit par décharges électriques, soit par faisceau électronique (*e-beam*) [7, 140].

Outre les procédés pour réaliser une oxydation et une dissociation des particules dans les échappements, les décharges couronnes étaient déjà utilisées auparavant dans des précipitateurs électrostatiques pour produire des ions et des électrons dans l'espace inter-électrodes. Les particules chargées sont précipitées sur les électrodes, puis collectées par lessivage (ou autre technique) [14]. Les produits de réactions formés par les précipitateurs électrostatiques sont réutilisés si possible pour d'autres applications.

Dans le domaine du traitement des surfaces, soit pour acquérir une très haute qualité de surface, soit pour la gravure (nanogravure), ou encore la stérilisation, les plasmas froids permettent de nombreuses réalisations industrielles [141]. On ajoutera à ces domaines des applications "grand public" comme la génération de lumière (tubes fluorescents) ou les photocopieurs.

Enfin, la génération d'ozone pour le traitement de l'eau a conduit à de nombreuses recherches depuis l'invention de Siemens [141, 142, 97]. Selon Yehia *et al.* [129, 143] : la génération d'ozone est plus importante lorsque des couronnes négatives sont utilisées plutôt que des positives ; une couronne AC génère plus d'ozone que la couronne DC ; les impulsions carrées de tension génèrent plus d'ozone que la source AC ; la génération d'ozone est plus importante lorsque des impulsions positives sont utilisées plutôt que des négatives. Abdel-Salam *et al.* [144] explore également les performances des générateurs d'ozone avec les conclusions suivantes : Mécanismes des décharges silencieuses similaires à ceux des décharges couronnes AC ; courant plus important en configuration fil-cylindre qu'en configuration fil-plan ; concentration en ozone plus importante en géométrie fil-cylindre qu'en géométrie fil-plan ; concentration en ozone plus importante avec les décharges silencieuses en géométrie cylindre-cylindre. On notera que, pour ces dernières expériences, l'espace inter-électrodes est beaucoup plus petit pour le cas des décharges silencieuses que pour les décharges couronnes.

2.9.2 Géométries utilisées pour le traitement des NO_x par plasmas froids

2.9.2.1 Influences pointe-plan

Il est important de bien comprendre les mécanismes de la décharge pour réaliser une dépollution contrôlée des NO_x. La géométrie pointe-plan a surtout été utilisée pour valider les modèles numériques ou pour déterminer la cinétique du développement d'une décharge. En tant que tel, cette géométrie n'est pas vraiment utilisée dans un but de dépollution effective des NO_x, mais correspond plutôt à une approche expérimentale. Les applications en couplage avec des catalyses ne sont généralement pas réalisées pour cette géométrie.

Les modèles numériques utilisés [46, 138, 62, 108, 111, 136, 145] permettent de déterminer le champ électrique et son évolution, la vitesse de propagation de la décharge, la concentration de différentes espèces et la cinétique des réactions mettant en équation les NO_x. Les expériences réalisées [46, 138, 146, 147, 12, 148, 131, 134, 149, 108, 150] montrent que la décharge se développe très rapidement avec des diamètres de streamers de 200 μm et que la luminosité correspond à des pics de courant. L'amplitude du courant augmente avec la valeur du champ électrique.

2.9.2.2 Multipointes-plan

Les travaux sur la géométrie multipointes-plan [12, 148, 131], sont des extensions de leur étude en géométrie pointe-plan. Pour le traitement de grands volumes de gaz en écoulement, la géométrie multipointes-plan permet de réduire la consommation spécifique en énergie par molécule de NO_x par rapport à la géométrie pointe-plan. Dans le cas de mélange N₂/NO, donc dépourvu d'oxygène et d'eau, les expériences montrent que la réduction des NO_x est une fonction (exponentielle) de la densité d'énergie. De même, le traitement des NO_x en présence d'oxygène et d'eau dépend de la densité d'énergie, mais lorsque celle-ci devient trop importante, des NO_x supplémentaires apparaissent [125]. Pour une densité d'énergie de 100 J · l⁻¹, Toda *et al.* parviennent à une réduction de 100% du NO et 50% des NO_x dans un mélange de gaz N₂/O₂/NO. Les géométries multipointes-plan sont parfois associées avec un diélectrique [124] pour produire des décharges très énergétiques ou pour éviter le passage à l'arc. La disposition des électrodes est précieuse car si les pointes sont trop rapprochées le gradient de champ diminue, et si les pointes sont trop espacées le traitement n'est plus uniforme [107].

2.9.2.3 Plan-plan

Dû à l'absence d'un gradient de champ, la géométrie plan-plan nécessite l'utilisation d'un diélectrique ou d'une source impulsionnelle ou d'une source AC pour créer les plasmas froids. Le réacteur plan-plan est très peu utilisé pour traiter les NO_x malgré les nombreuses études menées sur cette géométrie [16, 132, 151, 63, 152, 9, 153]. Parmi les quelques articles qui relatent de Recherches sur le traitement des NO_x, Jani *et al.* [135] ont montré que l'énergie nécessaire à la conversion des NO_x en géométrie plan-plan est

très supérieure à celle observée en géométrie multipointes-plan ; Kirkpatrick *et al.* [154] ont montré que cette géométrie pouvait partiellement convenir au traitement des NO_x.

2.9.2.4 Fil-Cylindre et Disques-Cylindre

La géométrie fil-cylindre ou disques-cylindre (les disques correspondent à des divergences prononcées tout le long de l'électrode comme pour une tige filetée) est la plus attrayante pour le traitement des polluants par plasmas froids [155]. D'un point de vue mécanique des fluides, c'est une géométrie qui permet de traiter de grands volumes de gaz sans pertes de charges importantes. De nombreuses recherches ont portées sur l'efficacité d'un traitement des NO_x en géométrie fil-cylindre ou disques-cylindre [38, 140, 156, 99, 110, 113, 117, 12, 157, 158, 134, 159, 94]. Pour résumer succinctement les performances d'expériences réalisées par ces auteurs on se réfèrera au tableau 2.4.

Référence	Source	Conditions	Performances
Moon [110]	AC 10 kV	Electrode chauffée 200°C - N ₂ /O ₂	95%[NOx] ₀ à 15 W et 1 l · min ⁻¹
McLarnon [140]	AC 1 kHz	Diélectrique et billes diélectriques en verre - N ₂ /NO	100%[NO] ₀ à 300 J · L ⁻¹
Vincent [12]	AC 25 kV et 45 kHz	Diélectrique - N ₂ /O ₂ /CO ₂ /H ₂ O/C ₃ H ₆ à 150°C	50%[NO] ₀ et 0%[NOx] à 50 J · l ⁻¹
Lee [158]	AC 20 kV et 60 Hz	Diélectrique - Air	50%[NO] ₀ et 0%[NOx] à 50 J · l ⁻¹
Song [159]	AC 8 kV et 15.5 kHz	Diélectrique - Diesel	65%[NOx] ₀ à 240 J · l ⁻¹
Van Veldhuizen [10]	Figure 2.7 60 kV et 200 Hz	Sans Diélectrique - N ₂ /H ₂ O/CO ₂ /O ₂	80%[NO] ₀ à 2.5 Wh · m ⁻³
Filimonova [99]	Pulse 65 kV et 1 kHz	Sans diélectrique - N ₂ /O ₂ /H ₂ O/CO ₂	100%[NO] ₀ et 68.5%[N _y O _x] ₀ à 70 J · l ⁻¹
	AC 6 kV et 10 kHz	Sans diélectrique - N ₂ /O ₂ /H ₂ O/CO ₂	93%[NO] ₀ et 63%[N _y O _x] ₀ à 70 J · l ⁻¹
Khacef [113]	Pulse 20 kV et 200 Hz	Diélectrique - N ₂ /O ₂ /H ₂ O/C ₃ H ₆ à 173°C	96%[NO] ₀ et 43%[NOx] ₀ à 27 J · l ⁻¹
Kim [133, 117]	Pulse 30 kV et 300 Hz	Diélectrique - N ₂ /O ₂ /H ₂ O ₂ à 100°C	33%[NO] ₀ à 50 J · l ⁻¹
Wang [157]	Pulse (MPC) 40 kV et 250 Hz	Diélectrique - Diesel	50%[NOx] ₀ à 750 W et 235 l · min ⁻¹

Tableau 2.4 – Performances du plasma seul sur le traitement des NOx

2.9.2.5 Cylindre-Cylindre

La géométrie fil-cylindre offre l'avantage de générer des champs électriques de grande amplitude. En revanche, le problème inhérent aux fortes divergences géométriques rend difficile le traitement uniforme du gaz. La géométrie cylindre-cylindre est constituée de 2 cylindres concentriques, à l'image du fil-cylindre. Elle est proche de la géométrie plan-plan et permet de générer des plasmas uniformes [144]. Elle n'est pas traditionnellement utilisée pour le traitement des NOx.

2.9.2.6 Autres géométries

Depuis les années 80, de nombreux essais ont portés sur les réacteurs à décharges. Certaines géométries étaient plus exotiques avec des hérissons (multipointes-sphères). Nous avons listé ci-dessus, la majorité des géométries qui sont couramment utilisées. Elles permettent en général de stabiliser la décharge pour obtenir des plasmas froids. La géométrie fil-plan [160] n'a pas été ajoutée, car elle est très similaire à la géométrie fil-cylindre. Une géométrie intéressante est la géométrie pipes d'admission-plan avec l'injection des réactifs (NH_3/CH_4) directement depuis l'électrode interne [161]. Dans cette configuration, le but recherché est de soumettre l'ensemble du gaz aux champs électriques les plus intenses.

2.9.3 Couplage Plasma et SCR (PE-SCR)

Nous avons vu que les 3 types de sources de tension pouvaient être utilisées et que différentes géométries pouvaient convenir au traitement des gaz. Pourtant, les résultats d'expériences présentés dans le Tableau 2.4, montrent que la dépollution des NOx par plasma dans un gaz contenant de l'oxygène ne peut pas être complètement achevée. Les mécanismes d'oxydation dominant et rendent la réduction du NO en N_2 et O_2 impossible avec le plasma seul. On notera par ailleurs qu'une concentration en oxygène et en eau supérieure à 5% respectivement sont souhaitables pour favoriser la conversion du NO en NO_2 . Par conséquent, le plasma froid n'est complètement efficace pour le traitement des NOx qu'en couplage avec un système catalytique. Il a été établi que la catalyse classique ne permet pas de réduire efficacement les NOx dans un milieu riche en oxygène. En revanche, une catalyse SCR permet de réaliser une réduction efficace et rapide, si le bilan stœchiométrique est favorable, comme mentionné en section 1.5.

2.9.3.1 Principe du couplage

Le couplage plasma-SCR, ou PE-SCR, permet de réaliser une réduction significative des NOx dans des conditions où le plasma seul et la catalyse seule ne proposent pas de traitement efficace [89, 162, 163]. En sortie du plasma il est possible de choisir le degré d'oxydation en agissant sur les paramètres de la source de tension. Quelque soit la technologie employée, il faut prendre garde aux sous-produits ($N_2O/CO/CO_2/HNO_3/HNO_4$) formés par ce couplage [164, 165]. Le PE-SCR peut-être basé sur une réduction par des

hydrocarbures [166, 167] ou par de l'ammoniac. L'énergie apportée au gaz par le plasma doit être choisie en fonction de la composition que l'on souhaite obtenir en entrée du catalyseur (l'agent réducteur pouvant être lui-même modifié par le plasma [168]). La Figure 2.11 présente le principe du couplage entre un réacteur plasma et une catalyse NH_3 – SCR.

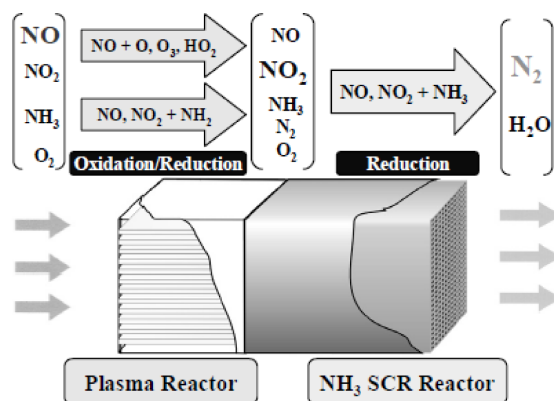


FIGURE 2.11 – Principe général du fonctionnement d'un couplage plasma et catalyse SCR [13]

Nous avons vu qu'il était possible d'associer plusieurs types de sources au traitement des molécules de gaz. La source DC a été testée sur des applications industrielles [46] mais produit de moins bonnes performances que les sources AC et impulsionnelles. Les sources impulsionnelles avec des temps de maintien et de montée très courts sont en général préférées, mais les sources AC permettent aussi d'effectuer un traitement efficace. Hackam et Akiyama [112] ont montré qu'à même puissance, les sources AC et impulsionnelles ont les mêmes performances, ce que révèle le tableau 2.4 également.

Les valeurs de la tension disruptive s'accroissent avec le débit du fluide [86] tandis que le taux d'élimination des NO_x décroît. Nous avons vu que le plasma dépend du paramètre E/n , avec le champ électrique responsable de l'accélération des électrons et la densité rapportant le nombre de collisions. En expérience, ce paramètre devient P/q , comme expliqué en section 2.8.

La température des gaz d'échappement d'un moteur diesel se situe en moyenne entre 150 et 250°C. Le plasma ne doit pas chauffer le gaz s'il est déjà à une température d'efficacité de la catalyse élevée. Un échauffement modéré est tolérable si le gaz est froid au départ et que cela permet de favoriser la catalyse, mais sans produire de sous-produits supplémentaires. Il a été établi expérimentalement que l'accroissement de la température diminue le taux de conversion du monoxyde d'azote [112].

La catalyse peut être associée au plasma selon 3 principales méthodes. Avant le plasma (faible efficacité), après le plasma ou directement dans le réacteur plasma. Nous avons déjà vu que l'insertion de billes diélectriques (souvent composées de céramiques comme Al_2O_3) permet de favoriser les décharges surfaciques [169], avec la contrepartie d'augmenter la capacité équivalente. Selon les matériaux utilisés pour les billes diélectriques, elles peuvent jouer le rôle d'adsorbant et être le siège des réactions catalytiques. Une source lumineuse (UV) est parfois utilisée pour effectuer un traitement par couplage photocatalytique [170]. Les résultats présentés figure 2.12 montrent que la réduction en NOx par couplage est effective ($\approx 70\%$) avec tout de même des sous-produits formés : $HNO_2/HNO_3/N_2O$.

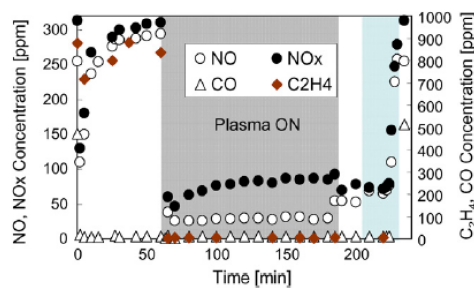


FIGURE 2.12 – Dépollution d'un gaz d'échappement Diesel par couplage Plasma - Catalyse (Pt-Based) [14]

2.9.3.2 Résultats sur le couplage plasma-SCR

Le couplage présente de nombreux avantages complémentaires au traitement des NOx comme la dégradation des suies et des particules. Nous avons vu que les suies pouvaient être oxydées par des radicaux OH et qu'en présence d'eau et d'hydrocarbures, le plasma génère justement ces espèces.

Référence	Source	Conditions	Performances
Rajanikanth <i>et al.</i> [171]	Pulse & NH_3 -SCR sur V_2O_5/TiO_2	Diesel & 150°C	85% $[NOx]_0$ à 100 $J \cdot l^{-1}$
Lee <i>et al.</i> [158]	Pulse & NH_3 -SCR sur $V_2O_5-WO_3/TiO_2$	Diesel & 300°C	80% $[NOx]_0$ à 40 $J \cdot l^{-1}$
Miessner <i>et al.</i> [172]	Pulse & NH_3 -SCR	Diesel & 160°C	65% $[NOx]_0$ à 18 $J \cdot l^{-1}$
Miessner <i>et al.</i> [173]	Pulse & HC-SCR	Diesel & 300°C	56% $[NOx]_0$ à 54 $J \cdot l^{-1}$
Cha <i>et al.</i> [13]	AC 60 Hz et 1 kHz & NH_3 -SCR	Diesel (+HCS) & 100-200°C	80% $[NOx]_0$ à 40 $J \cdot l^{-1}$
Mc Adams <i>et al.</i> [174]	HC-SCR	Diesel & 100-500°C	40% $[NOx]_0$ à 60 $J \cdot l^{-1}$
Francke <i>et al.</i> [175]	Pulse & NH_4 sur zéolithe	Diesel & 100°C	75-95% $[NOx]_0$ contre 50% $[NOx]_0$ avec HC-SCR
Broer <i>et al.</i> [139]	AC 1 kHz & NH_3 -SCR sur $V_2O_5-WO_3/TiO_2$	Simulation Diesel (+HCS) & 100-160°C	70-95% $[NOx]_0$ à 80 $J \cdot l^{-1}$
Hammer <i>et al.</i> [176]	Pulse & NH_3 -SCR	Diesel & 80-180°C	85% $[NOx]_0$
Tonkyn <i>et al.</i> [177]	AC 400 Hz & NH_3 -SCR	Simulation Diesel (+HCS) & 170°C	90% $[NOx]_0$ à 30 $J \cdot l^{-1}$
Wang	Pulse (MPC) 40 kV et 250 Hz	Diélectrique - Diesel	50% $[NOx]_0$ à 750 W et 235 $l \cdot min^{-1}$

Tableau 2.5 – Performances du couplage plasma-SCR sur le traitement des NOx

2.10 Conclusion

En accord avec ce qui a été établi dans la section 2.8, c'est le champ électrique E qui est le paramètre déterminant dans la dépollution des molécules gazeuses. Ainsi Hackam et Akiyama [112] relèvent qu'à puissance constante, l'élimination des polluants est plus importante lorsqu'on augmente la tension. Le problème est ensuite double avec le choix de la source de tension d'une part et le choix de la géométrie d'autre part. La tension DC propose des performances limitées. La tension impulsionnelle donne de très bons résultats, mais nécessite souvent une infrastructure complexe pour générer des impulsions. La tension alternative génère des pertes d'énergie réactive importantes qu'il faut prendre en compte. Il a été établi que la décharge doit être lumineuse pour créer des espèces actives, donc l'énergie et la puissance consommée ne seront jamais négligeables.

La forme de la tension doit être ajustée pour obtenir les espèces permettant le traitement optimum des polluants d'un gaz d'échappement, avec une énergie acceptable. Les phénomènes sont complexes, mais la décharge est reproductible tant qu'elle demeure uniforme.

Le plus efficace pour réduire des NO_x est de commencer par les oxyder avec le plasma, puis de les réduire avec la SCR. Les conditions de réductions directes sont peu favorables à cause de la grande quantité d'oxygène que contiennent usuellement les gaz d'échappement. Les procédés d'oxydation catalytique classiques ne sont performants que sur des plages de températures réduites au fonctionnement moyen du moteur. Le plasma permet d'étendre les plages de conditions favorables à la réduction des polluants. Le choix d'appliquer un champ réduit défini par E/n caractérise de manière décisive l'énergie et le devenir du plasma. En application, le paramètre P/q indique la densité de puissance associée au traitement. Le plasma est une solution rapide, efficace et dans une certaine mesure viable économiquement. Beaucoup d'études ont montré que la dépollution était possible à partir d'impulsions de tension. Le problème réside pourtant dans les courants générés dont l'amplitude semble souvent très élevée.

Lorsque la température décroît en-dessous de 150 °C, les performances d'un couplage plasma plus SCR, bien ajusté, maintiennent le minimum de conversion des NO_x autour de 60%. Par contre, l'énergie introduite dans le plasma augmente. Au maximum, le couplage atteint en moyenne une efficacité supérieure à 80% d'élimination des NO_x .

Not every wish bears fruit, nor has everyone the will and the power to turn his dream into reality [...] The common people remember and tell of what they are able to grasp and what they are able to transform into legend.

Ivo Andric – “The bridge on the Drina”

3

Matériels et Méthodes

▷ *Ce chapitre présentera différents éléments qui constitueront le banc expérimental.*

La constitution de chaque réacteur correspondant à un fonctionnement spécifique, les trois types de sources de tension seront testés.

Les différents réacteurs réalisés seront présentés. Les géométries sont optimisées à partir de calculs en champs électrostatiques.

Le matériel d'analyse des performances électriques et chimiques sera exposé.

Enfin, le chapitre clôturera par la présentation des différentes sources polluantes utilisées pour la partie expérimentale. ◁

Plan du chapitre

3.1	Introduction	73
3.2	Sources de tension	73
3.2.1	Source continue	73
3.2.2	Source impulsionnelle	75
3.2.2.1	Source impulsionnelle à semi-conducteurs	76
3.2.2.2	Spark gap	80
3.2.3	Source alternative	84
3.2.3.1	Source 50 Hz	84
3.2.3.2	Source moyenne fréquence	85
3.3	Géométrie des réacteurs	86
3.3.1	Réacteurs sans barrière diélectrique	87
3.3.2	Réacteurs avec barrière diélectrique	90
3.4	Répartition du champ électrique	93
3.4.1	Détermination du seuil d'initiation des décharges couronnes	93
3.4.2	Calcul de la capacité équivalente et distribution du champ électrique	94
3.4.2.1	Géométrie fil-cylindre	96
3.4.2.2	Géométrie Cylindre-Cylindre	99
3.4.2.3	Position du diélectrique	102
3.5	Energies électroniques associées	104
3.6	Mesure des paramètres électriques	105
3.6.1	Mesure de tension	106
3.6.2	Capteurs de courant	106
3.6.3	Oscilloscopes	108
3.7	Mesure des NOx	108
3.8	Génération des gaz simulés et des gaz réels	109
3.8.1	Gaz de simulation	109
3.8.2	Gaz réels	109
3.9	Equipement salle et sécurité	111
3.10	Conclusion	112

3.1 Introduction

L' étude bibliographique a montré que les gaz pouvaient être soumis à un traitement plasma, capable de modifier la réactivité du gaz. Le plasma est généré par l'application d'un champ électrique intense entre 2 électrodes. Pour optimiser le champ électrique propice au traitement sans chauffer les molécules du gaz, il est possible d'agir sur la source de tension, la géométrie des électrodes, ou la barrière diélectrique. Afin d'étudier les possibilités de traitement des gaz d'échappement par plasmas froids, nous avons élaboré une plateforme expérimentale pour l'étude des réacteurs à décharges.

Les décharges peuvent être positives, négatives ou alternatives. Si le champ électrique est maximal autour de la cathode, la décharge est dite négative, tandis que si le champ électrique atteint son maximum de divergence autour de l'anode, la décharge est dite positive. Beaucoup d'études concernent le traitement des NO_x avec un réacteur type "disques-cylindre" et une barrière diélectrique. Nous avons étudié les réacteurs de décharges non-thermiques en fonction de la source, de la géométrie et des matériaux qui les composent. L'analyse des performances se fait à la fois au travers des mesures électriques et de la concentration en NO_x . Les gaz d'échappement réels sont générés par un moteur thermique à essence, tandis qu'un dispositif composé de bouteilles, permet de générer des gaz de simulation.

3.2 Sources de tension

Au cours de notre étude, nous avons pu déterminer que pour le traitement des molécules gazeuses, il était nécessaire d'atteindre des énergies électroniques comprises entre 3 et 9 eV. Le laboratoire Ampère dispose d'un grand nombre de sources de tension alternative, impulsionnelle et continue, qui nous ont permis d'atteindre ces états énergétiques. Nous avons souhaité tester les 3 types de sources de tension afin de déterminer laquelle serait la plus efficace pour la dépollution des oxydes d'azote dans un gaz d'échappement.

3.2.1 Source continue

Pour une forte divergence géométrique telle qu'en géométrie fil-cylindre ou en géométrie pointe-plan, et sans présence de barrière diélectrique, les décharges peuvent apparaître sous la forme de couronnes, avec une luminosité dans l'espace inter-électrodes caractéristique du plasma non-thermique. Plus le gradient de champ est important et plus la tension d'apparition des arcs thermiques est éloignée de la tension d'apparition du régime couronne. L'amplitude de la tension qui sépare ces 2 valeurs correspond aux points de fonctionnement du système pour le traitement des molécules gazeuses. Il est donc important de déterminer la tension d'apparition de la première couronne et la tension disruptive de chaque géométrie.

Dans l'application au traitement des gaz, nous avons déjà vu que la source de tension continue est peu utilisée. A cela, plusieurs explications sont possibles :

- Une partie de l'énergie transférée au gaz est utilisée pour le déplacement des ions et des particules. La fixation de particules sur des parois correspond aux principes utilisés par les précipitateurs électrostatiques. Dans le cas du traitement des molécules d'un gaz, le déplacement des espèces autres que les électrons sous l'influence du champ électrique est une dépense énergétique à minimiser.
- En géométrie peu divergente et à pression atmosphérique, le champ critique d'apparition de l'effet couronne et du régime d'arc sont égaux. En effet, le champ d'ionisation de l'air est de 30 kV/cm et en champ uniforme cette valeur provoque l'apparition d'un régime d'arc. Les électrodes sont endommagées, érodées et les énergies ne correspondent pas au traitement souhaité.
- La source de tension continue ne permet pas d'utiliser une barrière diélectrique. L'accumulation de charges d'espace à la surface du diélectrique tend à annuler le champ électrique entre les 2 électrodes (dans les très grands intervalles la décharge peut se propager localement et les charges surfaciques peuvent être éliminées selon le débit du gaz, sa composition et la polarité des espèces).
- Lorsque la décharge couronne apparaît, elle est associée à une chute de la tension. En général l'étage de sortie d'un générateur haute tension continue est constitué de capacités qui sont chargées à courant continu. L'apparition de la décharge est liée à des phénomènes très rapides d'appel de puissance. Les générateurs ne sont pas toujours capables de répondre à la dynamique imposée par la charge (saturation). Si la constante de temps est grande, la propagation d'un streamer, entraînant une chute de potentiel, nécessite un temps de réponse de plusieurs dizaines de *ms* pour être compensée et le régime de décharge non-thermique n'est pas maintenu.

L'étude bibliographique a montré que la source de tension continue n'est pas privilégiée pour le traitement des gaz d'échappement. Nous l'avons surtout utilisée à des fins de validation des géométries que nous avons réalisées, avec pour objectifs de déterminer la tension de claquage expérimentale en l'absence de diélectrique d'une part, et les éventuels défauts donnant lieu à des contournements d'autre part. Ce dernier point s'avère capital compte tenu de la manipulation de la haute tension, tant pour la sécurité des personnes amenées à manipuler les réacteurs que pour le matériel de mesure, sensible aux courts-circuits et aux courants de mode commun.

. Il a notamment été décisif de déterminer dans certains cas si l'utilisation de pièces métalliques était possible, ou s'il fallait impérativement les remplacer par des matières plastiques (diélectrique).

Les dispositifs expérimentaux disponibles au laboratoire Ampère de l'école Centrale de Lyon, sont 2 sources fixes de tension continue 200 kV , l'une positive et l'autre négative, et 2 sources mobiles de tension continue l'une positive 60 kV et l'autre négative 50 kV . Chaque expérience est menée sur un plan de masse relié à la terre, qui sert de potentiel de référence pour l'ensemble de l'appareillage (sources et matériel de mesure). La constitution des générateurs de tension continue est relativement simple avec en général, un

étage de transformation haute tension et un étage redresseur avec stockage de l'énergie dans des capacités internes ou externes. Le stockage d'énergie externe fait référence au souhait d'augmenter la robustesse de la source continue de tension en utilisant un banc de capacité haute tension à la sortie du générateur. Pour éviter la détérioration du générateur, il est préférable d'utiliser un fusible au primaire du transformateur (en amont de la source) qui permet de limiter la densité de courant dans les conducteurs en cas de passage au régime d'arc. Lorsque les électrodes sont court-circuitées, le courant croît exponentiellement et devient inacceptable pour la source de tension.

Par rapport aux autres types de sources de tension, la génération de plasmas non-thermiques par une source continue (DC) révèle de faibles amplitudes de courant. A l'apparition de la décharge couronne, la zone active de la décharge est généralement très concentrée autour de l'électrode la plus divergente et ne permet pas de générer beaucoup d'espèces actives sur l'ensemble du volume inter-électrodes.

L'accroissement de l'amplitude de tension propage la zone de décharge en volume, mais avec le risque progressif que des streamers se propagent jusqu'à ce qu'un canal court-circuite les 2 électrodes. Le court-circuit via le canal ionisé constitué par le streamer provoque des déséquilibres thermiques locaux. L'installation répétée de streamers peut détériorer les états de surface des électrodes et rend la décharge non-uniforme, ce qui ne convient pas au traitement non-thermique d'un gaz en volume.

3.2.2 Source impulsionnelle

L'utilisation des sources de tension impulsionnelles est née du calcul de la vitesse de propagation du streamer ($v \approx 1 \text{ mm.ns}^{-1}$ [147]). En ajoutant le temps d'établissement des avalanches électroniques, un espace inter-électrodes de 1 cm est court-circuité en 100 ns environ. Si le temps d'application de la tension est inférieur au temps nécessaire à l'apparition du court-circuit, il est possible de générer des décharges d'énergies beaucoup plus élevées que dans le cas d'une couronne continue où une amplitude de tension identique conduirait au régime d'arc. La constitution d'une alimentation haute tension capable de générer une impulsion avec un temps de montée très court et un temps d'application de la tension de quelques ns est réalisable. En revanche, la répétabilité de l'impulsion à des fréquences permettant de maintenir la décharge uniforme lors d'un traitement est une opération beaucoup plus sensible.

En théorie, l'utilisation d'une source de tension impulsionnelle permet de générer des décharges homogènes à pression atmosphérique. Plus le champ moyen est important et plus l'énergie électronique est importante. Consécutivement, plus l'énergie de chaque électron est importante, plus les modifications moléculaires sont importantes.

. Les très hauts niveaux d'énergie ne sont pas toujours souhaitables pour le traitement des NOx. Le but est de proposer une solution économique de traitement des polluants. Si l'énergie est trop importante, il y a production de NO par mécanismes successifs de dissociation du N₂ et

d'oxydation des radicaux N par les radicaux O. Il est important de considérer que la décharge doit rester non-thermique.

Il apparaîtrait par ailleurs que des temps de montée et de descente très courts permettent d'obtenir de meilleures performances [178], l'optimum étant un signal carré parfait. Technologiquement, ce type de signaux n'est pas simple à obtenir. Pour les géométries que nous souhaitons tester, l'amplitude de tension doit être d'au moins 8 kV. La fréquence de répétition doit être telle que toutes les molécules du gaz soient soumises à au moins une décharge. De très récents semi-conducteurs permettent d'atteindre des temps de commutation très rapides (les semi-conducteurs peuvent être considérés comme vraiment très performants lorsque $dV/dt \geq 5 \text{ kV.ns}^{-1}$).

Un calcul simple permet de déterminer l'amplitude possible du courant lors d'une impulsion sur une impédance purement capacitive ($i_c = C \cdot dV_c/dt$, avec $C = \epsilon_0 \cdot 1 \text{ m} \approx 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F}$). La figure 3.1 présente une simulation de l'allure de la tension et du courant lors d'une impulsion ayant un temps de montée de 10 ns et une amplitude de 10 kV. Comme le montre la figure 3.1, $dV/dt = 1 \text{ kV/ns}$, ce qui est plausible eu égard aux performances des semi-conducteurs actuels. Mais ce temps de montée influe directement sur l'amplitude du courant, qui idéalement, dans le cas présenté d'une charge purement capacitive, atteint ici 8.85 A. Le calcul de puissance indiquerait que globalement l'énergie consommée n'est pas très importante puisque le temps de maintien du courant est court. Mais à l'impulsion, l'amplitude du courant est très importante et nos équipements ne supporteraient pas la densité de courant associée à cette impulsion sans l'utilisation d'un lourd dispositif de stockage et de commutation. En fait, l'analyse du di/dt est aussi importante que l'analyse du dV/dt . Sur la simulation présentée en figure 3.1, des oscillations ont été ajoutées lors du retour à zéro du courant. Ces oscillations sont caractéristiques des variations de l'impédance équivalente d'un réacteur à décharge (des oscillations pourraient aussi être ajoutées en tout point du courant et de la tension).

Si le temps de l'impulsion de tension est très court, les ions et les neutres restent immobiles en regard de la vitesse des électrons [46]. L'énergie moyenne des électrons est alors très supérieure à celle des ions et des neutres [112] et la température du gaz n'est pas modifiée. Des électrons très énergétiques sont recherchés pour provoquer les collisions inélastiques et ainsi produire beaucoup de radicaux libres. Dans l'application aux traitements des NO_x et plus spécifiquement pour une application embarquée, les impulsions sont intéressantes pour le gain énergétique global et les modifications moléculaires, mais le dispositif permettant la génération des impulsions est complexe.

3.2.2.1 Source impulsionnelle à semi-conducteurs

Les caractéristiques d'une source de tension impulsionnelle à base de semi-conducteurs de puissance dépendent majoritairement du type de technologies employées. Nous avons étudié les différentes technologies que nous pourrions utiliser pour constituer un étage de puissance capable de générer des impulsions très brèves en haute-tension. Nous utilisons des diodes dans des ponts redresseurs de tension (i.e. tension continue). Nous avons donc imaginé que nous pourrions utiliser la caractéristique

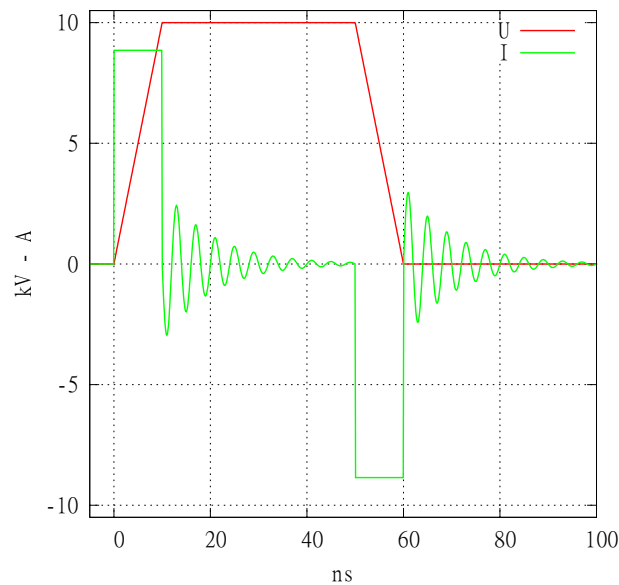


FIGURE 3.1 – Simulation tension et courant d’une impulsion de tension sur une charge capacitive de 8.85 pF ; $U_{max} = 10 \text{ kV}$; $dV/dt = 1 \text{ kV/ns}$

inverse des diodes (haute tension) pour générer des impulsions. Le claquage inverse des diodes en particulier présente un changement d’état très brutal avec une conduction par avalanche ou par effet zener. Cependant, cette solution constitue un interrupteur incontrôlable puisque les courants de conduction et d’interruption sont déterminés par le circuit électrique. Des circuits annexes sont donc indispensables.

Parmi les semi-conducteurs commandables, le plus communément utilisé est le thyristor. Le thyristor est plus exactement semi-commandable puisque la fermeture sur signal de gachette ne peut intervenir que lorsqu’il est déjà polarisé ($U_{anode} > U_{cathode}$), et l’ouverture est naturelle (retour à zéro du courant), déterminée par la charge. Les autres semi-conducteurs que l’on peut utiliser pour réaliser un système impulsionnel de tension sont :

- MOSFET (Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor) : comparé aux autres technologies, la puissance admissible par les MOSFET est très limitée. C’est donc le plus fragile mais le plus rapide en commutation et il est commandable en ouverture et en fermeture
- IGBT (Insulated-Gate Bipolar Transistor) : il est commandable en ouverture et en fermeture. C’est le semi-conducteur de puissance le plus robuste puisque les courants admissibles atteignent plusieurs centaines (milliers) d’ampères. C’est un semi-conducteur rapide en commutation, mais ne permettant pas l’autoamorçage, donc moins rapide que le thyristor dans le cas particulier d’une association en série
- GTO (Gate-Turn Off thyristor) : commandable en fermeture et en ouverture, il reste lent et nécessite un courant de commande très élevé. Le développement récent des IGCT (Integrated Gate-Commutated Thyristor) ouvre de nouvelles perspectives que nous n’avons pas pu explorer.

Lorsque ces semi-conducteurs sont dimensionnés pour la génération d'impulsions en haute tension, ce sont des composants très onéreux, d'autant plus lorsque les temps de montée, de descente et de maintien sont très courts. On trouve couramment dans le commerce des composants avec des tenues maximales en tension autour de 1000 V (IGBT, GTO, thyristors), et pour les grosses installations, des semi-conducteurs existent mais ils sont dimensionnés pour les courants forts (peu rapides et non prévus pour un fonctionnement en fréquence). Des constructions très spécialisées existent, comme par exemple les MOSFET de la série HTS-GSM produits par Behlke Power Electronics qui ont des tenues en tension allant jusqu'à 30 kV, mais cette spécialisation a un coût élevé.

Une solution alternative consiste donc à associer en série des semi-conducteurs basse tension de type thyristor ou MOSFET et de déclencher l'amorçage de tous les éléments au même instant. La difficulté réside dans le déclenchement puisque si l'un des composants ne commute pas en même temps que les autres, une très forte différence de potentiel se trouve à ses bornes avec le risque de claquage ou de contournement du composant. L'utilisation des thyristors permet de limiter ces risques par leurs propriétés d'auto-amorçage et leur robustesse aux court-circuits. Les MOS sont beaucoup plus rapides en commutation et sont complètement commandables en ouverture et en fermeture, mais leur association est aussi beaucoup plus complexe.

Une alimentation haute tension a été réalisée au laboratoire Ampère sur la base de l'association en série de thyristors. La figure 3.2 présente le schéma de fonctionnement pour 2 thyristors. Une source continue est représentée par l'association d'un transformateur et d'un redresseur. Le circuit de commande d'amorçage des semi-conducteurs est constitué d'un générateur d'impulsion primaire de puissance 500 W, dont le déclenchement est amorcé à distance par un boîtier de contrôle relié par une fibre optique. Cette liaison permet à l'utilisateur de déclencher les impulsions de haute tension en toute sécurité. Des tores magnétiques en ferrite permettent d'alimenter toutes les gâchettes des thyristors en même temps et sans contact direct. Chaque thyristor est monté en parallèle d'une résistance et d'une capacité pour limiter le courant de fuite.

La figure 3.3 montre le système pour l'association de 10 thyristors en série. Chaque thyristor a une tenue en tension de 1 kV. Le circuit $R \cdot C$ en parallèle de chaque semi-conducteur est un circuit d'aide à la commutation. Les courants de fuite introduisent une chute de potentiel et cette plaque de 10 thyristors est donc dimensionnée pour une amplitude de 9 kV. Le générateur d'impulsion primaire et le boîtier de commande (noir), reliés par la fibre optique (orange) ont été placés derrière la plaque de semi-conducteurs de puissance sur la figure 3.3. La figure 3.4 présente une plaque de 24 thyristors montés en série sur le même principe, pour une amplitude maximale de 20 kV.

Les difficultés observées au niveau du hacheur ainsi constitué par l'association de ces thyristors réside majoritairement dans l'apparition de petites décharges sur les plaques et dans la fréquence de répétition des impulsions. Ces décharges sont visibles dans l'obscurité et traduisent des fuites de courant non maîtrisées. La solution est

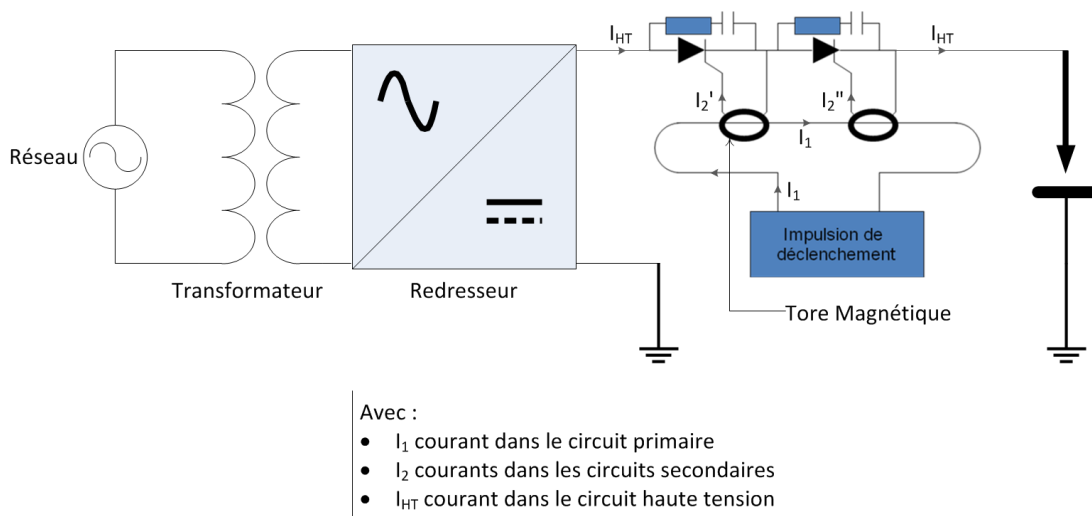


FIGURE 3.2 – Schéma équivalent d'un générateur d'impulsions haute tension associant en série des thyristors

de plonger les plaques dans un milieu diélectrique (huile ou gaz isolant) dont les propriétés limiteraient l'apparition des décharges, des échauffements et protégerait du contournement. En effet, si une décharge vient à contourner l'un des éléments, ce sont tous les thyristors qui s'auto-amorcent simultanément. Il a été relevé par ailleurs que s'il était globalement possible de générer une décharge impulsionnelle en haute tension à partir de l'association de thyristors en série, la répétabilité de l'impulsion n'est pas toujours possible aux fréquences nécessaires pour le traitement des effluents gazeux. Le temps de réamorçage constaté est ici supérieur à la seconde. Dans ce sens, la source de tension continue positive utilisée en amont du hacheur doit être associée avec une capacité de stockage, car à chaque décharge, l'appel de courant fait chuter l'amplitude de la tension en sortie du redresseur et si la fréquence des impulsions est supérieure au temps de réponse du générateur (de quelques ms), alors ce dernier ne maintiendra pas une tension constante. Enfin, le générateur primaire doit fournir de l'énergie pour le signal de gâchette de chacun des thyristors, et à partir de l'association de 2 plaques de 20 kV il a été relevé que la puissance de ce générateur n'était pas suffisante pour faire commuter tous les thyristors en même temps.

La piste des semi-conducteurs pour la génération des impulsions de tension n'est cependant pas à négliger, puisque l'apparition des nouveaux matériaux, comme le carbure de silicium, ouvre de nouveaux horizons en termes de tenue en tension et de température de fonctionnement (développement de MOS au laboratoire Ampère). Tout d'abord, la diminution du nombre de semi-conducteurs permettrait de réduire l'encombrement et les difficultés liées à la commutation, tout en conservant un dV/dt important. Par ailleurs, on sait que la décharge dans le réacteur ne doit jamais atteindre le régime d'arc, on peut donc imaginer un système de fermeture de semi-conducteur, piloté par un monostable placé côté basse tension entre la contre-électrode et la masse. Pour contrôler le potentiel de la contre-électrode à chaque ouverture du semi-conducteur, un

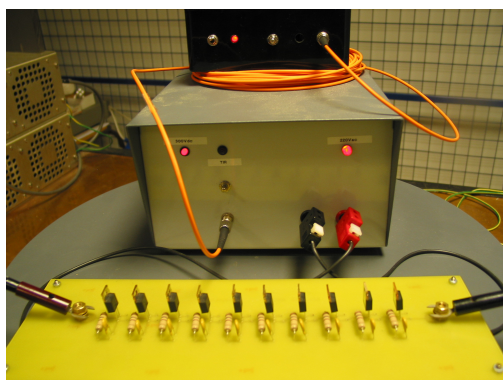


FIGURE 3.3 – Système impulsionnel haute tension avec de bas en haut la plaque de semi-conducteurs 9 kV, le générateur primaire d'impulsion et le boîtier de commande

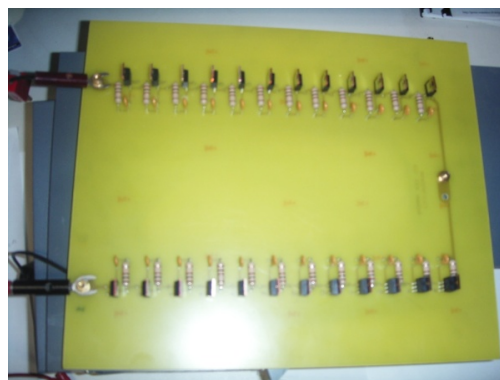


FIGURE 3.4 – Plaque de semi-conducteurs 20 kV

circuit secondaire et quelques capacités de couplage sont à prévoir. Enfin, on peut utiliser des semi-conducteurs comme rupteurs dans un circuit impulsionnel qui serait analogue au circuit d'allumage d'un moteur à essence [179]. Le dimensionnement d'un tel rupteur doit une fois de plus prendre en compte les densités de courant et les amplitudes de tension nécessaires à la propagation des décharges. Ce dernier paragraphe propose donc des pistes, pour le développement de systèmes permettant la génération d'impulsions de tension, pour l'avenir du projet. Ces différents développements nécessitent des études approfondies pour atteindre une phase de réalisation.

3.2.2.2 Spark gap

Les éclateurs à gaz peuvent être utilisés comme interrupteurs. La tension de commutation est définie par l'écartement des électrodes, leurs géométries et la nature du gaz. La fermeture de l'éclateur est caractérisée par un arc électrique liant les 2 électrodes, comme présenté sur la figure 3.5, dans le cas d'un éclateur à gaz à sphères fixes.

Le principe de l'éclateur est simple. Lorsque la tension de claquage est atteinte, un arc électrique se propage dans l'espace inter-électrodes. On considère que la chute de tension due à l'impédance de l'arc est faible et que les 2 électrodes sont au même potentiel tant qu'elles sont jointes par l'arc. A partir des caractéristiques des éclateurs à gaz, nous avons imaginé un rotary spark gap (RSG) de petite dimension, qui permettrait de générer des impulsions de 10 à 100 kV.

Un premier modèle a été réalisé, il est présenté figure 3.6. Un cylindre en PVC a été placé sur l'axe d'un moteur. 2 axes métalliques traversent ce cylindre, ils sont pourvus de pointes ou de sphères pour canaliser les décharges. Les différentes formes utilisées pour les électrodes sont présentées figure 3.7. Au passage devant les électrodes, 2 arcs se propagent de part et d'autre de l'axe. Le montage indique que les arcs se propagent à chaque fois que le moteur effectue une rotation de $\pi/2 \text{ rad}$. Le moteur tourne à une

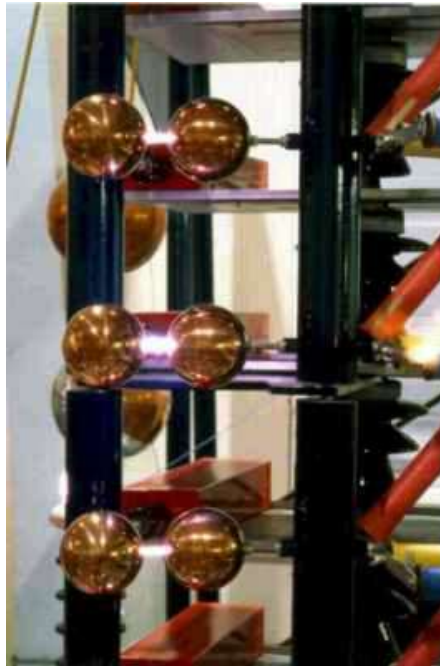


FIGURE 3.5 – *Eclateurs d'un générateur de Marx à l'instant de la décharge*

vitesse nominale de 6000 tr/min , soit une fréquence maximale des impulsions de 400 Hz (en théorie seulement, puisque dans la réalité la fréquence atteinte est beaucoup plus basse). Le moteur est alimenté par une batterie $12 \text{ V} - 12 \text{ Ah}$ car certaines décharges atteignent le moteur et chargent la batterie au même potentiel que les décharges (la différence de potentiel entre les bornes de la batterie reste 12 V mais il est important de ramener le potentiel de référence à la terre avant de manipuler la batterie). L'écartement minimal entre les sphères doit être de 5 mm à cause des mouvements de l'axe du moteur.

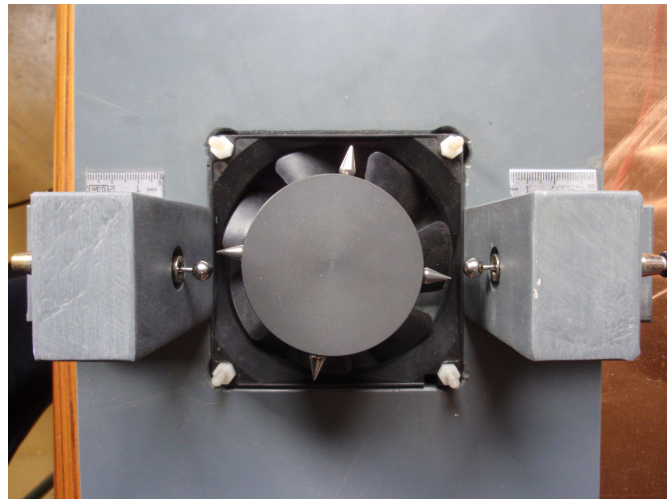


FIGURE 3.6 – *Rotary Spark Gap (éclateur à gaz) - 250 Hz*

Si l'on considère que le réacteur constitue une capacité pure et que la sonde de tension est une large résistance, le schéma équivalent est celui donné en figure 3.8. La



FIGURE 3.7 – Photo des différentes électrodes utilisées pour la réalisation des rotary spark gap

figure 3.9 présente l'oscillogramme de la tension aux bornes d'un réacteur obtenu à l'aide du montage de la figure 3.8. On observe que la répétition des impulsions s'effectue à fréquence fixe, mais que cette fréquence n'est que de 10 Hz. En fait, aucune décharge ne se propage dans le réacteur, qui se comporte comme une capacité classique et dont l'énergie se décharge dans la résistance selon la constante de temps $R \cdot C$. La tension aux bornes du réacteur reste élevée, il n'y a pas de retour à zéro de la tension, et la fermeture du RSG ne réapparaît que lorsque la différence de potentiel aux bornes du RSG atteint 11 kV, soit environ 100 ms après la première fermeture dans le cas proposé figure 3.9 ($R_0 = 100 \text{ M}\Omega$).

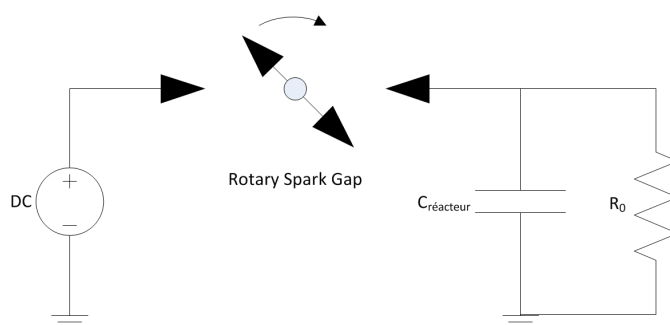


FIGURE 3.8 – Schéma équivalent du Rotary Spark Gap

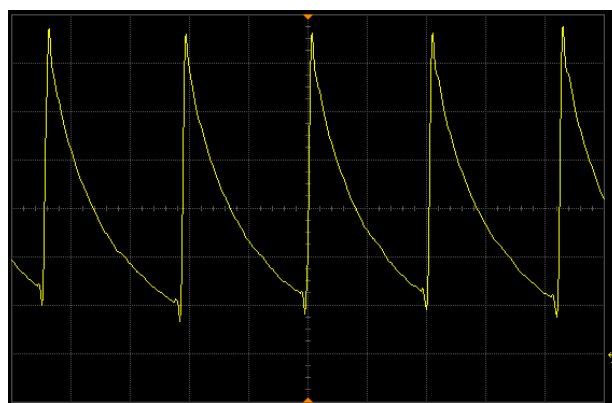


FIGURE 3.9 – Oscillogramme de tension correspondant au montage de la figure 3.8 avec $U_{DC} = 15 \text{ kV}$ $C_{réacteur} = 100 \text{ pF}$ et $R_0 = 100 \text{ M}\Omega$ - $\Delta x = 50 \text{ ms/div}$; $\Delta y = 2 \text{ kV/div}$

. Il est nécessaire de bien adapter l'impédance de la charge afin de parvenir à produire des impulsions de tension à l'aide du rotary spark gap. Notamment le problème du retour à zéro de la tension entre 2 impulsions est essentiel pour pouvoir éliminer les charges d'espaces qui se

fixent sur la barrière diélectrique d'un réacteur. En conséquence, nous n'avons pu utiliser les performances du RSG qu'avec une géométrie sans diélectrique.

Nous avons fabriqué un autre générateur impulsionnel présenté figure 3.10. Un moteur à courant continu est placé au centre avec de part et d'autre de son axe, 2 cylindres en PVC supportant des électrodes (déjà présentées figure 3.7). Cette configuration permet notamment de modifier, en plus de l'écartement, la pression de l'enceinte qui contient les éclateurs. La modification de la pression est très importante puisque selon la loi de Paschen, outre son influence sur la valeur de la tension disruptive, elle permet d'influencer les fronts de montée (et de descente) de l'impulsion de tension. La vitesse nominale de rotation du moteur est de 3500 tr/min , la fréquence des impulsions peut être réglée à 115, 230 ou 460 Hz. L'axe du moteur est beaucoup plus stable et la distance inter-électrodes peut être réduite à 2 mm.

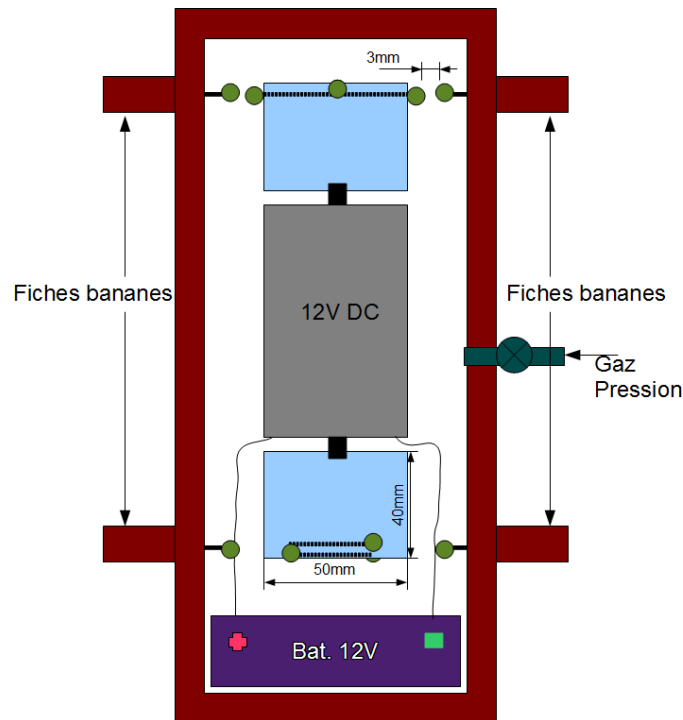


FIGURE 3.10 – Schéma du Rotary Spark Gap

Ce nouvel RSG ne permet toujours pas l'utilisation d'un réacteur comportant une barrière diélectrique puisqu'il n'y a pas de retour à zéro de la tension. Sans barrière diélectrique, le résultat dépend de la valeur de la résistance mise en série dans le circuit électrique équivalent. Sans la présence d'une résistance dans le circuit, le courant au moment de la fermeture de l'interrupteur (RSG) présente un maximum de grande amplitude et aucune décharge couronne n'apparaît dans l'espace inter-électrodes du réacteur. En revanche, lors de l'introduction d'une résistance de quelques $M\Omega$, le courant est limité et la décharge peut se propager sous la forme d'un régime couronne. La figure 3.11 montre la luminosité d'un réacteur en géométrie fil-cylindre sans barrière diélectrique alimenté par un RSG, avec une résistance en série de $25 \text{ M}\Omega$ et une amplitude de tension maximale des impulsions de 40 kV .

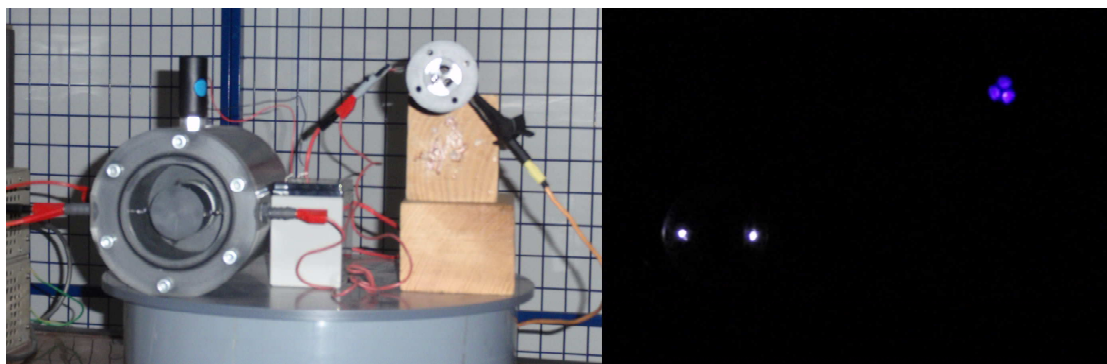


FIGURE 3.11 – Montage expérimental d'un réacteur à décharge sans barrière diélectrique alimenté par une source impulsionnelle 230 Hz, 40 kV

3.2.3 Source alternative

L'utilisation d'une source alternative de tension permet une application tant à une géométrie ne comportant pas de diélectrique, qu'à une géométrie comportant un diélectrique capable de protéger du passage à l'arc de la décharge. La variation de la fréquence permet par ailleurs un réglage de la période d'apparition des décharges et de la puissance associée au traitement. Enfin, il n'y a pas de problème dans le choix de la polarité en tension alternative.

3.2.3.1 Source 50 Hz

Nous avons utilisé 2 sources alternatives haute tension de fréquence 50 Hz. L'une permet d'obtenir un signal alternatif d'amplitude 25 kV avec une puissance maximale de 100 VA. L'autre permet de doubler la tension avec 50 kV et délivre une puissance maximale de 1 kVA. L'installation de cette dernière source est fixe, tandis que la première est "transportable", ce qui s'est avéré avantageux pour nos expériences. La source la plus puissante nous a néanmoins permis d'effectuer certains tests en statique (débit $0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ et pression atmosphérique).

Nous avons pu tester l'ensemble de nos géométries à l'aide de ces sources de tension. La source 50 Hz s'est révélée très utile pour identifier les points chauds des réacteurs dus à des imperfections dans la géométrie et pour déterminer si cela entravait le bon fonctionnement du réacteur. Les réacteurs ont été expérimentés avec une source 50 Hz à la fois pour des gaz de simulation et des gaz réels.

L'avantage d'un tel système est l'absence de redresseur ou d'étage intermédiaire. La tension est déjà sous la forme souhaitée, seule une amplification de l'amplitude de tension délivrée par le réseau EDF est nécessaire. Un système de protection est néanmoins indispensable pour éviter des densités de courant trop importantes.

3.2.3.2 Source moyenne fréquence

Pour mener nos expériences, nous avons choisi de tester une source haute tension spécifique, *Redline Technologies - High voltage generator -G2000*, présentée figure 3.12 et que nous appellerons par la suite *G2000*. C'est une source qui est composée d'un redresseur, d'un onduleur et d'un transformateur. De part sa fréquence de fonctionnement, cette source est dite moyenne fréquence. Il est cependant difficile de trouver des sources haute tension qui permettent de fonctionner à des fréquences beaucoup plus élevées que celles délivrées par le *G2000*.

Après avoir été redressée, la tension est découpée à une fréquence réglée par l'utilisateur entre 3 et 500 kHz . L'amplitude est ensuite rehaussée pour atteindre un maximum de 20 kV_{cc} . En application, la fréquence de fonctionnement de cette source dépend de la charge qui lui est associée. Le schéma équivalent en sortie du transformateur est un circuit RLC , dont la fréquence de résonance est $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$.



FIGURE 3.12 – Photo du G2000 et connectique associée

En-dessous de la fréquence de résonance du circuit, le générateur ne délivre pas une sinusoïde parfaite correspondant à la fréquence imposée mais comporte des oscillations de fréquence proche de la fréquence de résonance. Si la fréquence n'est pas synchrone avec les harmoniques de la fréquence de résonance, les oscillogrammes de tension présentent des oscillations particulières. Sur la figure 3.13, la première oscillation a une amplitude plus importante que les autres (découpage de l'onduleur) tandis que le déphasage entre le découpage de l'onduleur et la résonance du circuit de charge fait apparaître une ondulation déphasée, puis une sinusoïde amortie jusqu'à la nouvelle commutation de l'onduleur. Enfin, cette source haute tension, permet d'alterner des phases d'impulsions et des phases de repos. Les temps de pause et d'impulsions sont périodiques et réglables de 0 à 1000 ms . La figure 3.14 présente le type d'oscillogrammes de tension obtenus avec le *G2000*.

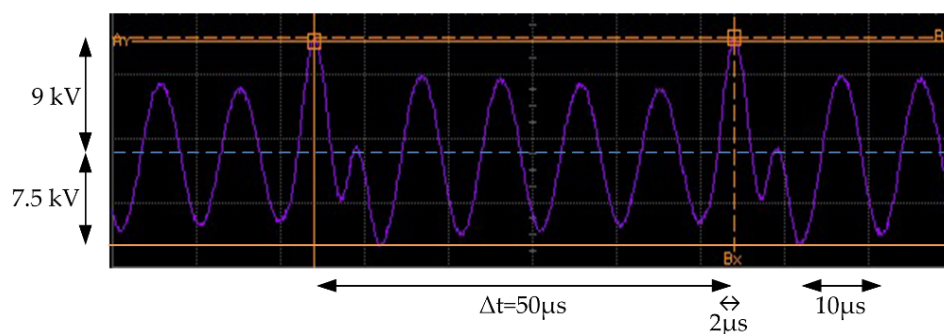


FIGURE 3.13 – Oscillogramme de la tension type délivrée par le G2000

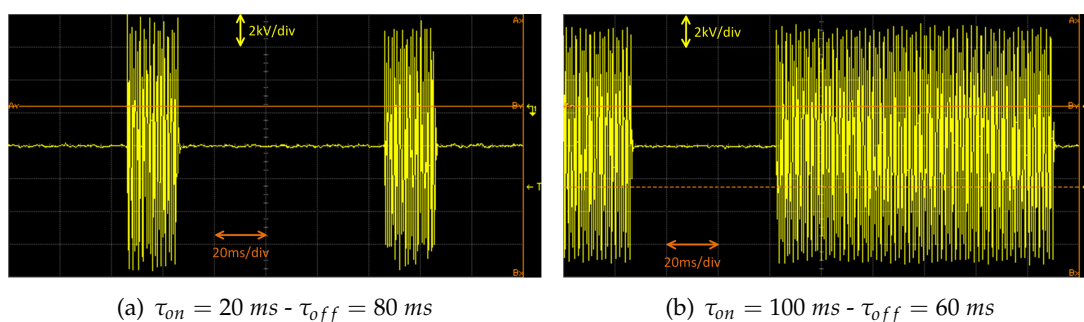


FIGURE 3.14 – Oscillogrammes de tension typiques obtenus avec le G2000 pour différents temps de maintien et de relaxation

3.3 Géométrie des réacteurs

Le premier réacteur réalisé (figure 3.15) n'était pas adapté au traitement des gaz. Les dimensions choisies permettaient en effet de visualiser les décharges couronnes, le rayon de l'électrode extérieure étant de 40 mm, mais les décharges couronnes étaient trop localisées autour de l'électrode interne de rayon 3 mm. Le volume de gaz traité était négligeable. Les matériaux plastiques utilisés ne permettaient pas de dépasser une température de gaz de 60 °C.

A partir des résultats de ce premier montage, un cahier des charges précis pour la constitution des réacteurs a été établi :

- Limiter la tension d'apparition des décharges à un maximum de 20 kV. Ce choix a été justifié par l'idée d'une application embarquée et que la tension couramment utilisée pour le système d'allumage sur les moteurs à essence se situe autour de 20 kV.
- Possibilité d'observer les décharges. Ce point est capital, car s'il est possible de réaliser un réacteur tout en céramique par exemple, il est très difficile de détecter sans visibilité les singularités qui peuvent apparaître au centre de la géométrie et spécialement en l'absence de diélectrique (une décharge couronne ou partielle passant en régime d'arc peut endommager à la fois le réacteur mais également tout l'appareillage de mesure).

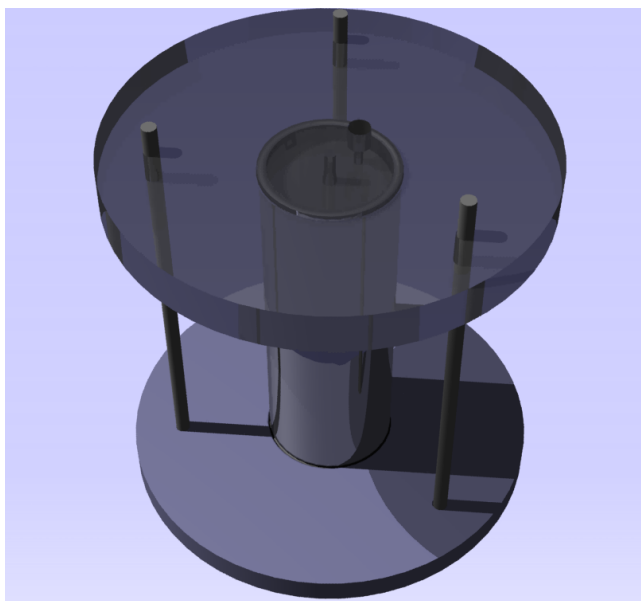


FIGURE 3.15 – Schéma du premier réacteur réalisé

- Possibilité de faire circuler des gaz chauds (250 °C) et éventuellement corrosifs. Cette contrainte s'associe à une étanchéité du réacteur et du circuit d'échappement des gaz pour la sécurité des utilisateurs. Alors que les premiers réacteurs ont été réalisés en PVC et Plexiglass, il a fallu considérer des matériaux comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène) [180], le verre, le quartz, le viton...
- Possibilité de démontage et remontage des électrodes. Les réacteurs doivent être le plus modulable possible pour pouvoir tester les différentes configurations (électrodes internes interchangeables).
- Connectique gaz et connectique haute tension coordonnées et compatibles. La haute tension est habituellement amenée au centre du réacteur. Les connectiques pour le gaz sont généralement en métal (acier inox, cuivre). L'échappement relié au moteur ne doit pas être porté à un potentiel qui pourrait endommager l'électronique du moteur ou mettre en danger les personnes.
- Taille suffisante pour effectuer le traitement de l'ensemble des gaz d'un petit moteur. Notre choix pour la génération des gaz d'échappement réels, s'est porté sur un moteur essence de cylindrée 50 cm³.
- Coût raisonnable.

2 grands types de réacteurs sont à considérer : Sans diélectrique et Avec diélectrique

3.3.1 Réacteurs sans barrière diélectrique

Les réacteurs réalisés sans barrière diélectrique sont de type fil-cylindre ou multipointe-plan. Pour la constitution de ces réacteurs, la première exigence est de supprimer toutes les faiblesses géométriques.

La plupart des tubes en inox proposés par l'industrie pour des diamètres supérieurs

ou égaux à 30 mm sont fabriqués par soudage d'une plaque inox cintrée. La soudure et l'inexactitude du diamètre de ces tubes ne permet pas de générer des décharges uniformes. Pour des raisons de coût, nous avons choisi d'utiliser pour nos premières expériences des tubes en cuivre, extrudés, et sans soudure. Ils ont un diamètre constant mais résistent moins bien à la corrosion (nécessité de les remplacer régulièrement). Les diamètres choisis sont 25 mm, 30 mm et 40 mm. Les diamètres de 25 mm et inférieurs posent des difficultés pour l'observation des décharges.

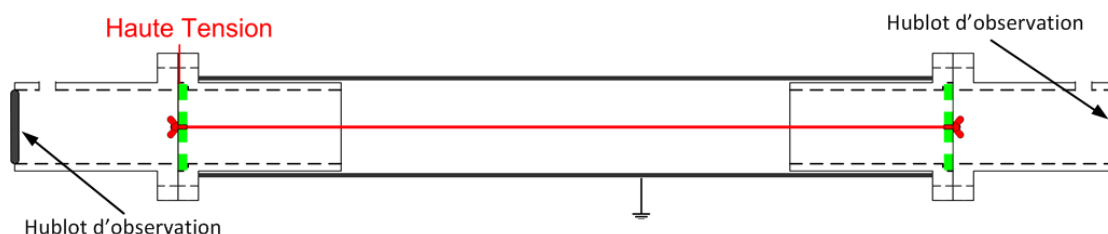


FIGURE 3.16 – Synoptique du réacteur fil-cylindre sans diélectrique

Les électrodes internes ont été réalisées avec des fils d'inox, d'acier galvanisé, d'aluminium, de cuivre, tungstène etc. Les diamètres choisis sont compris entre 0.5 mm et 2 mm. Les fils sont étirés jusqu'à la limite de leur rupture, dans leur phase plastique. Cette technique permet de faciliter l'alignement longitudinal de l'électrode dans l'axe du réacteur. En contrepartie, l'étirement du fil provoque une perte de diamètre répartie non-uniformément sur toute la longueur du fil. Le fil comporte toujours à l'origine des imperfections microscopiques, qui sont amplifiées par l'étirement du fil. Ainsi, pour un fil en acier galvanisé étiré jusqu'à +10 % de sa longueur initiale, la perte de diamètre moyenne est de 10 % également, mais certaines zones subissent une perte en diamètre plus importante que d'autres, en particulier au centre des forces exercées. Ces variations favorisent ensuite l'apparition de points chauds, mais surtout fragilisent mécaniquement l'électrode. Le fil est placé après son élongation au centre du réacteur au moyen de supports spécifiques.

. Pour les diamètres inférieurs à 0.7 mm, le matériau choisi pour l'électrode interne sera de préférence le tungstène (plus robuste). La couche de zinc sur l'acier galvanisé a tendance à s'effriter lors de la phase d'élongation du fil, ce qui le protège moins bien de l'oxydation.

Pour les réacteurs fil-cylindre, un verre de montre est monté sur l'un des bouchons (ou les 2) pour permettre l'observation des décharges (figure 3.17). En raison de la faible luminosité des décharges on préférera en général un hublot d'observation sur un seul côté du réacteur pour accroître l'opacité et la visibilité des décharges. Dans le cas de structures en PVC, les hublots sont en plexiglass plutôt qu'en verre ou en quartz.

Pour la géométrie multipointe-plan, le système a été initialement monté dans un tube de quartz, qui n'a pas pu être testé à cause de contraintes mécaniques qui ont endommagé le réacteur (sous l'effet de la température).

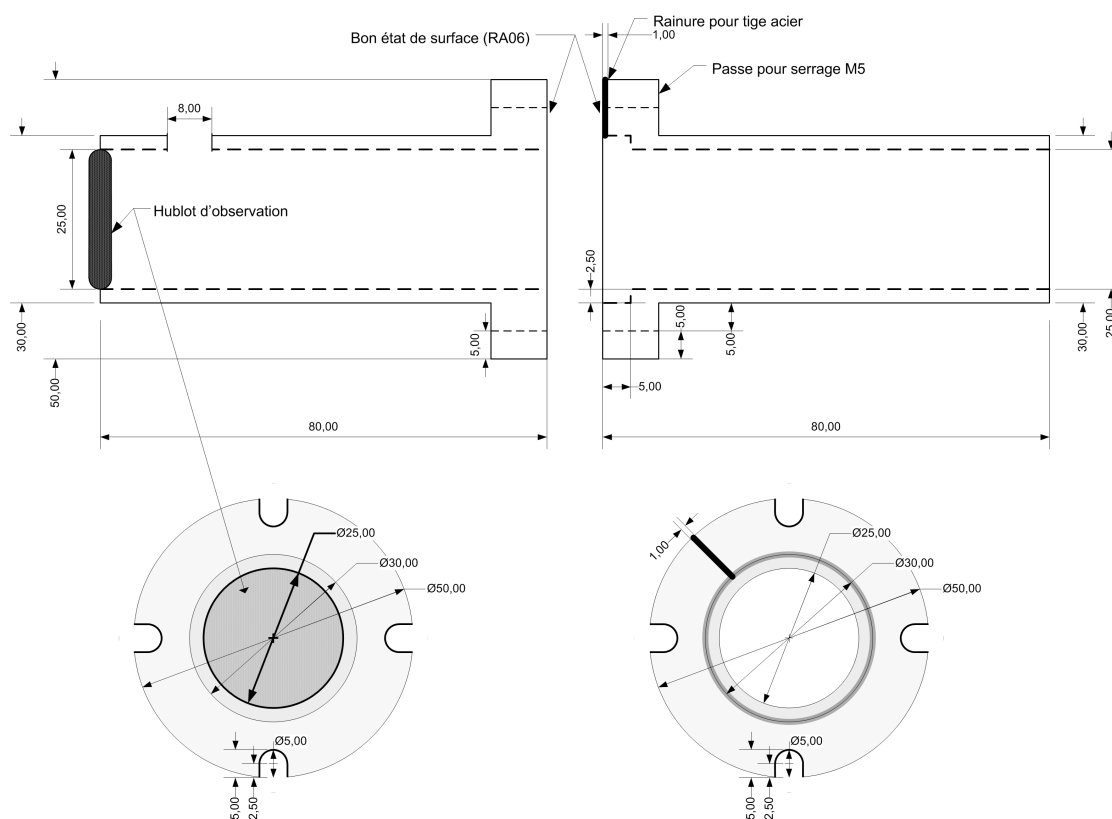


FIGURE 3.17 – Embout d'un réacteur fil-cylindre sans diélectrique

Pour que les réacteurs puissent traiter les gaz d'échappement, nous avons choisi des connectiques Swagelok de 2 diamètres : *NTP 3/8"* et *NTP 1/8"*. Pour éviter que ces connectiques ne soient chargées en tant que potentiel flottant, nous avons choisi des isolations en PTFE. Outre la forte isolation électrique, l'avantage supplémentaire, déjà évoqué, apporté par le PTFE est sa bonne résistance aux gaz corrosifs et à la température. Cependant, nous avons dû faire face à un problème mécanique issu de l'utilisation du PTFE. La connectique initiale Swagelok choisie en inox altère les filetages à la moindre contrainte (vibration, montage, démontage). L'ensemble de la connectique côté réacteur a été revue pour convenir à ces contraintes et le choix s'est porté sur le PFA (matériau proche du PTFE).

Les premiers réacteurs fil-cylindre réalisés comportaient des connectiques gaz spécifiques pour l'entrée et la sortie afin d'effectuer des tests à température atmosphériques. La température maximale du gaz admissible dans ces réacteurs contenant du PVC est de 60°C. Le diamètre intérieur du tuyau, et des connectiques gaz associées en entrée et en sortie du réacteur pour ces géométries, est de 11 mm. Les réacteurs en PVC, comme celui présenté figure 3.18, ont été réalisés pour valider les géométries et les possibilités de visualisation des décharges (diamètre supérieur à 25 mm indispensable). Les réalisations ultérieures, avec des matériaux plus robustes ont été choisis pour convenir aux conditions imposées par des gaz réels (chauds et corrosifs).

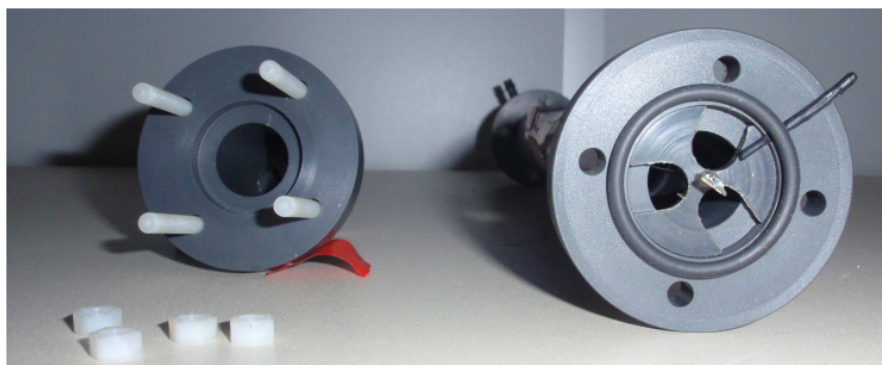


FIGURE 3.18 – Photo d'un réacteur fil-cylindre sans diélectrique interne en PVC

La piste des isolants en céramique a été étudiée, mais la complexité associée au coût d'une réalisation spécifique et la faible modularité ne permettait pas de répondre au cahier des charges. De même, une réalisation spécifique par intégration d'acier au verre (sorte de soudure) a été étudiée puis délaissée à cause des contraintes (mécaniques et géométriques).

3.3.2 Réacteurs avec barrière diélectrique

Après étude des réacteurs utilisés pour les expériences relatées par la littérature, nous avons testé plusieurs réacteurs, comportant 1 ou 2 barrières diélectriques. L'avantage apporté par les barrières diélectriques est la tolérance aux disparités géométriques. Il n'y a pas de passage à l'arc de la décharge. En revanche, le diélectrique peut subir des attaques thermiques (streamers relativement énergétiques) ou présenter une zone propice à la génération de décharges partielles, qui peut entraîner la destruction du matériau. Certains diélectriques comme le verre peuvent rapidement devenir conducteurs en surface par accumulation répétée de charges d'espace. Lorsque ces charges surfaciques sont importantes, des décharges thermiques peuvent apparaître.

Les premiers réacteurs à barrière diélectrique réalisés avaient pour base des tubes réfrigérant de Liebig et d'Allihn. L'électrode haute tension est placée au centre tandis que le tube extérieur est recouvert d'un maillage métallique relié à la masse. Les décharges se produisent entre les 2 diélectriques. Les connectiques d'entrée et de sortie du gaz sont de diamètre 11 mm (identiques et déjà utilisés pour les réacteurs en PVC).

Un réacteur disque-cylindre avec un seul diélectrique a été réalisé. Il est similaire au tube de Liebig sans diélectrique interne. Une tige filetée en aluminium sert de support à des ailettes en acier. Les connectiques gaz choisies sont de diamètre 11 mm, comme pour les réacteurs en PVC. Les 2 réacteurs, Liebig et fil-cylindre avec barrière diélectrique en verre (borosilicate), sont présentés figure 3.19.

Un réacteur cylindre-cylindre a été réalisé avec un seul diélectrique. Le corps du cylindre intérieur est en aluminium tandis que le diélectrique est en quartz et sert de support à l'électrode de masse. Ce réacteur est pourvu de connectiques gaz Swagelok NTP 1/8" en PFA, appropriées pour être adaptées à la sortie de l'échappement du

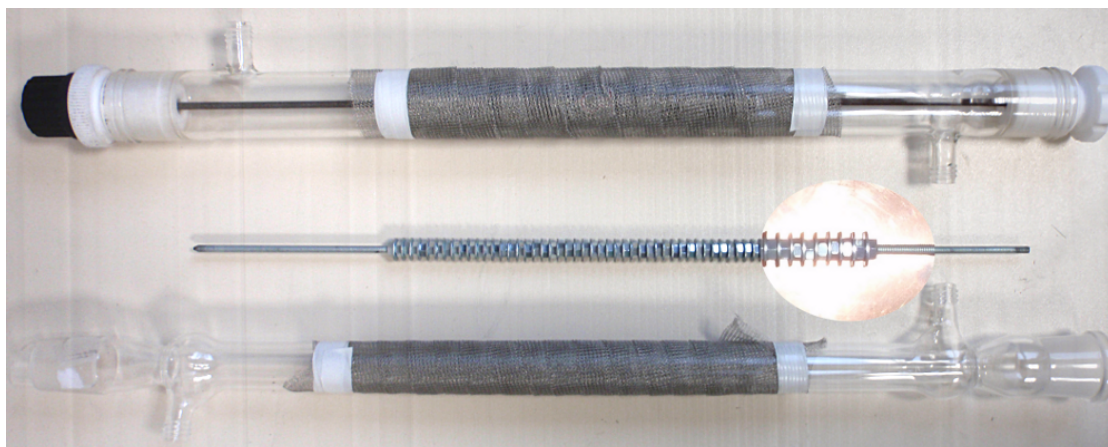


FIGURE 3.19 – Réacteurs disque-cylindre et Liebig (2 diélectriques)

moteur que nous avons testé. Des plans pour la réalisation du réacteur cylindre-cylindre sont présentés figure 3.20.

Un réacteur fil-cylindre a été réalisé avec un diélectrique en PTFE. La configuration est très proche de celle du réacteur fil-cylindre sans diélectrique. Des connectiques Swagelok *NTP* 3/8" en PFA ont été montées sur ce réacteur pour qu'il puisse être adapté à la sortie de l'échappement du moteur thermique. Un plan de la moitié du réacteur fil-cylindre est présenté figure 3.21

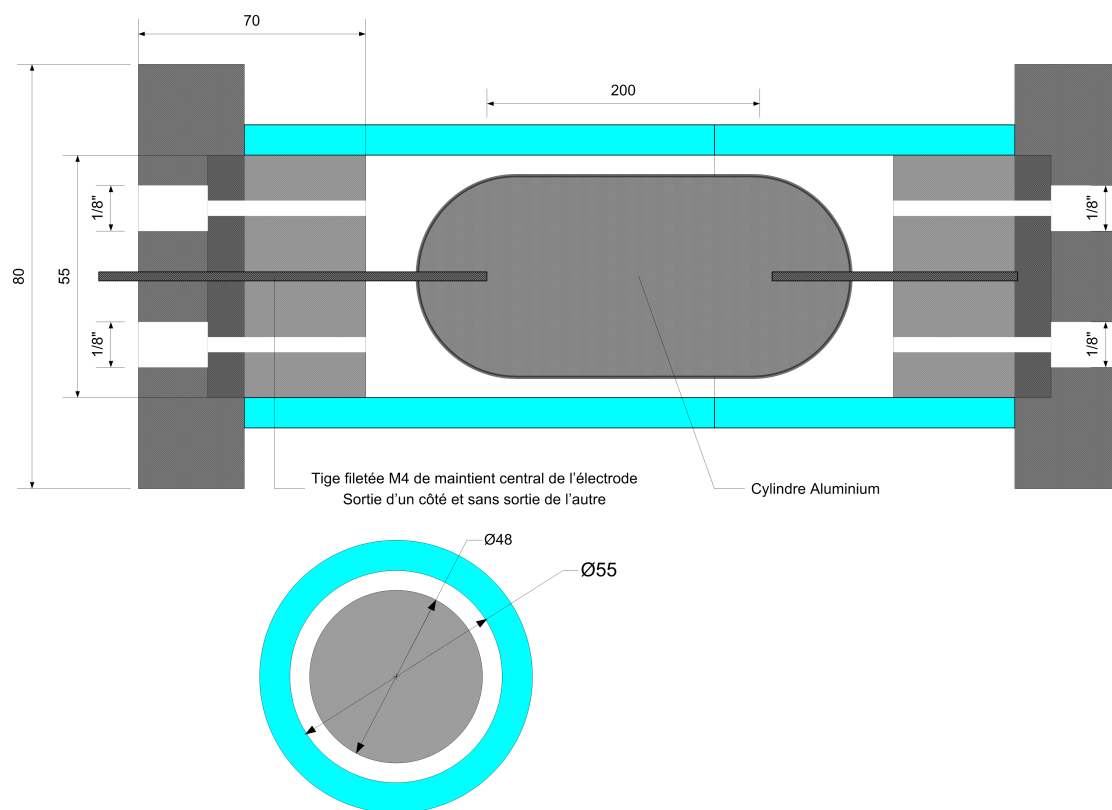


FIGURE 3.20 – Plans du réacteur cylindre-cylindre avec diélectrique en quartz

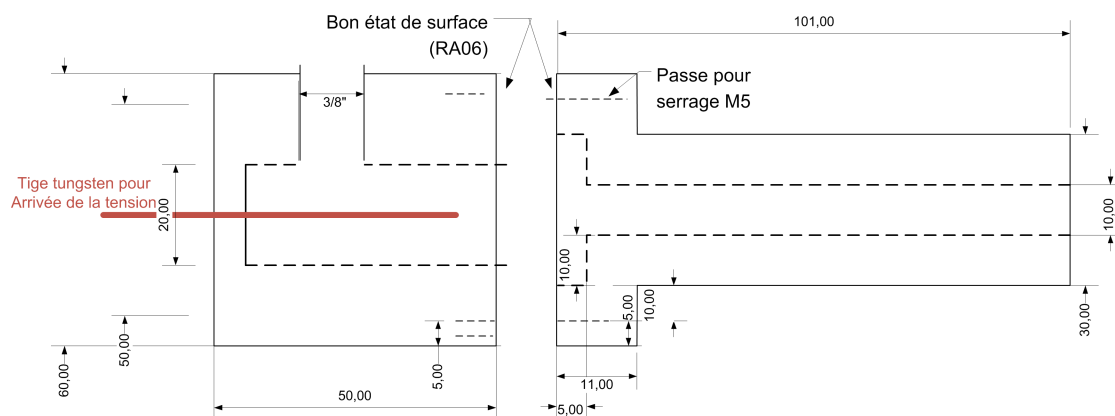


FIGURE 3.21 – Plan du réacteur fil-cylindre avec diélectrique en PTFE

3.4 Répartition du champ électrique

Il existe plusieurs méthodes analytiques et numériques permettant d'évaluer la répartition du champ électrique pour une géométrie donnée [69] :

- Transformations conformes ; méthodes utilisant des matrices de passage d'un plan complexe, dans lequel les champs sont simples, à un autre plan complexe représentant les champs réels. (Voir l'exemple du profil de Rogowski). Les formules de passage sont difficiles à trouver.
- Principe des charges fictives, basé sur la simulation de la distribution superficielle de charges électriques à la surface des électrodes. La résolution implique le calcul de coefficients de potentiel, donc ici également calculs matriciels.
- Différence finie ; méthode numérique basée sur la dérivée du potentiel. Le système d'équation résultant est traité sous forme matricielle. Cette méthode n'est pas pratique ou peu précise lorsque les champs ne sont pas homogènes.
- Éléments finis. Parente proche des différences finies, cette méthode consiste à minimiser l'énergie dans la région d'intérêt. Celle-ci est découpée en petits éléments (triangles, rectangles, ...) dans lesquels on admet pour chaque élément, une variation linéaire ou quadratique du champ, ce qui permet une résolution matricielle simple. Pour une bonne précision, il est cependant nécessaire de diviser une région comportant de grandes variations de champ en de très nombreux éléments.

La méthode des éléments finis est aujourd'hui très utilisée car les algorithmes sont valables pour la résolution de différents types de champs. Le calcul de la répartition du champ électrique a été conduit sous 2 logiciels complémentaires : Matlab et Flux 2D. Pour des systèmes simples, la résolution sous Flux est plus longue et plus coûteuse en calculs que la résolution sous Matlab. Mais lorsque la géométrie est complexe (pointes, singularités, etc.) Flux permet d'estimer le champ électrique en chaque point de la géométrie, et de détecter les éventuels points chauds.

3.4.1 Détermination du seuil d'initiation des décharges couronnes

La décharge couronne s'installe pour une tension seuil, dépendante de la géométrie des électrodes et plus particulièrement de l'électrode la plus accérée où le champ électrique est le plus élevé. Pour une configuration fil - cylindre, la formule de Peek (2.32) permet de prédire le champ électrique (E_{peek}) associé à l'apparition de la décharge couronne pour un diamètre d'électrode interne donné. La figure 3.22 montre l'évolution de la formule de Peek en fonction du rayon de l'électrode interne.

La valeur du champ limite (E_{lim}) est la valeur pour laquelle la décharge couronne ne progresse plus (en général entre 2 et 3 kV/mm pour l'air). Le volume actif de la décharge pour une géométrie fil - cylindre peut être défini comme le volume où les champs électriques sont compris entre E_{peek} et E_{lim} , soit, dans le cas ici considéré, le volume délimité par le rayon interne de l'électrode et r_{lim} défini par l'équation (3.1). Nous allons voir par la suite que le calcul de r_{lim} présente un intérêt pour le choix du

diamètre de l'électrode interne.

$$r_{lim} = \frac{U}{E_{lim} \ln(R_{ext}/R_{in})} \quad (3.1)$$

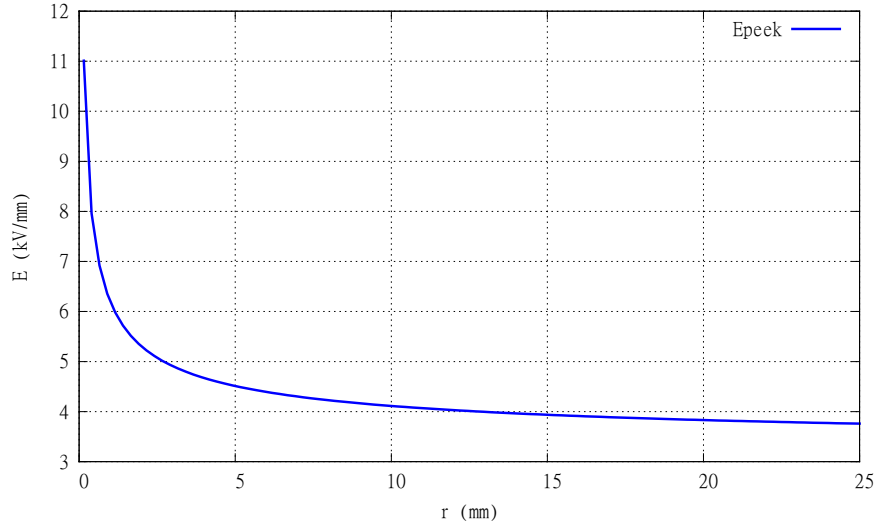


FIGURE 3.22 – Tracé de la formule de Peek (2.32) pour l'air à température ambiante en géométrie fil-cylindre et en fonction du rayon de l'électrode interne

3.4.2 Calcul de la capacité équivalente et distribution du champ électrique

La répartition du champ électrique dans un réacteur dépend notamment des capacités qui composent son circuit électrique équivalent. On sait que :

$$\int E \cdot dS = \frac{Q}{\epsilon} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'une géométrie fil-cylindre coaxiale, l'équation (3.2) donne :

$$E \cdot l \cdot r \cdot 2\pi = \frac{Q}{\epsilon} \quad (3.3)$$

Soit :

$$U = \int E \cdot dr = \frac{Q \cdot \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{in}}\right)}{2\pi\epsilon l} \quad (3.4)$$

Et donc :

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{in}}\right)} \quad (3.5)$$

Le schéma équivalent de 2 condensateurs plan-plan est présenté figure 3.23 et le calcul de la répartition du champ électrique est décrit par les équations (3.7) à (3.12).

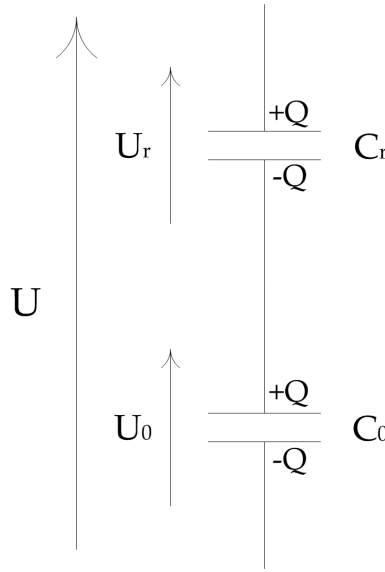


FIGURE 3.23 – Schéma équivalent d'un réacteur comportant un diélectrique représenté par 2 condensateurs en série

$$\varepsilon_{eq} = \varepsilon \left(\frac{l_r + l_0}{l_r + \varepsilon_r l_0} \right) \quad (3.6)$$

$$U_r C_r = U_0 C_0 \quad (3.7)$$

$$U_r = \frac{U_0 C_0}{C_r} \quad (3.8)$$

$$U = U_r + U_0 = U_0 \left(1 + \frac{C_0}{C_r} \right) \quad (3.9)$$

$$U_0 = U \frac{C}{C_0} \quad (3.10)$$

$$E_0 = \frac{\varepsilon_r U}{l_r + \varepsilon_r l_0} \quad (3.11)$$

$$E_r = \frac{U}{l_r + \varepsilon_r l_0} \quad (3.12)$$

Par analogie au calcul en géométrie plan-plan, en utilisant les équations (2.29) et (3.2) à (3.5), on en déduit pour une géométrie fil-cylindre la distribution du champ électrique, avec un diélectrique autour de l'électrode interne. Le schéma équivalent d'une configuration fil-cylindre est le même que pour une configuration plan-plan (figure 3.23) si les impédances sont assimilées à des capacités pures. Le calcul de la répartition du champ électrique est décrit par les équations (3.13) à (3.18). Ces équations sont introduites sous

Matlab pour la résolution en électrostatique des différentes configurations utilisées.

$$U_0 = \frac{U C_r}{C_r + C_0} \quad (3.13)$$

$$E_0(x, t) = \frac{U_0(t)}{x \cdot \ln(R_{ext}/e_r)} \quad (3.14)$$

$$E_0(x, t) = \frac{U(t)}{x \cdot \ln(R_{ext}/e_r)} \cdot \frac{C_r}{C_r + C_0} \quad (3.15)$$

$$C_r = \frac{2\pi\epsilon l}{\ln(e_r/R_{in})} \quad (3.16)$$

$$E_0(x, t) = \frac{U(t)}{x} \cdot \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r \cdot \ln(R_{ext}/e_r) + \ln(e_r/R_{in})} \quad (3.17)$$

$$E_r(x, t) = \frac{U(t)}{x} \cdot \frac{1}{\epsilon_r \cdot \ln(R_{ext}/e_r) + \ln(e_r/R_{in})} \quad (3.18)$$

3.4.2.1 Géométrie fil-cylindre

Les premiers réacteurs fil-cylindre que nous avons réalisés ne comportaient pas de diélectrique sur toute une partie de leur géométrie. Le but était de tester ces réacteurs avec une source continue. Nous savons que si la géométrie est très divergente, on peut faire apparaître une décharge couronne stabilisée et assez diffuse dans l'espace inter-électrodes. Le diamètre de l'électrode interne a été choisi par calcul des capacités équivalentes des réacteurs et de la distribution du champ électrique pour chaque configuration fil-cylindre possible. Les critères sont un champ électrique maximal supérieur au champ d'initiation de la décharge couronne, calculé par la formule de Peek (équation (2.32)), et une zone de décharge maximale, comprise entre R_{in} (rayon électrode interne) et r_{lim} (équation (3.1)). La distribution du champ électrique en l'absence de diélectrique est une fonction en $1/r$, continue sur l'intervalle $[R_{in}; R_{ext}]$. La figure 3.24 présente le résultat du calcul du volume maximal occupé par la décharge en fonction du rayon de l'électrode interne (en abscisse) et pour un rayon d'électrode externe fixé à $R_{ext} = 15 \text{ mm}$. Seuls les rayons permettant l'apparition des décharges couronnes ($E_{max} > E_{peek}$) et tel que le champ minimum soit inférieur à 3 kV/mm sont conservés. En ordonnée de la figure 3.24 est indiquée la différence $r_{lim} - R_{in}$ pour les différentes valeurs de tension appliquées à l'électrode interne de 10 à 20 kV. La courbe en rouge représente le volume maximal occupé par la décharge, correspondant à une seule valeur de rayon interne, les coordonnées cylindriques (θ, z) étant constantes, et déterminé pour chaque amplitude de tension (solution unique sur l'intervalle considéré). Ainsi, à 15 kV par exemple, le volume maximal de décharge tel que $E > 3 \text{ kV/mm}$ est trouvé, pour $R_{in} = 0.3588 \text{ mm}$.

Le tracé sous Flux de la géométrie fil-cylindre nous a permis d'anticiper les éventuels renforcements de champs. La figure 3.25 présente le résultat graphique obtenu, avec pour paramètres de simulation :

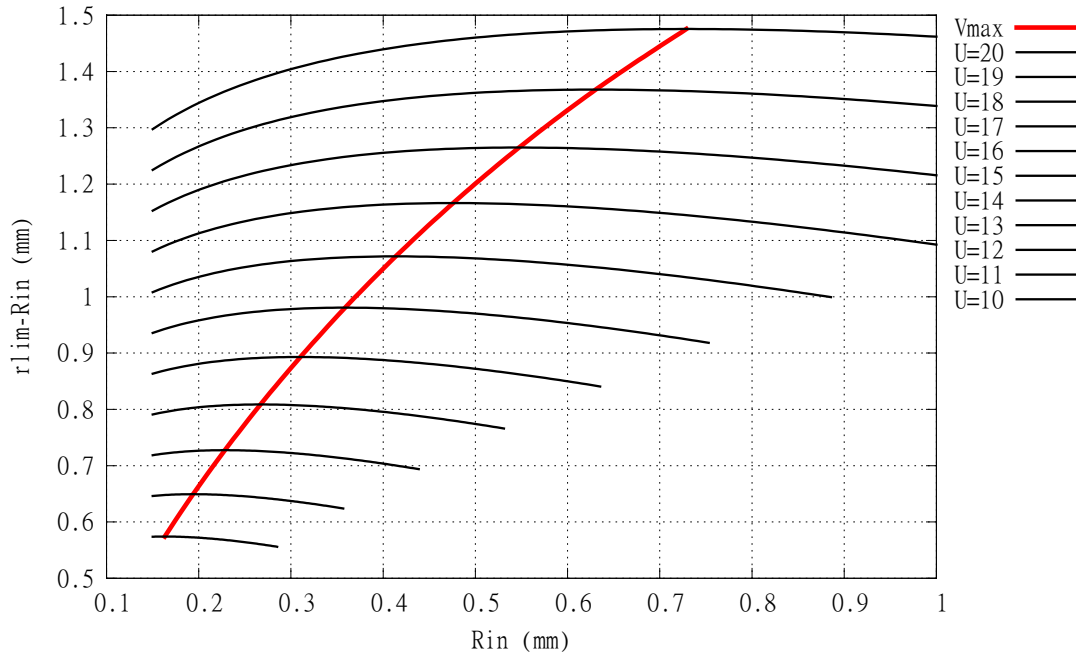


FIGURE 3.24 – Volume maximal occupé par la décharge en fonction du rayon de l'électrode interne et pour différentes amplitudes de tension (Résolution électrostatique)

Axisymétrie verticale

Symétrie horizontale

Electrostatique $U_{max} = 15 \text{ kV}$

Intérieur des électrodes non maillé (métal considéré conducteur parfait)

Rayon électrode interne $R_{in} = 0.35 \text{ mm}$ (grise)

Rayon électrode externe $R_{ext} = 15 \text{ mm}$ (blanche)

Partie "gaz" ($\epsilon = \epsilon_0$; $\rho_0 = 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot m$)

Partie PTFE ($\epsilon = 2.1 * \epsilon_0$; $\rho_r = 1 \cdot 10^{17} \Omega \cdot m$)

L'échelle à gauche indique les couleurs définies pour chaque intervalle de valeur de champ en V/m . Le champ est très divergent et nécessite un maillage très fin pour que les valeurs de champs correspondent à la réalité. L'exploitation des résultats est lourde sous Flux et il est préférable d'utiliser Matlab pour tracer la répartition du champ en fonction de la coordonnée radiale.

Flux nous a permis de déterminer que l'emplacement optimum pour l'arrivée de la haute tension était dans l'axe de l'électrode interne. L'emplacement initial était normal à l'axe de l'électrode et débouchait au niveau de la zone entourée en rouge. Cet emplacement initial avait été choisi afin d'installer 2 fenêtres d'observation, de part et d'autre du réacteur comme indiqué figure 3.16. Avec l'emplacement initial, les renforcements de champ excédaient le champ critique à l'extérieur du réacteur. Le nouvel emplacement a par ailleurs permis d'obscurcir l'intérieur du réacteur pour obtenir une meilleure visibilité des décharges.

Flux nous a également permis de contrôler les épaisseurs de PTFE nécessaires à une bonne isolation au niveau de cette zone entourée en rouge, figure 3.25. Cette zone est l'emplacement de la pièce permettant le maintien de l'électrode interne. Rappelons que le fil constituant l'électrode interne est étendue jusque dans sa phase plastique et que par conséquent, les pièces de maintien sont nécessairement en métal (aluminium) pour soutenir la contrainte mécanique imposée. Sous Flux, les angles de ce support ont été exagérés pour anticiper tout champ critique. La tenue diélectrique du PTFE est de $U = 20 \text{ kV/mm}$. Une épaisseur de $e_r = 5 \text{ mm}$ de PTFE garantit une tenue diélectrique suffisante pour nos réacteurs.

Le contournement interne impose également d'éloigner le plus possible la zone entourée en rouge de la zone de décharge, c'est-à-dire le bord du tube constituant l'électrode externe. La simulation sous Flux fait état d'une union entre le diélectrique et cette électrode externe. Dans la réalité ils sont disjoints. Pour cette géométrie un minimum de 50 mm est nécessaire et par sécurité, une hauteur de 70 mm de PTFE a été fixée.

La figure 3.26 montre l'évolution du champ électrique pour cette géométrie fil-cylindre le long des parcours entourés en vert sur la figure 3.25. La partie sans diélectrique sur la géométrie complète (symétrie horizontale et axisymétrie sur la figure 3.25) a une hauteur de 200 mm et la partie protégée par le diélectrique a une hauteur de 100 mm pour chaque côté, soit 200 mm également. Le calcul de l'équation (3.5) appliqué en chaque point de la géométrie permet de déterminer la capacité équivalente du système : $C_0 = 6.46 \text{ pF}$. La figure 3.26 montre que l'introduction d'un diélectrique sur l'électrode extérieure ne modifie pas la valeur du champ moyen sur l'ensemble du parcours inter-électrodes ($\overline{E_{moy}} = 1.04 \cdot 10^6 \text{ V/m}$), mais permet de concentrer le champ électrique dans l'espace où passe le gaz. Le champ électrique maximal est rehaussé de 15% par la présence du diélectrique et le nouveau champ moyen calculé de 0.35 à 5 mm sur la partie avec PTFE (air avant diélectrique), est $\overline{E_{moy2}} = 2.7 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Les résultats obtenus sous Matlab sont comparés aux résultats sous Flux le long des parcours signalés par les ellipses vertes sur la figure 3.25. Pour une grande précision de maillage les résultats sont identiques.

La résistivité sous Flux est une valeur finie ($\rho_0 = 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot m$) alors qu'elle est imposée dans le calcul sous Matlab comme infinie. Une différence non significative est observée entre les 2 résultats tant que la résistivité reste supérieure à ($\rho_0 \geq 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$). La résistivité de l'air dans les conditions normales de température et de pression est de $1 \cdot 10^{15} \Omega \cdot m$. Lors de la propagation des décharges non-thermiques elle décroît de plusieurs ordres de grandeurs et $\rho_0 \geq 1 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$ peut être considérée comme une valeur intermédiaire.

Bien sûr, ces calculs de champs restent théoriques. D'une part parce que la vitesse d'écoulement du gaz augmente lorsque la section diminue. Or, dans nos calculs, la vitesse du gaz est nulle et la pression est considérée comme égale à la pression atmosphérique. D'autre part parce que ce calcul est effectué en électrostatique, or la présence

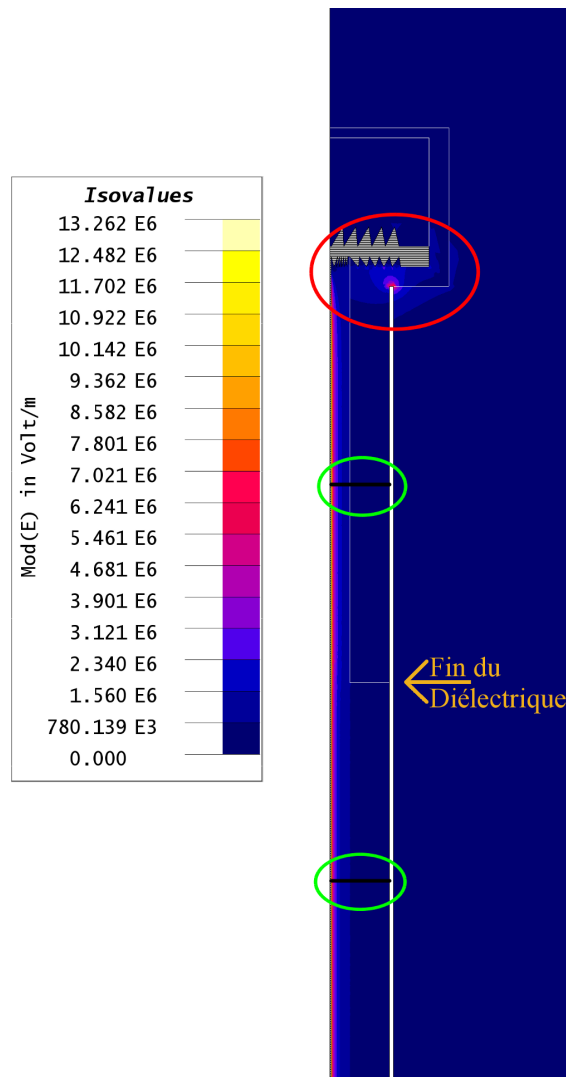


FIGURE 3.25 – Géométrie Fil-Cylindre tracée sous Flux 2D

du diélectrique entraîne l'accumulation de charges qui annule le gradient de champ sous l'influence d'une source de tension continue.

Nous profiterons de ce phénomène de concentration de champ en présence d'un diélectrique relativement épais, dans le cas des alimentations par des sources alternatives. Le principe de la géométrie avec une partie sans diélectrique a été conservée dans le but initial d'effectuer une superposition d'une tension impulsionnelle et d'une tension continue.

3.4.2.2 Géométrie Cylindre-Cylindre

Sous Flux, le résultat est d'abord graphique. Ainsi, le résultat obtenu pour la géométrie cylindre-cylindre est présenté figure 3.27, avec pour paramètres de simulation :

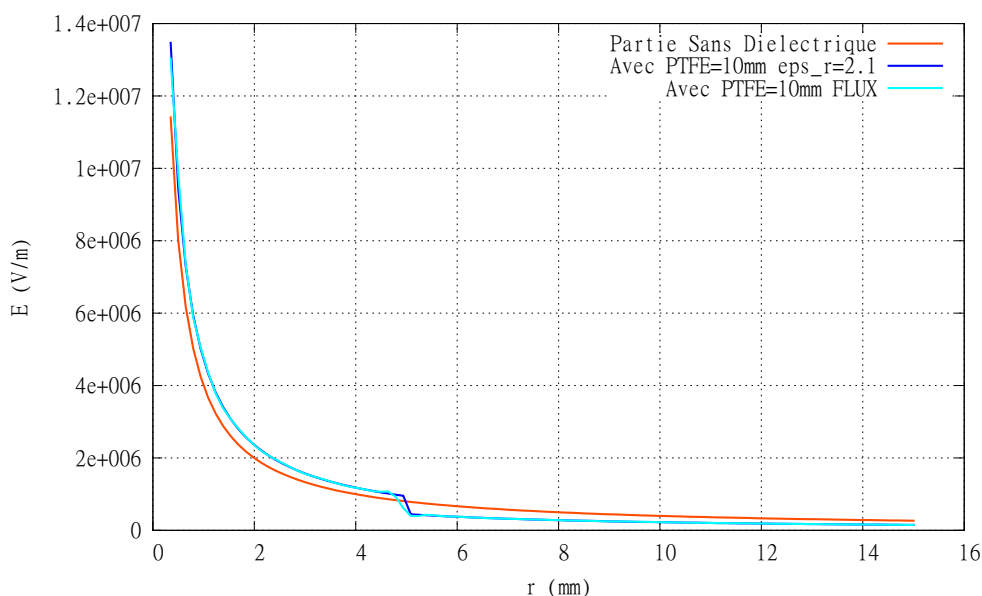


FIGURE 3.26 – Résultats de simulation en électrostatique sous Matlab et Flux du champ électrique en fonction de la coordonnée radiale à $U = 15 \text{ kV}$ avec et sans diélectrique

Axisymétrie verticale

Symétrie horizontale

Etat stationnaire AC ; $f = 50 \text{ Hz}$; $U_{eff} = 8 \text{ kV}$

Intérieur des électrodes non maillé (métal considéré conducteur parfait)

Rayon électrode interne $R_{in} = 24 \text{ mm}$ (grise)

Rayon électrode externe $R_{ext} = 30 \text{ mm}$ (blanche)

Partie "gaz" ($\epsilon = \epsilon_0$; $\rho_0 = \infty$)

Partie diélectrique en quartz ($\epsilon = 3.8 * \epsilon_0$; $\rho_r = 1 \cdot 10^{17} \Omega \cdot m$; $e = 2.5 \text{ mm}$)

L'échelle du module de champ est indiquée à gauche du dessin en V/m . On observe que pour cette géométrie, le champ est uniforme dans l'espace inter-électrodes. Les ellipses rouges indiquent des zones de renforcement de champ qui peuvent gêner le bon fonctionnement du réacteur. En particulier, la divergence au niveau de la contre-électrode peut nous poser des difficultés. Comme indiqué précédemment, l'électrode de masse est en réalité réalisée par un maillage métallique, avec des fils de diamètre très fin, qui favorisent les divergences sur l'ensemble de la partie active de la décharge. Donc dans le cas réel, des décharges couronnes apparaissent d'abord à l'extérieur de la géométrie, puis transitent brutalement vers l'intérieur du réacteur dans l'espace inter-électrodes souhaité, lorsque la tension atteint une valeur seuil.

Après avoir défini un parcours, entouré par l'ellipse verte sur la figure 3.27, le champ électrique a été relevé sous Flux le long de ce segment et comparé aux calculs prévisionnels effectués sous Matlab. Les résultats sont indiqués sur la figure 3.28 et tracés pour différentes valeurs de perméabilité relatives. On remarque que la variation de la perméabilité relative du diélectrique a une influence sur la valeur du champ électrique

et que plus la valeur est élevée, plus le champ est intense dans l'espace destiné au traitement du gaz. Cette différence de champ maximal ne varie pas linéairement avec la perméabilité relative puisqu'une valeur de 3 000 entraîne un gain de 15% seulement par rapport à une perméabilité relative de 4.

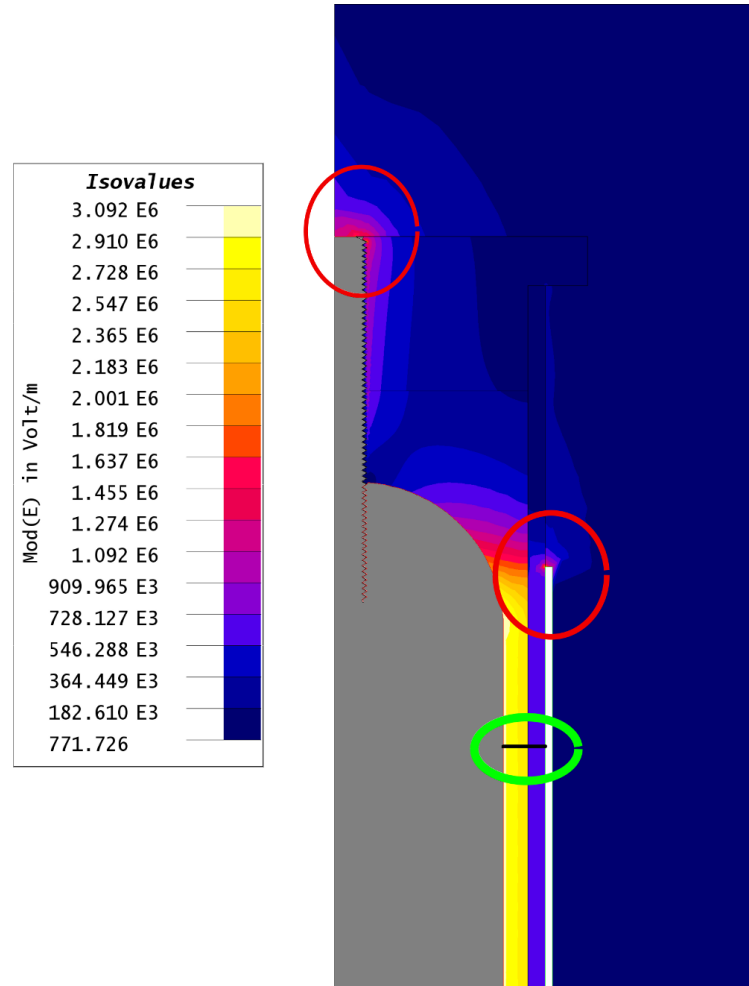


FIGURE 3.27 – Simulation axisymétrique d'un réacteur cylindre-cylindre sous Flux 2D

Pour les simulations cylindre-cylindre, le gaz dans l'espace inter-électrodes a jusqu'à présent été considéré comme un diélectrique parfait, de résistivité infinie et donc avec une densité de courant nulle. En réalité, le gaz a une résistivité non nulle, en particulier lorsque les décharges se propagent. Une résistivité du gaz a été fixée à $\rho_0 = 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot m$, comme dans le cas de la géométrie fil-cylindre précédente, ce qui n'entraîne pas de modification significative sur la distribution du champ électrique, mais fait apparaître une partie active dans le calcul des puissances.

. Un streamer a une très faible résistivité ($\rho < 1 \cdot 10^4 \Omega \cdot m$). Lorsque le streamer se propage jusqu'à la barrière diélectrique, toute la différence de potentiel décroît le long de la seule épaisseur du diélectrique, entraînant à la fois un fort champ électrique sur la barrière diélectrique et des phénomènes thermiques avec un risque de rupture du diélectrique.

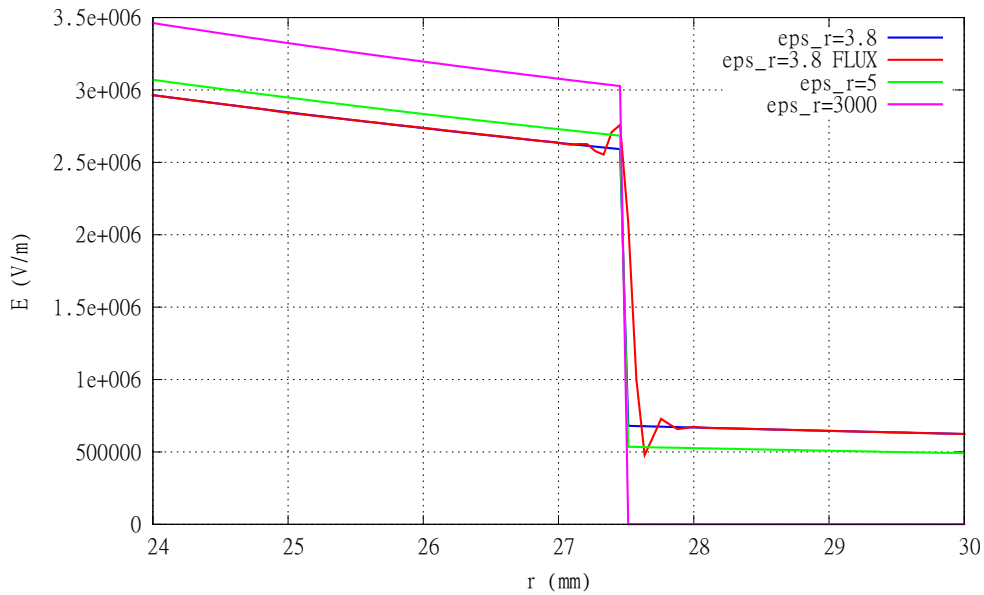


FIGURE 3.28 – Résultats de simulation en géométrie cylindre-cylindre pour différentes valeur de perméabilités relatives

3.4.2.3 Position du diélectrique

La figure 3.29 présente le profil de distribution du champ électrique pour les 3 cas considérés : diélectrique autour de l'électrode interne - diélectrique couvrant l'électrode externe - 2 diélectriques répartis sur chacune des électrodes. Les rayons et les épaisseurs de diélectrique sont communs aux 3 géométries à savoir :

Electrostatique $U = 15 \text{ kV}$
 Rayon électrode interne $R_{in} = 5 \text{ mm}$
 Rayon électrode externe $R_{ext} = 15 \text{ mm}$
 $e_r = 1.5 \text{ mm}$ distribuée en $2 * 0.75 \text{ mm}$ pour la 3^e géométrie
 $\epsilon = 4.6 * \epsilon_0$

Il apparaît que le champ maximal est plus important pour la géométrie disposant d'un diélectrique sur l'électrode externe. Mais c'est pour cette dernière géométrie que la section est aussi la plus petite. Avec l'écoulement d'un fluide, le gradient de pression sera plus important avec la décroissance de la section, ce qui, en terme de champ réduit, traduit une faible différence dans les régimes de décharge entre les 3 géométries en conditions réelles d'expériences.

La figure 3.30 présente la distribution du champ électrique de 2 autres réacteurs utilisés : la géométrie disque-cylindre simplifiée et assimilée à une géométrie cylindre-cylindre ; la géométrie obtenue à partir d'un tube de Liebig, également simplifiée. Les paramètres géométriques de ces 2 réacteurs sont respectivement :

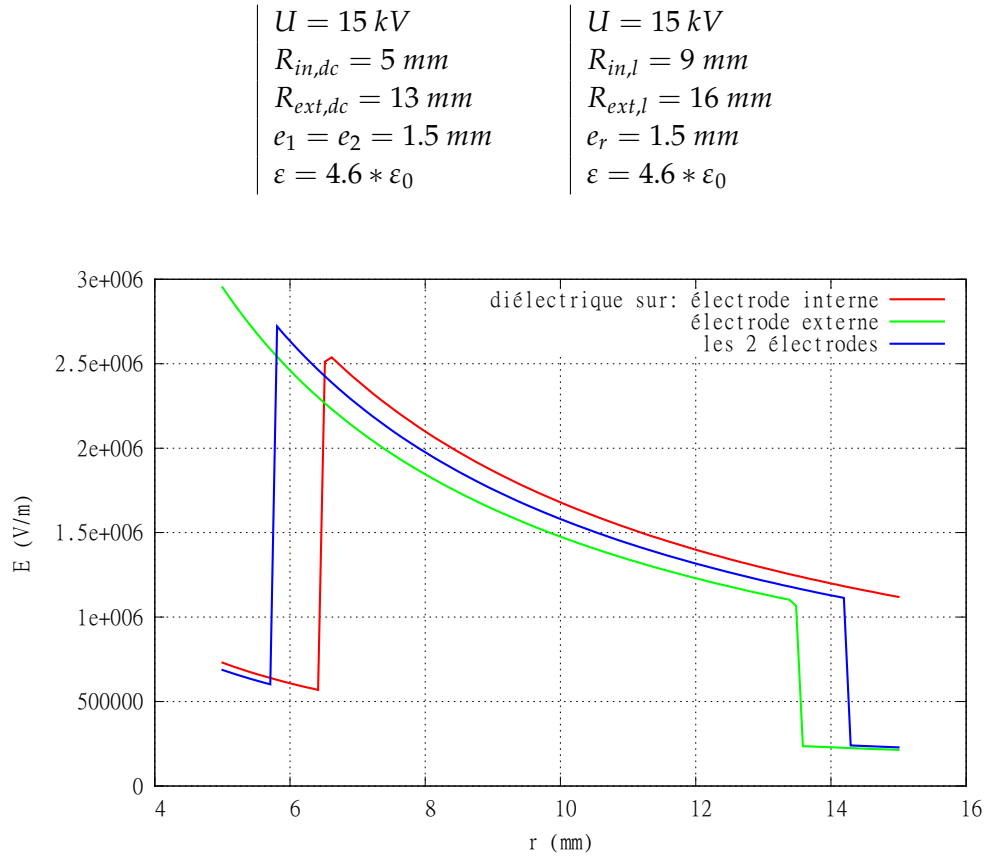


FIGURE 3.29 – Comparaison de la distribution du champ électrique en fonction de la position du diélectrique $U = 15 \text{ kV}$; $\varepsilon = 4.6 * \varepsilon_0$

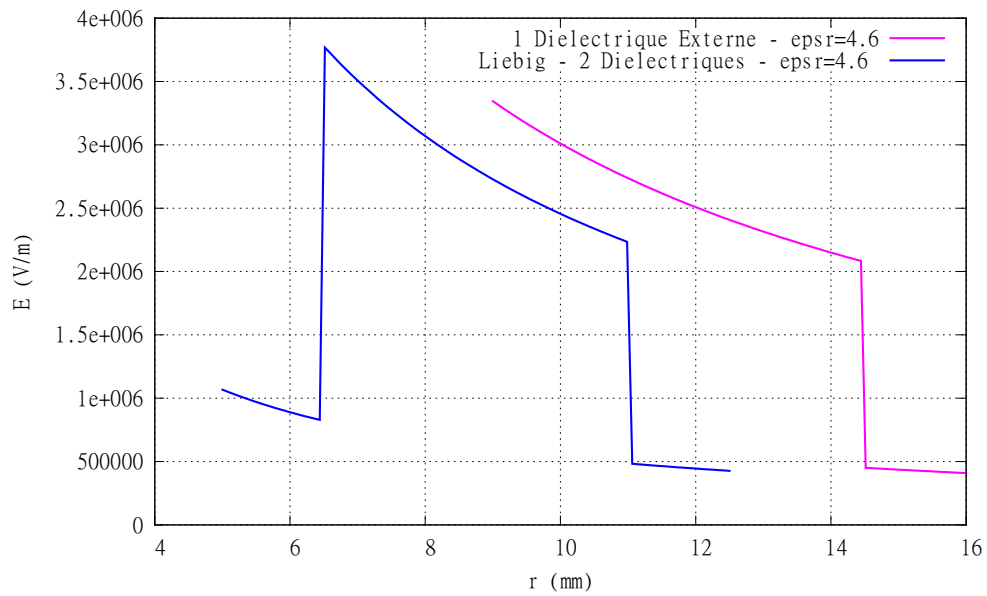


FIGURE 3.30 – Profil de distribution du champ électrique pour les 2 géométries disque-cylindre et tube de Liebig

3.5 Energies électroniques associées

L'étude bibliographique a montré que le plasma dépend majoritairement du rapport E/n , le champ réduit. Les calculs ont été réalisés pour un gaz à pression atmosphérique et à température ambiante (300 K). Ces 2 conditions ne satisfont pas complètement les conditions expérimentales [105]. L'écoulement d'un gaz suggère un gradient de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur. La densité et la composition du gaz ne sont pas forcément constantes.

Les fonctions de distribution des énergies électroniques (EEDF) peuvent être calculées et tracées à l'aide du logiciel Bolsig+. Lors d'une décharge, l'EEDF est un bon indicateur de l'état du plasma. A partir de l'estimation du champ électrique et de la densité électronique on peut évaluer la répartition énergétique et donner un sens aux réactions chimiques.

Les champs électriques que nous avons calculés précédemment pour les différents réacteurs réalisés (figures 3.22 à 3.30) indiquent des amplitudes maximales autour de $100 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ en géométrie fil-cylindre et autour de $30 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les autres géométries. En supposant le nombre de Loschmidt, $n_L = 2.69 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, comme densité de référence pour l'air :

$$\frac{E_c}{n_L} = \frac{30000}{2.69e+19} = 1.115e-15 = 111.5 \text{ Td} \quad (3.19)$$

$$\text{et } \frac{1e+5}{2.69e+19} = 3.717e-15 = 371.7 \text{ Td} \quad (3.20)$$

Avec :

$$\frac{E}{n} = 1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$$

. Le champ électrique est divergent pour la plupart des géométries. Pour les géométries disques-cylindre et tube de liebig, le champ maximal réel est beaucoup plus grand que celui indiqué dans les simulations dont les résultats sont tracés figure 3.30. Les électrodes ont été assimilées à des cylindres parfait alors qu'elles comportent de fortes divergences géométriques. En contrepartie, la pression et la température ayant été fixées constantes, la densité est fixée constante par relation directe. Or, lorsque la pression augmente dans le réacteur (à température constante), la densité équivalente du gaz augmente aussi et donc le champ réduit diminue.

La figure 3.31 montre les résultats obtenus avec Bolsig+ pour une EEDF en mélange 80 % N_2 , 10 % O_2 , 10% CO_2 , pour différentes valeurs de E/n à température constante $T = 300 \text{ K}$. L'échelle du champ réduit a été choisie pour correspondre à une variation du champ électrique E allant de $8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 Td) à $80 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ (300 Td) à pression atmosphérique (ou bien, ce qui est complètement équivalent, une variation de la pression allant de 0.37 bar à 3.72 bar à champ constant $E_c = 30 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La figure 3.31 indique clairement que pour les champs réduits faibles, il n'y a pas de convergence vers les états dissociatifs et ionisants. L'étude bibliographique a montré que

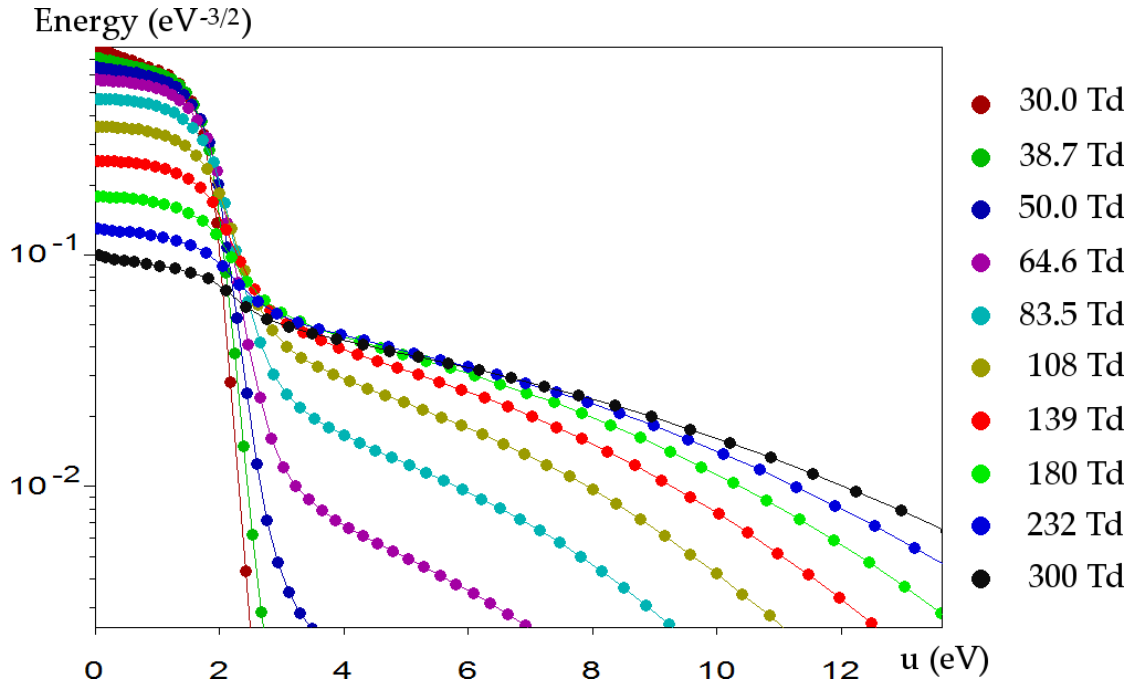


FIGURE 3.31 – Fonctions de distribution de l'énergie électronique pour plusieurs valeurs de champs réduits en Td pour un mélange 80 % N_2 , 10 % O_2 , 10% CO_2 avec un niveau d'ionisation défini nul

l'énergie de dissociation des molécules O_2 et H_2O était compris entre 5 eV et 5.5 eV. En revanche, la dissociation des molécules N_2 intervient à 9.7 eV, et les radicaux N produits sont aisément oxydés pour former des NOx supplémentaires.

Pour oxyder les NOx , il faut choisir une courbe qui propose un champ permettant d'obtenir une bonne population, avec des énergies supérieures à 5 eV, mais dont la population avec une énergie supérieure à 9 eV soit la plus réduite possible. Dans les faits, cette oxydation est significative pour un champ réduit d'environ 100 Td, soit une énergie électronique moyenne de 2.5 eV. Pour réduire les NOx , c'est à dire en l'absence de molécules oxydantes, l'énergie électronique doit être beaucoup plus élevée, autour de 180 Td pour être significative, soit une énergie électronique moyenne de 4.5 eV.

3.6 Mesure des paramètres électriques

Pour notre étude, majoritairement tournée vers la partie génie électrique du traitement des gaz d'échappement par plasmas froids, il est essentiel d'effectuer un relevé de la tension et du courant. La mesure de la différence de potentiel est reportée sur une échelle graduée en kV. Les variations inférieures à 100 V ne sont pas prises en compte dans nos mesures. A l'opposé, la mesure du courant concerne des amplitudes de l'ordre du mA et nous souhaitons avoir une grande précision dans la mesure du courant.

3.6.1 Mesure de tension

La mesure de la tension peut être réalisée au travers de différents systèmes :

- Mesure galvanométrique ; à l'aide d'un microampèremètre le courant est mesuré dans une branche placée en parallèle et contenant une grande résistance de valeur connue. Ce système est utilisé pour la mesure de la tension continue sur la source 200 kV positive.
- Diviseur résistif ; composé d'une grande résistance (R_1) et d'une petite résistance (R_2) associées en série. La tension est relevée à l'aide d'un voltmètre aux bornes de la plus petite résistance. La valeur mesurée est ensuite multipliée par le rapport R_1/R_2 , pour obtenir la valeur de la tension globale.
- Diviseur capacitif ; composé de plusieurs capacités en série, avec une capacité équivalente C_1 ayant une grande tenue en tension, et une capacité C_2 de plus grande valeur ($C_2 \gg C_1$) mais dimensionnée pour la basse tension. La tension mesurée aux bornes de C_2 et donne la tension globale après multiplication par le rapport C_2/C_1 .

Pour des raisons de simplicité et d'encombrement, nous avons majoritairement utilisé des diviseurs résistifs pour le relevé de la tension. L'une des sondes est la très classique *Tektronix 6015A* (20 kV – 75 MHz) avec un rapport de division 1000 : 1 et une impédance de 100 M Ω . L'autre sonde utilisée lorsque la tension dépasse 20 kV, est une sonde haute tension *North Star VD200* (200 kV – 16 MHz) avec un rapport de division 10000 : 1 et une impédance de 2800 M Ω . L'impédance doit être la plus élevée possible afin d'apparaître dans le circuit équivalent comme un circuit ouvert et éviter que l'énergie fournie par la source ne se dissipe sous la forme de chaleur dans la sonde.

3.6.2 Capteurs de courant

Deux technologies permettent de mesurer les courants générés par les décharges non-thermiques : les capteurs inductifs et les capteurs résistifs. La mesure du courant dans le domaine de la haute tension est une expérience particulièrement sensible. Les couplages de mode commun sont spécialement redoutés car souvent responsables de la mise hors service des oscilloscopes sans avoir pu observer la décharge. Les couplages de mode différentiel sont plus faciles à éviter, mais interviennent beaucoup plus fréquemment et ne donnent pas le droit à l'erreur.

Les capteurs inductifs ont l'avantage indéniable d'être utilisables sur toutes les géométries, même lorsque le risque de claquage est grand puisqu'il n'y a pas de connexion physique entre les circuits de mesure et la haute tension. Parmi les capteurs inductifs on trouve les transformateurs de courant, les capteurs à effet Hall et les bobines de Rogowski. Nous disposons pour les mesures, d'un transformateur de courant *Stangenes 0.5* avec un rapport de transformation de 0.1 V / A. Nous avons fabriqué une bobine de Rogowski pour la mesure du courant, avec le calcul (3.21) comme référence [181, 182]. Un circuit intégrateur est indispensable en sortie du capteur Rogowski, afin d'évaluer la véritable valeur du courant.

$$e_{fem} = -\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\mu_0 \cdot N_s \cdot H}{2\pi} \cdot \ln\left(\frac{l}{d}\right) \cdot \frac{di}{dt} \quad (3.21)$$

Avec	e_{fem}	La force électromotrice
	Φ	Le flux
	μ_0	La perméabilité relative de l'air
	N_s	Le nombre de spires
	H	La hauteur de la bobine
	l	La largeur de la bobine (sens transversal)
	d	La distance au conducteur

Les capteurs résistifs sont composés d'une résistance de valeur connue. La mesure de la différence de potentiel aux bornes de ce dipôle permet de connaître la valeur du courant dans le circuit équivalent en série. La mesure via un capteur résistif demeure la solution la plus économique, mais surtout la plus simple. De plus, la sensibilité des capteurs résistifs est beaucoup plus grande que celle des capteurs inductifs (les capteurs inductifs ayant une très grande sensibilité ont un rapport signal/bruit très mauvais). En contrepartie, les capteurs résistifs n'octroient pas de possibilité de claquage au niveau du réacteur, l'oscilloscope pour la visualisation des données étant connecté directement aux bornes de la résistance.

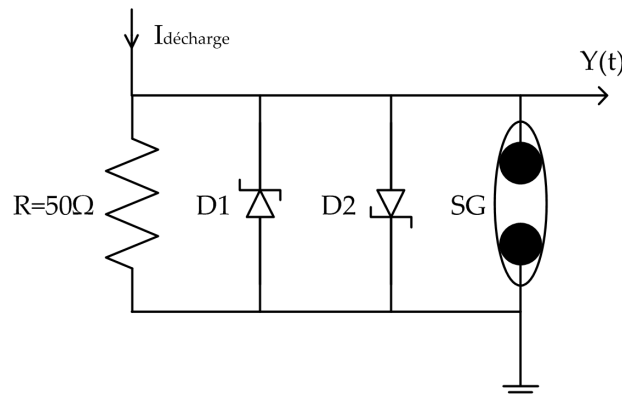


FIGURE 3.32 – Schéma électrique équivalent d'une sonde de courant résistive 50 Ω

Nous avons réalisé un petit montage dont le schéma équivalent est présenté figure 3.32. Pour protéger des éventuelles surtensions, l'impédance de mesure est montée en parallèle de 2 diodes transil à faible temps de commutation et d'un éclateur à gaz ($U_{max} = 80 \text{ V}$, protection supplémentaire en cas de claquage des diodes). Ce dispositif protège (a priori) l'oscilloscope des surtensions aux bornes de la résistance de mesure, mais ne protège bien sûr pas des éventuels courants de mode commun et d'un claquage véritable dont les temps de montée sont trop courts pour atténuer le mode différentiel. La mesure du courant reste donc une expérience sensible, à réaliser avec la plus grande précaution.

3.6.3 Oscilloscopes

Deux oscilloscopes et un multimètre numérique ont été utilisés pour le relevé des mesures. Le premier oscilloscope est un Tektronik *TDS210* - 60 MHz - 1 GSa/s. Le deuxième oscilloscope est un HP Agilent *54845A* - 1.5 GHz - 8 GSa/s. Le multimètre numérique est un National Instrument *PXI-4071* - mesure de courant (DC) de 1 pA à 3 A - tension (DC) de 10 nV à 1000 V - mais seulement 1.8 MSa/s.

3.7 Mesure des NO_x

Plusieurs technologies ont été comparées avant de choisir l'analyse des NO_x par chimiluminescence. Les spectroscopies infrarouge ou de masse permettent d'effectuer une mesure précise et souvent multigaz. Cependant, l'analyse spectroscopique est lourde et couteuse (équipement). Par ailleurs, l'analyse en continu d'un gaz par les méthodes de spectroscopie est en général mal adaptée aux cellules classiques, dont la mesure comporte 3 étapes : remplissage de la cellule - analyse - purge et remise à zéro.

Une autre technologie explorée est l'analyse par capteurs électrochimiques [183]. Ces derniers sont robustes ; ils permettent une analyse en continu, même sur un gaz chaud, et sont très bon marché. Cependant, pour diminuer le temps de réponse, la méthode d'analyse s'effectue sur l'estimation de la dérivée de la réponse du capteur. Le capteur électrochimique est un très bon capteur pour les régimes stationnaires, mais en dynamique c'est un capteur lent et peu précis.

Notre choix s'est donc porté sur l'analyse par chimiluminescence, qui en outre est le système de référence pour la validation des mesures de NO_x dans les gaz d'échappement selon les normes européennes. La détection se base sur le principe de la réaction du NO en présence d'un excès d'ozone (O₃), pour produire du NO₂ dont 10 à 20 % sous la forme excitée NO₂*. L'émission de photons qui succède à la désexcitation de ces espèces rayonne dans le proche infrarouge. En associant cette réaction à une cellule photosensible, il est possible de quantifier le NO présent dans un échantillon. Pour un mélange contenant d'autres formes de NO_x, l'échantillon est d'abord chauffé à haute température (600 °C) pour réduire l'ensemble des oxydes d'azote en NO. Ce nouvel échantillon est soumis à de l'ozone en excès comme expliqué précédemment, pour quantifier la teneur totale en NO_x. L'appareillage classique est très sensible, capable de mesurer des teneurs inférieures au ppm jusqu'à 3 000 ppm environ.

L'appareil que nous avons acquis pour notre banc d'expérience est un modèle Eco-physics *CLD 82s* de sensibilité minimale 250 ppb (particules par milliard), maximale 5000 ppm (particules par million) et de temps de réponse inférieur à la seconde. Il est important de disposer d'un système de refroidissement des gaz en amont de l'analyseur. En fait, le *CLD 82s* est capable d'effectuer une analyse des NO_x sur un échantillon contenant de l'eau, mais seulement en phase gazeuse. Or la cellule de l'analyseur n'est pas chauffée, donc il y a un grand risque de condensation. De manière générale, que ce

soit par chimiluminescence ou par spectroscopie, les analyseurs de gaz supportent mal la condensation d'eau, qui perturbe la mesure et entraîne un vieillissement prématuré de la cellule d'analyse.

Un système d'échantillonnage est nécessaire pour condenser l'eau contenue dans le gaz et filtrer les particules en amont de l'analyseur *CLD*. L'eau de l'échantillon est éliminé par un système à effet Pelletier. L'échantillonneur de gaz effectue un prélèvement en continue sur le gaz d'échappement et maintient en entrée de l'analyseur une pression constante $p = 1 \text{ bar}$. L'analyse du gaz n'est pas immédiate, on observe un décalage de l'ordre de 10 s entre la modification de la concentration en NO_x dans le réacteur et la réponse de l'analyseur. Ce décalage dans le temps entre la variation et la réponse n'affecte pas la qualité de la mesure.

3.8 Génération des gaz simulés et des gaz réels

3.8.1 Gaz de simulation

Les gaz de simulation sont obtenus à partir de deux bouteilles de type *L50* (Air Liquide - 10 m^3). L'une contient un mélange N_2/NO avec $[\text{NO}]_0 = 225 \text{ ppm}$, l'autre contient du N_2 . Nous disposons également d'un compresseur d'air offrant des débits de gaz allant de 1 à 100 l.min^{-1} . Un système de vannes permet de gérer la constitution du gaz introduit dans le réacteur.

. Les réacteurs subissent une série de test à pression atmosphérique et sans débit de gaz dans un premier temps. Les tests sont menés d'abord en tension continue et en tension alternative, connectiques gaz ouvertes. Une fois ces premières expériences menées et les réacteurs validés, les réacteurs sont reliés au circuit d'alimentation en gaz.

Les débits de gaz sont évalués à l'aide d'un débitmètre à colonne pour les faibles débits ($\leq 10 \text{ l.min}^{-1}$), et à l'aide d'un compteur à gaz traditionnel pour les débits plus importants. Le gaz généré par les bouteilles ou le compresseur. Il n'est pas chauffé et reste à température ambiante jusqu'à son entrée dans le réacteur.

3.8.2 Gaz réels

Les gaz réels sont générés à partir d'un banc moteur *Langlois VL11* présenté sur la figure 3.33. Le moteur est à essence, composé d'un seul cylindre avec un fonctionnement en 4 temps et un volume d'admission de 50 cm^3 . Le banc est associé à un frein à poudre, un capteur de couple et un capteur de vitesse de rotation. Le produit couple-vitesse donne la puissance associée au fonctionnement. La gestion du moteur est entièrement instrumenté électroniquement au travers d'un boîtier *SODEMO EV-11* (calculateur).

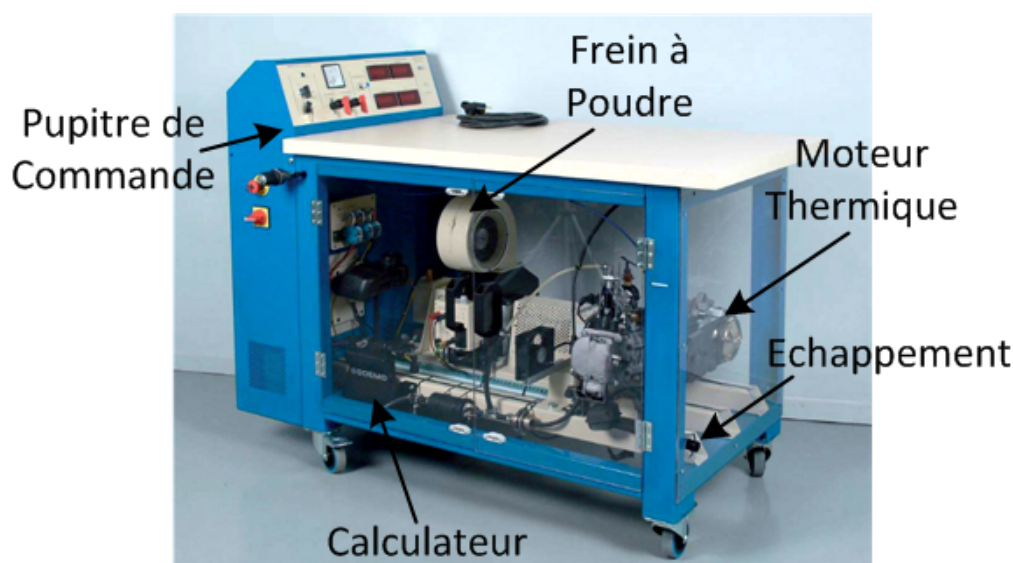


FIGURE 3.33 – Banc Moteur Langlois VL11 monocylindre - 4 temps - 50 cm³

Le choix d'un banc moteur est justifié par le souhait de créer une application qui s'approche le plus possible des conditions réelles de fonctionnement. Les gaz de simulation ne permettent pas de créer les phases transitoires que l'on peut observer sur un système réel. D'autre part, l'étude bibliographique a montré que ce sont dans ces phases transitoires, ainsi qu'à forte charge ou au démarrage du moteur, que la génération de NO_x est la plus importante. Le moteur choisi est concerné par la norme Euro 3 pour les véhicules 2 roues - 4 temps. Les émissions en NO_x après catalyse ne doivent pas excéder 150 mg/km et les véhicules à essence soumis à la norme Euro5 ont une limite d'émission en NO_x fixée à 180 mg/km. Bien sûr, les conditions ne sont pas pleinement équivalentes à la composition d'un gaz d'échappement diesel à injection directe qui aurait une combustion en mélange pauvre (excès d'oxygène). Un tel moteur diesel aurait un encombrement beaucoup plus important et ne serait probablement pas montable sur un banc expérimental tel que celui que nous avons réalisé. De plus, les moteurs diesel génèrent des particules et des suies qui auraient nécessité l'introduction de filtres supplémentaires pour permettre l'analyse des gaz par le CLD 82s.

Au cours de la mise en place du système expérimental, nous avons rencontré plusieurs difficultés avec le fonctionnement du moteur, notamment au niveau de la sonde lambda qui affiche une valeur fixe de richesse (valeur par défaut), quelque soit le volume d'essence injecté en entrée. Ceci constitue un problème non négligeable lorsque le calculateur effectue un asservissement de l'injection en fonction de la réponse de la sonde lambda. D'autre part, nous avons été confrontés à un problème d'huile dans l'échappement du moteur, dont nous n'avons pas identifié l'origine. Pour régler ces problèmes, le fournisseur a effectué un échange standard du bloc moteur. Le capteur de vitesse de rotation a également connu des dysfonctionnements et a dû être changé. Enfin, il reste certaines phases de fonctionnement du moteur que nous n'avons pas exploitées, à cause des difficultés que nous avons à modifier le régime du moteur (une faible variation de l'ouverture du papillon génère une vitesse de rotation de $\Omega = 6000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pour une

ouverture de 12 % du papillon). A de maintes reprises, l'application progressive d'une charge à l'aide du frein à poudre a fait sauter la chaîne de couplage entre l'arbre moteur et l'arbre du frein. Nous avons utilisé du frein filet pour éviter que le pignon ne se desserre sous l'influence du couple exercé par la rotation des différents axes. Cependant, puisque la vitesse de rotation croît très vite, des forces importantes agissent sur cette chaîne, qui se déforme complètement. La forme que prend la chaîne et la vitesse de rotation trop élevée nécessitent de revoir en détails le fonctionnement du moteur.

L'analyse a par ailleurs montré que les NO_x produits par le moteur en charge chutent lorsque le moteur accélère (ce qui ne semble pas convenir aux principes évoqués par le mécanisme de formation des NO_x). Au ralenti, la concentration en NO_x est de 140 ppm tandis qu'en charge cette concentration chute à 60 ppm.

Pour relier l'échappement du moteur aux différents réacteurs, un réseau de vannes et de tuyaux type Swagelock 1/2" a été élaboré. Nous avons soudé un tube en inox sur le pot d'échappement du moteur, avec un angle à 90° pour que la sortie de l'échappement soit verticale et pointe vers le système d'extraction des gaz. Ceci constitue probablement une erreur car de la condensation d'eau empêche une bonne évacuation des gaz d'échappement. Cette partie est donc à modifier pour les expériences futures.

3.9 Equipement salle et sécurité

Une salle dédiée au banc expérimental a entièrement été équipée. Les différents éléments qui constituent la chaîne expérimentale sont :

- Les sources polluantes : mélanges en bouteilles ; moteur thermique
- Les réacteurs : fil-cylindre sans ou avec un diélectrique ou avec deux diélectriques ; cylindre-cylindre ; disque-cylindre ; multipointe-plan. . .
- Les sources de tension : continue ; impulsionnelle ; alternative
- Les outils d'analyse des paramètres électriques : capteurs de tension et de courant ; oscilloscopes ; multimètre numérique
- Le système de d'échantillonnage et d'élimination de l'eau
- L'analyseur de NO et NO_x
- Le système d'extraction des gaz
- Le système de sécurité et de protection différentiel. Tresse courante tout autour de la pièce pour distribuer la terre à tous les éléments
- Le PC de contrôle et de traitement

Lors de la constitution de la salle d'expérimentation sur le traitement des NO_x par plasmas froids, il a d'abord fallu s'assurer de la sécurité, à la fois à cause des gaz nocifs, mais aussi à cause de la présence de la haute tension. L'appareillage de mesure a été placé dans une baie spécifique à cet effet. Deux plans de masse ont été réalisés pour accueillir d'une part les sources de tension et d'autre part les réacteurs. Les gaz sont évacués par un système d'extraction volontairement surdimensionné (près de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Les murs de la pièce ont été dépouillés de tout câblage électrique et recouverts de panneaux

en PVC lorsqu'ils présentaient des parties métalliques (montants). Un système d'arrêt d'urgence a été placé à l'entrée de la pièce, proche de l'utilisateur, et un autre sur le moteur thermique.

3.10 Conclusion

Un système expérimental a été construit pour tester les performances du traitement des NO_x par plasmas non-thermiques. Les principaux équipements sont ceux du génie électrique (sources de tension, réacteurs (ou cellules) à 2 électrodes, sondes de courant et de tension, oscilloscopes, etc.) auxquels nous avons adjoint les sources polluantes et les outils d'analyse du gaz.

Les réacteurs ont été dimensionnés pour répondre à des exigences de niveau de tension, de volume de traitement et des requis d'énergies électroniques. Les outils de simulations numériques ont permis d'optimiser les réacteurs et d'anticiper la plupart des faiblesses géométriques.

Les sources impulsionnelles réalisées permettent de générer des impulsions de tension, mais ne sont pas adaptées à l'impédance équivalente que représentent les réacteurs comportant une barrière diélectrique. Un retour à zéro de la tension est nécessaire. En revanche, les réacteurs proposent des phases de fonctionnement avec des luminosités intéressantes lorsqu'ils sont alimentés en tension alternative.

When the only tool you have is a hammer, everything begins to look like a nail.

Anonymous

4

Applications et résultats

▷ *Ce chapitre présentera d'abord différents résultats d'expériences de mesures électriques, pour chacune des géométries.*

Puis les performances des réacteurs sur le traitement des NOx seront évalués.

Une synthèse permettra de rassembler l'ensemble des observations et des conclusions. ◁

Plan du chapitre

4.1	Introduction	115
4.2	Géométrie fil-cylindre sans diélectrique	115
4.2.1	Source de tension continue	115
4.2.2	Source de tension impulsionnelle	116
4.2.3	Source de tension alternative	116
4.3	Géométrie fil-cylindre avec diélectrique	119
4.3.1	Source alternative 50 Hz	119
4.3.2	Source G2000	120
4.4	Géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique	123
4.4.1	Source alternative 50 Hz	123
4.4.2	Source G2000	127
4.5	Performances sur la réduction des NO_x	128
4.5.1	Géométrie Cylindre-Cylindre avec barrière diélectrique	128
4.5.2	Géométrie disque-cylindre avec deux barrières diélectriques	129
4.5.3	Géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique	131
4.6	Performances sur l'oxydation des NO_x	134
4.7	Synthèse	136
4.8	Conclusion	140

4.1 Introduction

L'application visée concerne le traitement des gaz d'échappement par plasmas froids. Les plasmas froids sont utilisés dans diverses applications mais n'ont pas encore pris place dans les transports. Pourtant, ils seraient particulièrement avantageux pour traiter les phases transitoires de fonctionnement du moteur, qui ne sont pas couvertes par les systèmes catalytiques.

L'apparition des moteurs à combustion en mélange pauvre (excès d'oxygène) accroît l'intérêt de cette nouvelle technique. Ces moteurs produisent beaucoup moins de CO que leurs homologues à mélange stœchiométrique, mais produisent beaucoup plus de particules et de monoxyde d'azote. Les oxydes d'azote à la sortie de l'échappement d'un véhicule sont plus nombreux dans les phases transitoires de fonctionnement, à savoir le démarrage, les accélérations et les très fortes charges.

Donc l'idée de traiter les gaz d'échappement par plasma froid vient se positionner pour améliorer l'efficacité des systèmes catalytiques. Le plasma permet d'oxyder ou de réduire les polluants (en fonction des espèces présentes dans le gaz). En présence d'O₂ et d'H₂O, les espèces sont oxydées dès que l'énergie des électrons dépasse 5 eV. En l'absence d'O₂, des radicaux N sont générés dès que l'énergie électronique dépasse 9 eV.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus avec les différentes sources de tension et les différents réacteurs que nous avons réalisés.

4.2 Géométrie fil-cylindre sans diélectrique

4.2.1 Source de tension continue

Nous avons déjà montré que la décharge couronne nécessite l'introduction d'une large impédance en série avec le réacteur pour retarder le passage en régime d'arc de la décharge. La génération d'un plasma froid par une source continue est donc réalisable, mais, pour les géométries de réacteurs que nous avons fabriqués, la tension d'alimentation de la source continue doit être très élevée par rapport aux conditions préalables imposées par le cahier des charges. Le calcul de champ électrostatique indique que pour une géométrie fil-cylindre sans diélectrique, avec des électrodes de rayons interne et externe respectifs $R_{in} = 0.35 \text{ mm}$, $R_{ext} = 15 \text{ mm}$, et avec une longueur d'électrode active $L = 300 \text{ mm}$, soit une capacité équivalente de 4.44 pF , le seuil d'initiation de la décharge couronne est de $8.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$, soit une tension d'initiation équivalente de 11 kV aux bornes du réacteur. Afin de limiter la densité de courant dans les conducteurs, dont la non-uniformité fait apparaître des points chauds favorisant des départs d'arcs, l'impédance doit être relativement importante. Poursuivant l'exemple avec ce même réacteur fil-cylindre, il a été relevé que la résistance doit être supérieure à $1 \text{ M}\Omega$ pour convenablement stabiliser la décharge. Or, un courant de régime couronne de 10 mA , circulant dans une résistance de $1 \text{ M}\Omega$ (impédance minimale à introduire), entraîne une chute de tension d'environ 10 kV (sachant qu'une résistance haute tension n'est

jamais pleinement linéaire sur toute la gamme de fréquence. Pour obtenir une décharge couronne, il sera donc nécessaire d'appliquer, dans ces conditions, une amplitude d'au moins 21 kV en sortie de la source de tension continue.

Après avoir ajouté une grande résistance en série dans le circuit, des décharges non-thermiques, de luminosité relativement faible, sont obtenues dans l'ensemble du volume inter-électrodes, mais l'amplitude de tension à la sortie du générateur de tension est alors bien supérieure à 20 kV. Or, nous avons fixé pour le développement de notre application une limite de tension à 20 kV. De nouveaux réacteurs seraient à réaliser avec des distances inter-électrodes beaucoup plus faibles que celles expérimentées pour correspondre aux niveaux de tension requis. Les essais préliminaires effectués en géométrie multipointes-plan ont montré des luminosités de décharges intéressantes (montage de micro-pointes sur des filtres métalliques), dont l'étude doit être poursuivie.

4.2.2 Source de tension impulsionnelle

Dans les configurations testées, les conclusions sur l'utilisation d'une source de tension impulsionnelle type RSG sont les mêmes que pour la source de tension continue : il est indispensable d'introduire une grande résistance en série avec le réacteur. La largeur des impulsions (FWHM, Full Width at Half Maximum) obtenues par nos systèmes impulsionnels est trop grande. La figure 3.11, présentée en section 3.2.2.2, montre la luminosité obtenue pour la géométrie fil-cylindre sans diélectrique avec $R_{in} = 0.35 \text{ mm}$, $R_{ext} = 15 \text{ mm}$ et $L = 200 \text{ mm}$.

4.2.3 Source de tension alternative

Des expériences ont été menées sur une géométrie fil-cylindre sans diélectrique, avec une source de tension alternative 50 Hz (géométrie semblable à celle testée en section 4.2.1, $R_{in} = 0.35 \text{ mm}$, $R_{ext} = 15 \text{ mm}$, $L = 200 \text{ mm}$, $C_{eq} = 2.96 \text{ pF}$). Des relevés de tension et de courant obtenus pour des décharges non-thermiques sont présentés sur les figures 4.1(a) à 4.1(f). La tension et le courant sont relevés à l'aide d'une sonde résistive $R = 50 \Omega$. On observe des différences significatives dans l'évolution du courant en fonction de l'amplitude de tension.

- (a) Lorsque la tension est faible, figure 4.1(a), le courant est purement capacitif, de faible amplitude et fait apparaître un *offset* positif.
- (b) Lorsque la tension efficace augmente à 6.5 kV, le courant est toujours capacitif, de faible amplitude, mais des pics de courant très rapides apparaissent.
- (c) Lorsque la tension atteint $U_{eff} = 7.5 \text{ kV}$, l'amplitude maximale est de 10.6 kV et une composante résistive du courant commence à apparaître, de même ordre de grandeur que le courant capacitif.
- (d) Lorsque la tension atteint $U_{eff} = 8.5 \text{ kV}$, figure 4.1(d), une partie du courant est en phase avec la tension. La décharge couronne est visible à l'intérieur du réacteur. Les

pics de courant sont beaucoup plus nombreux sur les alternances négatives que sur les alternances positives.

- (e) Lorsque l'amplitude de tension atteint $U_{eff} = 10 \text{ kV}$, la part du courant en phase avec la tension occupe la moitié de la période du signal et le courant capacitif est négligeable devant l'amplitude de la partie résistive. Le nombre de pics de courant augmente sensiblement et ils sont particulièrement visibles sur l'alternance négative.
- (f) La figure 4.1(f) montre que le courant est majoritairement résistif et laisse deviner une légère chute de tension sur l'alternance négative, due à la présence des nombreuses impulsions successives de courant, d'amplitudes toujours croissantes. Lorsque la tension efficace est de 11.5 kV , une franche luminescence peut être observée (dans l'air à pression atmosphérique et température ambiante).

. L'échantillonnage de l'oscilloscope (TDS210) est un peu faible pour cette mesure, étant donné la rapidité des impulsions de courant relevées. La mesure du courant en l'absence de diélectrique est une expérience sensible et nous n'avons pas risqué les voies d'entrée d'un oscilloscope numérique à hautes performances. On a remarqué que les pics sont beaucoup plus nombreux sur les alternances négatives que sur les alternances positives. En fait, la tension seuil d'apparition de la décharge couronne négative est inférieure à la tension d'apparition de la décharge couronne positive. Les pics négatifs sont plus nombreux et plus rapides, tandis que les pics positifs se condensent pour former une impulsion plus large. Cette différence entre les 2 polarités apparaît également dans la forme des décharges.

Cette expérience met en évidence le caractère résistif de la décharge. En l'absence de barrière diélectrique, lorsque la luminosité de la décharge couronne apparaît, la conductivité de l'air augmente et le courant capacitif devient négligeable devant la composante en phase avec la tension. Par conséquent, la puissance consommée par un tel réacteur sera majoritairement active. La valeur moyenne de la puissance pour le cas de la figure 4.1(f) est de l'ordre de 10 W .

Le cas de la source alternative moyenne fréquence n'est pas traité ici. La tension seuil d'initiation de la décharge couronne est de 11 kV pour la géométrie fil-cylindre testée. Le G2000 délivre une amplitude maximale de 10 kV , ce qui semble insuffisant au premier abord. La fréquence élevée des oscillations du champ électrique permet néanmoins de générer des décharges non-thermiques. Les décharges ainsi générées sont assez similaires à celles obtenues en présence d'une barrière diélectrique. L'essai du générateur G2000 sur une géométrie sans barrière diélectrique impose l'utilisation d'une résistance en série avec le réacteur, afin de limiter les éventuelles densités de courant qui pourraient endommager les conducteurs, et d'éviter le passage en régime d'arc qui court-circuiterait la source de tension. Comme indiqué précédemment, l'introduction d'une résistance en série (en considérant sa valeur linéaire sur toute la gamme de fréquence) se traduit par une chute de tension qui ne permet plus d'atteindre le seuil de génération des décharges non-thermiques.

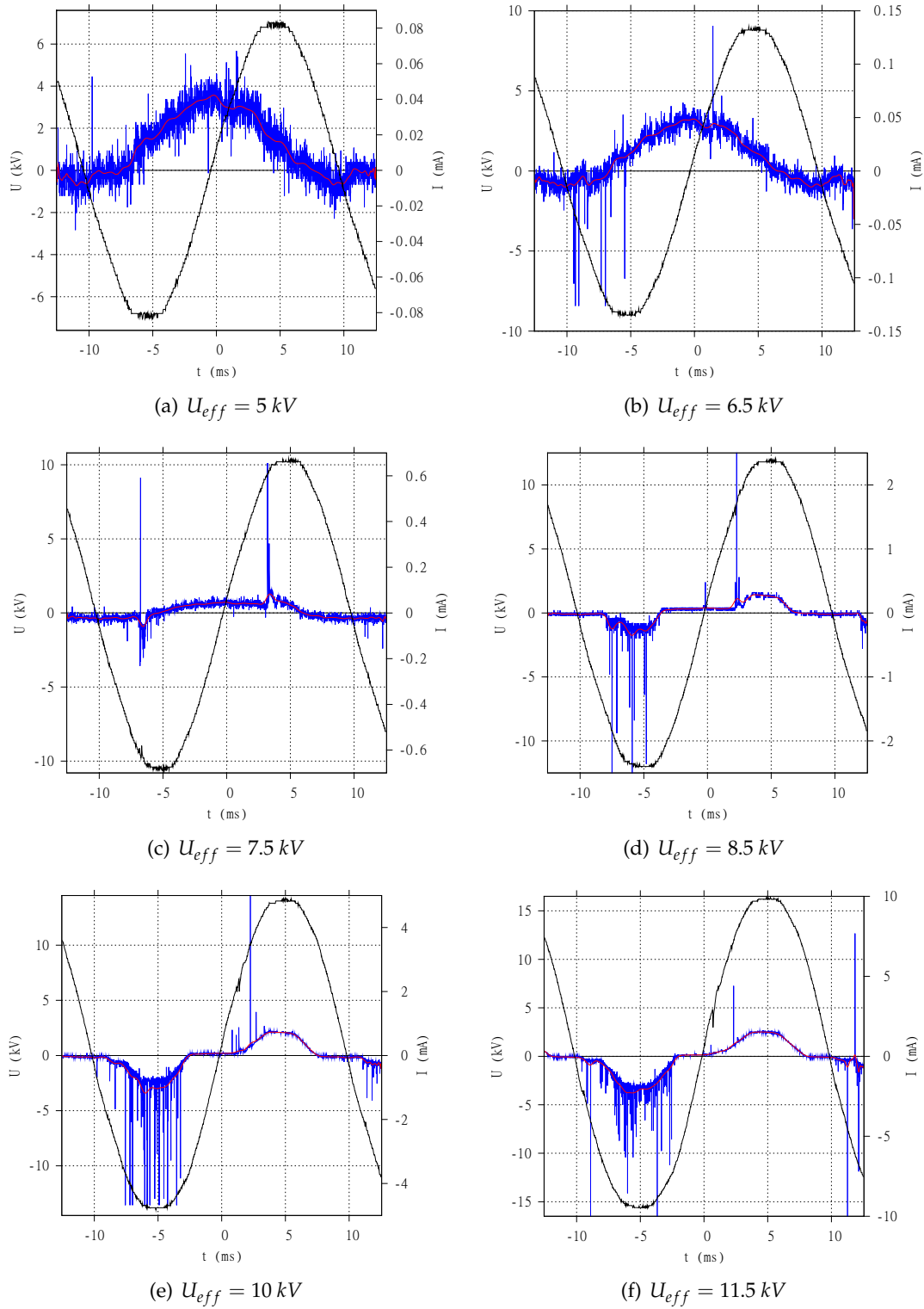


FIGURE 4.1 – Caractéristiques courant-tension des décharges couronnes en géométrie fil-cylindre sans diélectrique pour différentes amplitudes de tension alternative 50 Hz ; en noir la tension ; en bleu le courant mesuré ; en rouge une interpolation du courant calculée à partir d'un polynôme de Bézier

4.3 Géométrie fil-cylindre avec diélectrique

Nous avons utilisé les sources de tension alternative pour les géométries comprenant au moins 1 diélectrique. Les sources de tension continue et impulsionnelle n'ont pas été utilisées pour ces configurations. Sans inversion de la polarisation, la présence du diélectrique piège les charges d'espace, entraîne l'annulation du champ électrique et empêche la génération de décharges. Les essais menés avec les systèmes impulsionnels, décrits en section 3.2.2, ont montré qu'une décharge non-thermique ne pouvait pas apparaître dans l'espace inter-électrodes sans un retour à zéro de la tension. Un système impulsionnel à 2 étages, ou Push-Pull est donc indispensable à la génération d'un plasma froid pour le traitement des gaz.

4.3.1 Source alternative 50 Hz

Les figures 4.2(a) à 4.2(f) présentent les mesures de tension et de courant pour différentes amplitudes de tension alternative 50 Hz, appliquées à un réacteur fil-cylindre comportant un diélectrique, avec et sans débit d'air. La géométrie est de type fil-cylindre, coaxiale, avec les rayons respectifs des électrodes interne et externe $R_{in} = 0.35 \text{ mm}$, $R_{ext} = 15 \text{ mm}$ et une longueur $L = 200 \text{ mm}$. Le diélectrique, en PTFE, comporte 2 parties : l'une d'épaisseur $e_1 = 2.5 \text{ mm}$ sur une longueur $L_1 = 60 \text{ mm}$; l'autre d'épaisseur $e_2 = 10 \text{ mm}$ sur une longueur $L_2 = 140 \text{ mm}$. La géométrie laisse donc apparaître en son centre, un gap de diamètre $\varnothing = 10 \text{ mm}$. La capacité équivalente calculée pour cette géométrie est $C_{eq} = 3.36 \text{ pF}$. Les résultats de mesures présentés sur les figures 4.2(b), 4.2(d) et 4.2(f), sont obtenus en statique (débit du gaz nul), tandis que les figures 4.2(a), 4.2(c) et 4.2(e) présentent des résultats pour lesquels le débit d'air est de $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Les courbes de la figure 4.2 peuvent être comparées aux courbes présentées figure 4.1.

Nous avons pu relever au cours de cette expérience plusieurs phases dans le développement de la décharge, à l'image des phases relevées précédemment pour la géométrie fil-cylindre sans diélectrique alimentée par une source de tension identique. La grande différence réside dans l'amplitude des courants et le maintien du déphasage du courant par rapport à la tension.

- Sur les figures 4.2(a) et 4.2(b) le courant est en avance sur la tension, en quadrature de phase. Le courant a une amplitude faible (courant de polarisation), il est fortement bruité et comporte des pics éparses. Aucune décharge n'est visible à l'intérieur du réacteur pour $U_{eff} = 5 \text{ kV}$.
- Lorsque la tension atteint $U_{eff} = 7 \text{ kV}$, le seuil d'apparition de la décharge couronne est atteint ($8.2 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$) et de nombreux pics de courant apparaissent. Comme indiqué précédemment sur la figure 4.1, l'apparition de ces courants est caractéristique de l'apparition de décharges lumineuses de très faible intensité à l'intérieur du réacteur.
- Les courbes 4.2(c) et 4.2(d) obtenues pour une même valeur de tension, indiquent des différences d'amplitudes de courant introduites par le débit du gaz. De plus, le nombre de pics est beaucoup plus important dans le cas où le gaz circule dans le réacteur. La puissance fournie par la source est plus importante et nous supposons

que la circulation du gaz entraîne un mélange des espèces chargées générées par le champ électrique.

- Lorsque la tension croît jusqu'à $U_{eff} = 14 \text{ kV}$, l'amplitude des pics de courant augmente et dépasse parfois les 40 mA . Les pics mesurés sur les alternances négatives sont plus nombreux que sur les alternances positives. Les 2 trains impulsionsnels démarrent avec le changement de polarité de la tension (polarisation du diélectrique).

Pour effectuer les mesures de la figure 4.2, nous avons utilisé un oscilloscope beaucoup plus performant (*HP 54845A*, section 3.6.3) que pour les mesures de la figure 4.1. La grande précision de l'échantillonnage permet de détecter des impulsions de courant sur une gamme de fréquence beaucoup plus importante. La figure 4.3 présente un simple agrandissement de l'alternance négative du courant de la figure 4.2(e). On peut voir que les pics de courant sont bien détachés les uns des autres. La largeur de ces impulsions est de l'ordre de 100 ns . En revanche, la résolution ne permet pas de déterminer ici la charge associée à cette décharge. Mais nous avons aussi constaté dans la suite des expériences, que ces oscillogrammes ne permettent pas de réaliser un traitement efficace des NO_x .

4.3.2 Source G2000

Le principe de fonctionnement du G2000 a déjà été présenté en section 3.2.3.2. L'utilisation d'une telle source de tension alternative permet de générer des décharges luminescentes, sur notre géométrie fil-cylindre comportant une barrière diélectrique en PTFE, à des niveaux de tension inférieurs à ceux normalement nécessaires pour les obtenir en électrostatique. La figure 4.4 présente des oscillogrammes obtenus pour la géométrie fil-cylindre ($R_{in} = 0.35 \text{ mm}$, $R_{ext} = 15 \text{ mm}$, $L = 200 \text{ mm}$, $C_{eq} = 3.36 \text{ pF}$) avec une barrière diélectrique placée sur l'électrode externe. La tension efficace fournie par le G2000 est $U_{eff} = 7 \text{ kV}$, la fréquence est $f = 99 \text{ kHz}$ et l'amplitude moyenne des crêteaux de courant est $I = 15 \text{ mA}$.

A chaque changement de polarité, des pics de courant apparaissent. Si la fréquence n'est pas proche de la fréquence de résonance du circuit, certaines alternances de tension ont de plus grandes amplitudes que d'autres, entraînant des disparités dans l'intensité des courants. L'apparition des ondulations de courant au moment du changement de polarité est liée, à un processus d'accumulation de charges d'espace à la surface du diélectrique pendant la phase de retour à zéro de la tension (annulation du champ électrique), puis à une libération soudaine de ces charges lors du changement de polarisation. Les oscillations positives sont plus importantes que les oscillations négatives. Si l'on se place au minimum de la tension négative, pendant la phase où la tension passe de sa valeur crête à zéro, des électrons et des ions négatifs vont se fixer au PTFE ; lorsque la tension devient positive, les charges qui s'étaient accumulées sur le PTFE migrent vers l'anode. Cette migration est forcément plus violente dans le cas des alternances de tension positives puisque les électrons sont beaucoup plus mobiles que les ions positifs.

Le réacteur fil-cylindre a été testé pour plusieurs fréquences comprises entre 10 et 100 kHz . Le circuit électrique équivalent comprend, l'inductance de sortie du G2000, les résistances et capacités du câblage et des connections, la capacité équivalente du

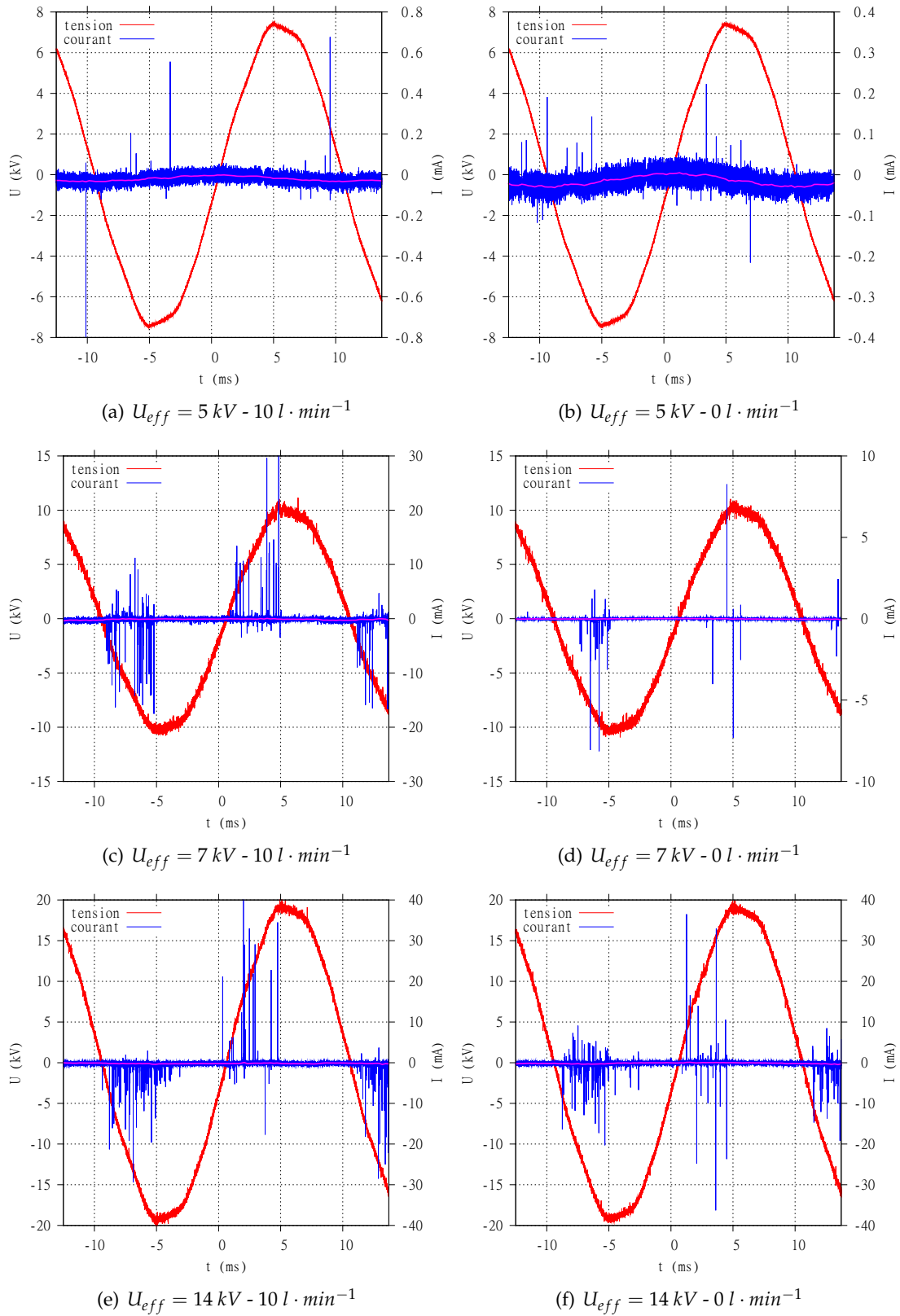


FIGURE 4.2 – Caractéristiques courant-tension des décharges en géométrie fil-cylindre avec diélectrique pour différentes amplitudes de tension alternative 50 Hz ; en rouge la tension ; en bleu le courant mesuré

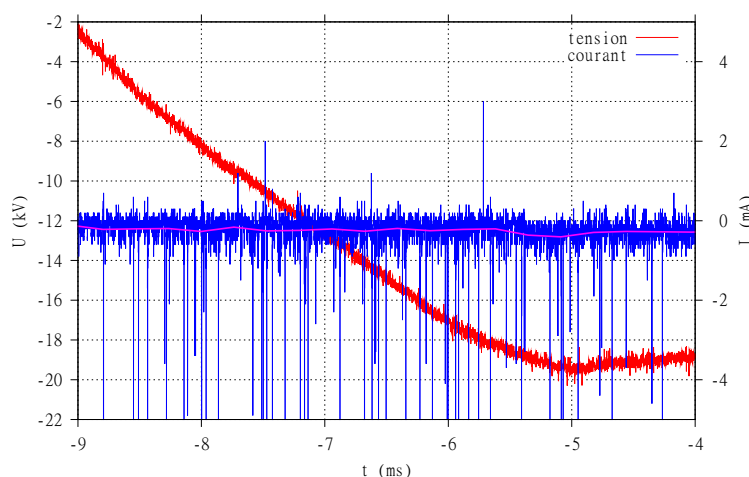


FIGURE 4.3 – Détails de l’alternance négative du courant de la figure 4.2(e)

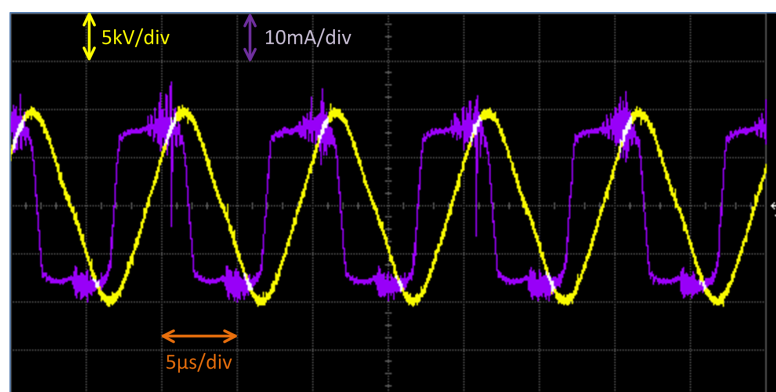


FIGURE 4.4 – Oscillogrammes de tension et de courant pour le réacteur fil-cylindre avec barrière alimenté par le G2000 avec $f = 99 \text{ kHz}$, $\Delta y_{\text{jaune}} = 5 \text{ kV/div}$, $\Delta y_{\text{violet}} = 10 \text{ mA/div}$, $\Delta x = 5 \mu\text{s/div}$

réacteur (3.36 pF), le tout formant une charge avec une fréquence de résonance autour de 98 kHz . C’est pourquoi, au-delà de $110 - 120 \text{ kHz}$, la puissance transmise à la charge (le réacteur) chute brutalement.

Il existe plusieurs fréquences synchrones avec les harmoniques de la fréquence de résonance, pour lesquelles une luminosité apparaît au centre du réacteur. Les figures 4.5(a) à 4.5(f) présentent des visualisations de décharges obtenues pour différents paramètres de tension, fréquence et temps d’application des décharges. La figure 4.5 propose 4 figures distinctes pour la fréquence de résonance $f = 98 \text{ kHz}$.

- (a) La figure 4.5(a) montre une luminosité violette très localisée autour de l’électrode interne, caractéristique d’une décharge couronne dans l’air. Ce type de décharge est obtenu lors de l’application de champs alternatifs à des fréquences comprises entre 10 et 20 kHz .
- (b) La figure 4.5(b) montre qu’en faisant croître la fréquence des oscillations de tension à $f = 50 \text{ kHz}$, la luminosité au centre du réacteur augmente. Alors qu’en figure 4.5(a)

seule l'électrode interne présentait une luminosité (le reste du réacteur demeurant obscur), la luminosité observée sur la figure 4.5(b) montre que l'intérieur du réacteur est rempli d'une luminosité violette diffuse et que l'électrode interne devient plutôt blanche (incandescence).

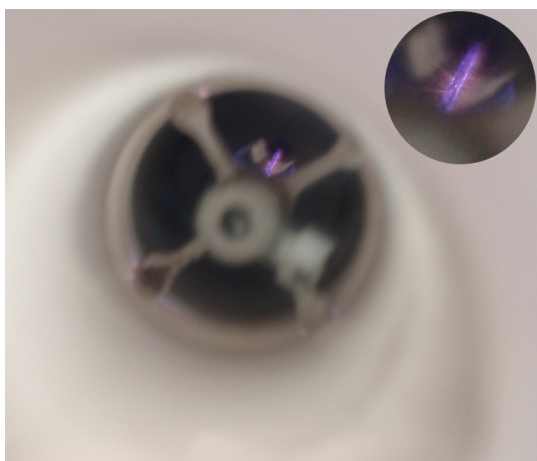
- (c) Sur la figure 4.5(c), la fréquence $f = 98 \text{ kHz}$ est la fréquence de résonance. La décharge comporte de nombreuses similitudes avec la décharge de la figure 4.5(b). Bien que légèrement plus intense, la luminosité est violette dans tout l'espace inter-électrodes. En effectuant un agrandissement, on peut distinguer de très fins streamers qui se propagent depuis l'électrode interne vers l'électrode externe. Pour obtenir les décharges de la figure 4.5(c), outre la fréquence, nous avons réglé le temps d'application des oscillations de champ électrique à une valeur $\tau_{on} < 50 \text{ ms}$ et le temps de pause pendant lequel la tension est maintenue nulle $\tau_{off} \geq 3 * \tau_{on}$.
- (d) Pour $f = 98 \text{ kHz}$, en augmentant légèrement la tension et en ajustant les temps tels que $40 \text{ ms} < \tau_{on} < 100 \text{ ms}$ et $\tau_{off} \geq \tau_{on}$, la décharge prend la forme présentée sur la figure 4.5(d). C'est une décharge très filamentaire, beaucoup plus thermique que les précédentes, et on peut observer la grande densité des streamers qui se propagent tout autour de l'électrode interne. Sur la moitié gauche de la figure 4.5(d), 3 petites zones plus thermiques (plus blanches) sont visibles : les 2 zones les plus excentrées sont dues aux gradients introduits par la pièce de maintien central ; le tiers de cercle blanc est dû à la présence du diélectrique, qui, pour rappel, offre un gap de diamètre $\varnothing = 10 \text{ mm}$ pour le passage du gaz au centre du réacteur.
- (e) Les figures 4.5(e) et 4.5(f) sont étroitement liées puisqu'il s'agit de 2 phases consécutives d'une décharge très thermique, obtenue pour $\tau_{on} = \tau_{off} = 600 \text{ ms}$. La figure 4.5(e) révèle la présence de streamers beaucoup plus larges que ceux observés dans les décharges précédentes. Lorsque ces streamers atteignent la barrière diélectrique, la décharge transite vers une phase thermique, présentée figure 4.5(f), et cette phase est comparable à un régime d'arc. La source n'est pas court-circuitée puisqu'il reste le diélectrique. Mais cette phase peut endommager la barrière diélectrique si les décharges sont maintenues (claquage ou fonte du diélectrique).

4.4 Géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique

4.4.1 Source alternative 50 Hz

La figure 4.6 permet de comparer pour la même tension $U_{eff} = 13 \text{ kV}$, la répartition des décharges entre la géométrie fil-cylindre avec un diélectrique en PTFE et la géométrie cylindre-cylindre avec un diélectrique en verre. Comme indiqué en section 4.3.1, on observe que pour la géométrie fil-cylindre, les décharges apparaissent à l'instant de l'inversion de la polarité. En revanche, pour la géométrie cylindre-cylindre, les impulsions de courant apparaissent presque en phase avec le maximum de l'amplitude de tension, comme pour la géométrie fil-cylindre sans diélectrique (section 4.2.3).

Nous avons remarqué sur la figure 4.2 que l'amplitude des courants semblait croître avec l'introduction d'un débit d'air. Nous avons utilisé la géométrie cylindre-cylindre



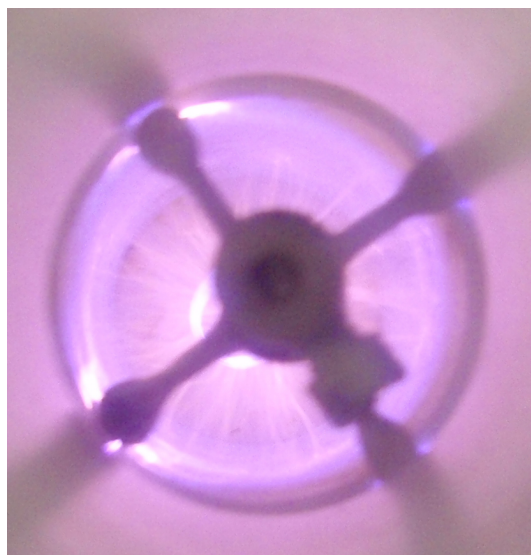
(a) $U_{eff} = 5.2 \text{ kV} - f = 17 \text{ kHz}$



(b) $U_{eff} = 5.35 \text{ kV} - f = 50 \text{ kHz}$



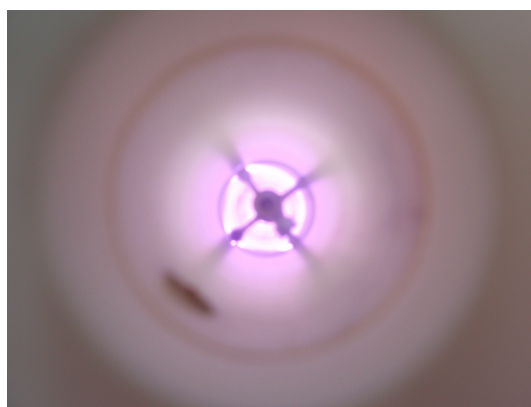
(c) $U_{eff} = 5.2 \text{ kV} - f = 98 \text{ kHz}$



(d) $U_{eff} = 5.4 \text{ kV} - f = 98 \text{ kHz}$



(e) $U_{eff} = 5.5 \text{ kV} - f = 98 \text{ kHz}$



(f) $U_{eff} = 5.5 \text{ kV} - f = 98 \text{ kHz}$

FIGURE 4.5 – Photographies de décharges produites à l'intérieur du réacteur fil-cylindre avec barrière diélectrique en PTFE pour différentes fréquences d'alimentation de la source de tension G2000

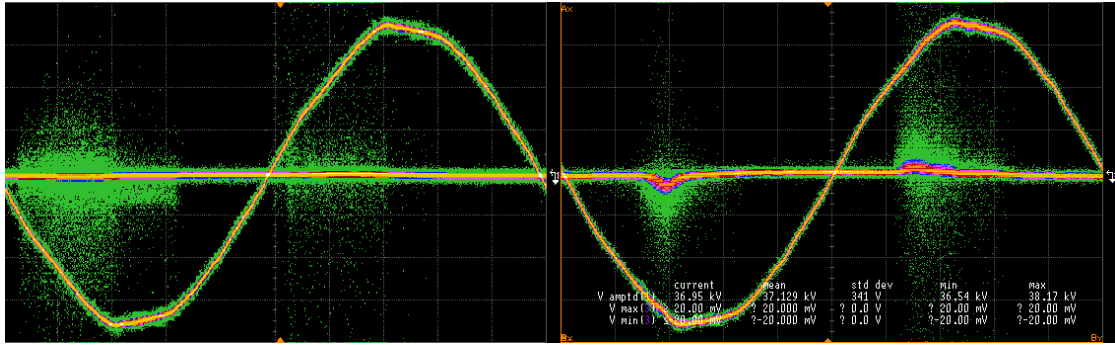


FIGURE 4.6 – Comparaison de la répartition des pics de courants entre la géométrie fil-cylindre, oscillogrammes de gauche, et la géométrie cylindre-cylindre, oscillogrammes de droite ; $\Delta y_{\text{jaune}} = 5 \text{ kV/div}$, $\Delta y_{\text{violet}} = 5 \text{ mA/div}$, $\Delta x = 2 \text{ ms/div}$

pour déterminer l'influence d'un débit d'air croissant sur le courant de décharge. Les résultats sont présentés sur la figure 4.7, pour une tension fixée à $U_{\text{eff}} = 12.3 \text{ kV}$ et une fréquence $f = 50 \text{ Hz}$.

- Lorsque la décharge est réalisée en statique, figure 4.7(a), le courant a une amplitude minimale de $I_{\text{min}} = -58 \text{ mA}$ et une amplitude maximale $I_{\text{max}} = 40 \text{ mA}$.
- Lorsque le débit est compris entre $0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, l'amplitude du courant reste approximativement constante, mais le nombre de pics de courant semble augmenter. Figure 4.7(b) : $I_{\text{min}} = -64 \text{ mA}$; $I_{\text{max}} = 43.6 \text{ mA}$
- La figure 4.7(c) expose les amplitudes de courant les plus élevées, en moyenne +40% sur les extremums par rapport au cas statique. Figure 4.7(c) : $I_{\text{min}} = -87.5 \text{ mA}$; $I_{\text{max}} = 53.6 \text{ mA}$
- La figure 4.7(d) rapporte une diminution de l'amplitude du courant par rapport au cas précédent, avec un débit compris entre $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $60 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Figure 4.7(d) : $I_{\text{min}} = -64 \text{ mA}$; $I_{\text{max}} = 43.6 \text{ mA}$
- Lorsque le débit d'air dépasse $60 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ le nombre de pics de courant diminue fortement. Figure 4.7(e) : $I_{\text{min}} = -50 \text{ mA}$; $I_{\text{max}} = 42 \text{ mA}$
- La figure 4.7(f) montre un courant nul. Les décharges sont soufflées par le débit d'air trop élevé

Les résultats de la figure 4.7 montrent que l'amplitude des impulsions de courant tend à croître lorsque le débit de gaz passe de 0 à $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, puis à croître jusqu'à l'extinction complète de la décharge entre 30 et $100 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Lorsque le débit atteint $100 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, en géométrie cylindre-cylindre, pour $U_{\text{eff}} = 12.3 \text{ kV}$ et $f = 50 \text{ Hz}$, la décharge est soufflée. Ces résultats indiquent que les amplitudes des impulsions de courant croissent, mais ne permettent pas de déterminer l'influence sur la composante continue du signal de courant.

La figure 4.8 présente une photographie du réacteur cylindre-cylindre, dont les plans ont été présentés en figure 3.20, alimenté par une source de tension alternative $f = 50 \text{ Hz}$ à débit de gaz nul.

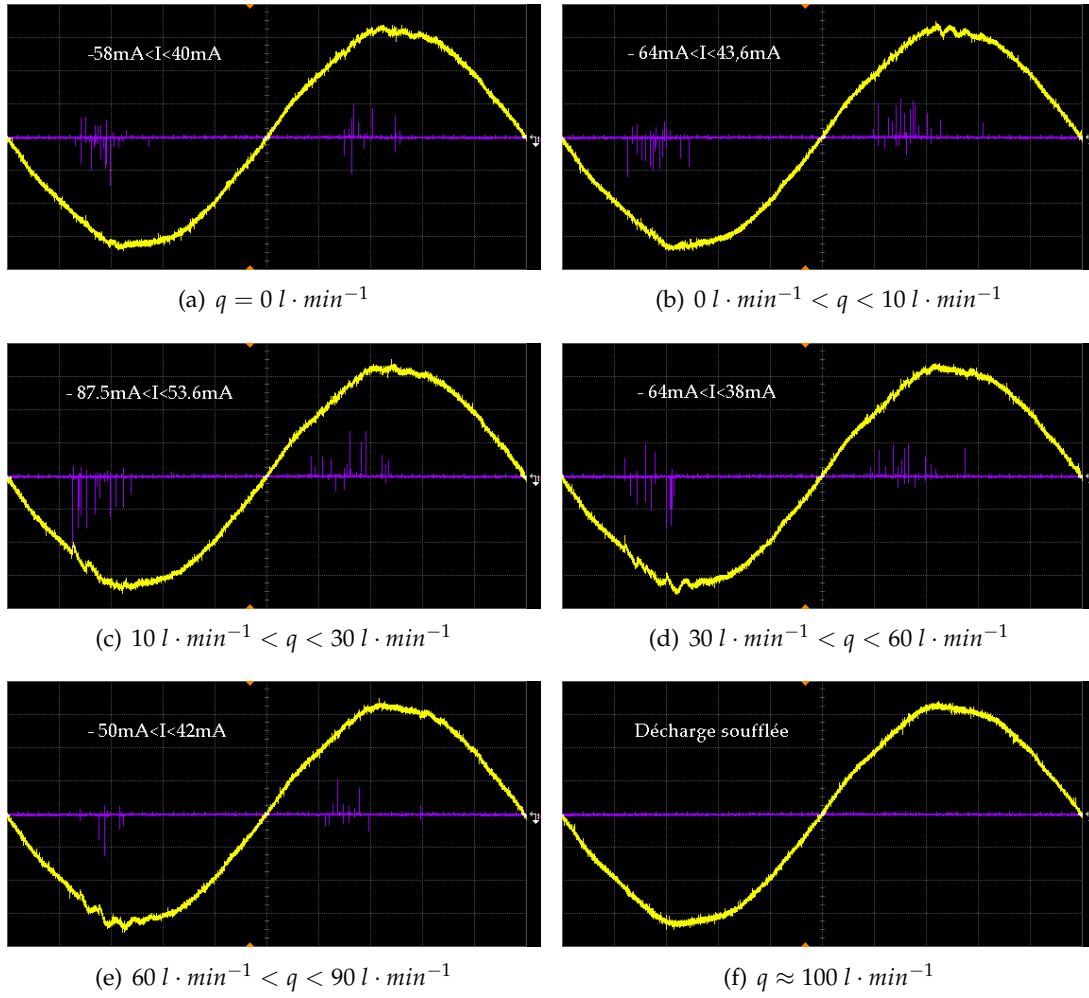


FIGURE 4.7 – Oscillogrammes de tension et de courant en géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique en quartz pour différentes valeur de débits de gaz $0 < q < 100 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$; $U_{eff} = 12.3 \text{ kV}$ et $f = 50 \text{ Hz}$; $\Delta y_{jaune} = 5 \text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 40 \text{ mA/div}$, $\Delta x = 2 \text{ ms/div}$

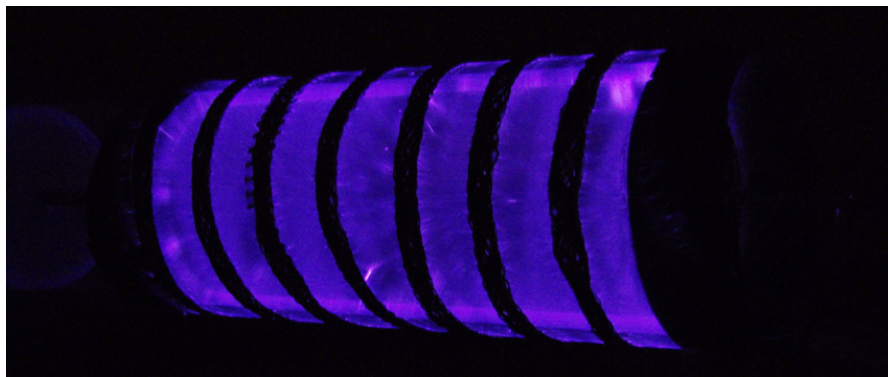


FIGURE 4.8 – Photographie de la luminescence des décharges obtenues pour une tension alternative $U_{eff} \approx 25 \text{ kV}$; $f = 50 \text{ Hz}$, en géométrie cylindre-cylindre avec une barrière diélectrique externe en quartz

4.4.2 Source G2000

La figure 4.9 présente les oscillogrammes de courant et de tension, obtenus pour la géométrie cylindre-cylindre comportant un diélectrique en quartz et alimenté par une tension alternative d'amplitude $U_{eff} = 8 \text{ kV}$ et $f = 99 \text{ kHz}$. Ces oscillogrammes sont comparables à ceux de la figure 4.4. L'amplitude moyenne du courant de la figure 4.9 est $I = 20 \text{ mA}$. Les oscillations du courant lors de la décharge positive sont beaucoup plus importantes que dans le cas fil-cylindre. En revanche, il n'y a pas d'oscillation de courant remarquable lorsque la tension passe de la polarité positive à la polarité négative.

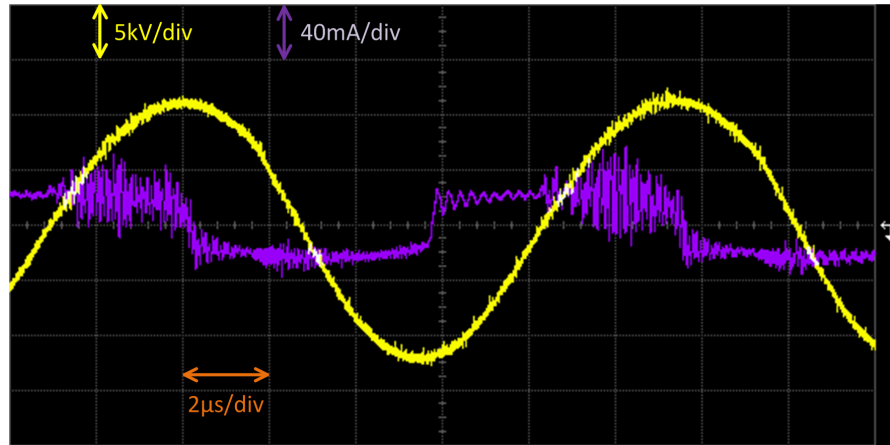


FIGURE 4.9 – Oscillogrammes de tension et de courant obtenus avec le G2000 pour la géométrie cylindre-cylindre comportant un diélectrique en quartz ; $U_{eff} = 8 \text{ kV}$ et $f = 99 \text{ kHz}$, $\Delta y_{jaune} = 5 \text{ kV/div}$, $\Delta y_{violet} = 40 \text{ mA/div}$, $\Delta x = 2 \text{ µs/div}$

Pour obtenir des décharges à l'intérieur du réacteur cylindre-cylindre, il est nécessaire d'appliquer une amplitude de tension supérieure à $U_{eff} = 7 \text{ kV}$. Dans le cas contraire, des décharges peuvent survenir mais à l'extérieur de la cellule, à cause de la divergence géométrique apportée par la tresse constituant l'électrode de masse. Afin d'appliquer ces niveaux de tension, il est indispensable de produire des oscillations de tension autour de la fréquence de résonance de la charge (ensemble transformateur, réacteur et autres impédances équivalentes), c'est à dire à une fréquence proche de $f = 99 \text{ kHz}$. Il n'est donc pas possible d'effectuer une modulation du traitement en fréquence, comme pour le cas du réacteur fil-cylindre.

Par ailleurs, les décharges produites à l'intérieur du réacteur apparaissent sous la forme de streamers à larges canaux. Les faibles variations de l'espace inter-électrodes (poids du cylindre, défauts des matériaux) suffisent à créer des points chauds. Les streamers se développent toujours aux mêmes endroits, générant des échauffements prononcés du quartz. Le réacteur réalisé à partir d'un tube de Liebig a connu une rupture soudaine, imprévisible et simultanée de ses 2 diélectriques, à cause d'un échauffement local ainsi favorisé par la présence de streamers. Les streamers générés par le G2000 dans le réacteur cylindre-cylindre sont particulièrement denses. Généralement, dans notre salle d'expérimentations, les réacteurs étant des enceintes fermées, les décharges couronnes ne sont pas audibles. Dans le cas présent, les décharges sont audibles et présentent des luminosités intenses. Le courant maximal admissible par le G2000 en sortie

est de 66 mA. Au-delà de cette valeur crête, la densité de courant devient dangereuse pour le générateur. Or, on peut voir sur la figure 4.9 que la plus grande amplitude des pics de courant atteint 60 mA. La géométrie cylindre-cylindre avec diélectrique impose donc une utilisation du G2000 au maximum de ses performances.

4.5 Performances sur la réduction des NO_x

Les bouteilles de mélange NO/N₂ nous ont permis de réaliser le traitement des NO_x par décharges électriques. Le gaz ne contenant initialement pas d'espèces oxydantes, les réactions chimiques associées à la génération d'un plasma dans l'espace inter-électrodes, sont des réductions du NO par les radicaux N. Les produits de réaction sont majoritairement N₂ et O₂. Les débits usuellement utilisés pour nos expériences sont $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \leq q \leq 40 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. La concentration initiale d'une bouteille de mélange, à température ambiante, est $\text{NO} = 228.2 \text{ ppm} \pm 2.3 \text{ ppm} - \text{NO}_x = 229.7 \text{ ppm}$.

4.5.1 Géométrie Cylindre-Cylindre avec barrière diélectrique

Nous avons pu observer sur la figure 4.8, une belle luminosité, obtenue pour le réacteur cylindre-cylindre avec la source de tension alternative $f = 50 \text{ Hz}$ et $S = 1 \text{ kVA}$. Nous avons testé les performances de cette géométrie sur la réduction des NO_x du mélange gazeux N₂/NO. La figure 4.10 présente les résultats obtenus avec la source $f = 50 \text{ Hz}$ et $S = 100 \text{ VA}$. L'axe des abscisses indique l'amplitude de tension crête à crête (U_{cc}). L'axe des ordonnées est gradué en [ppm] pour déterminer les performances de la réduction, en W pour représenter la puissance totale consommée et en mA pour indiquer l'amplitude du courant crête à crête (I_{cc}).

Les performances en réduction pour cette configuration sont globalement médiocres, le cas le plus favorable permettant une réduction maximale de 12% lorsque $U_{cc} = 43 \text{ kV}$. Nous avons volontairement limité l'amplitude maximale de la tension à $U_{max} \leq 20 \text{ kV}$, soit $U_{cc} \leq 40 \text{ kV}$, afin de correspondre aux spécifications fixées en section 3.3. Les résultats de la figure 4.10 montrent que les tensions appliquées sont déjà assez élevées.

Le calcul de la puissance consommée dans cette configuration n'est pas simple. Comme le montrent les oscillogrammes de la figure 4.7, les courants générés sont très impulsionnels et les amplitudes des impulsions sont très irrégulières. L'oscilloscope nous permet de réaliser une moyenne des signaux sur 4, 16, 256, ou 1024 échantillons, et d'estimer grossièrement la puissance consommée. La puissance active ainsi calculée est indiquée pour chaque traitement sur la figure 4.10. Le courant I_{cc} a également été indiqué sur la figure 4.10. Il correspond aux maximums observés, qui dépassent dans certains cas $I_{cc} \geq 150 \text{ mA}$. Ces amplitudes sont problématiques pour ce système de traitement. Le courant maximal (impulsionnel) admissible par le transformateur est $I_{1n} = 5 \text{ A}$ au primaire, soit $I_{2n} = 50 \text{ mA}$ au secondaire. Or, les courants mesurés indiquent que les pics de courant générés par la décharge dépassent cette valeur maximale. Il serait donc souhaitable d'ajouter une résistance en série avec le réacteur afin de limiter le courant de

décharge. L'ajout d'une résistance en série entraîne une chute de tension (comme pour le cas sans diélectrique, section 4.2.1), donc suppose une révision de la géométrie de ce réacteur pour une utilisation en tension alternative $f = 50 \text{ Hz}$.

D'après les figures 4.2 et 4.6, il apparaît que les courants en géométrie fil-cylindre ont une forme relativement similaire aux courants générés en géométrie cylindre-cylindre. On peut donc en déduire les mêmes conclusions pour ces 2 géométries : les champs électriques sont suffisants pour générer des plasmas froids mais les courants sont trop impulsionnels et d'amplitudes trop élevées pour réaliser, avec les niveaux de tension requis, un traitement performant à 50 Hz ; une décharge conforme aurait des courants plutôt semblables à ceux observés en figure 4.1, pour la géométrie fil-cylindre (avec une composante continue du courant non nulle).

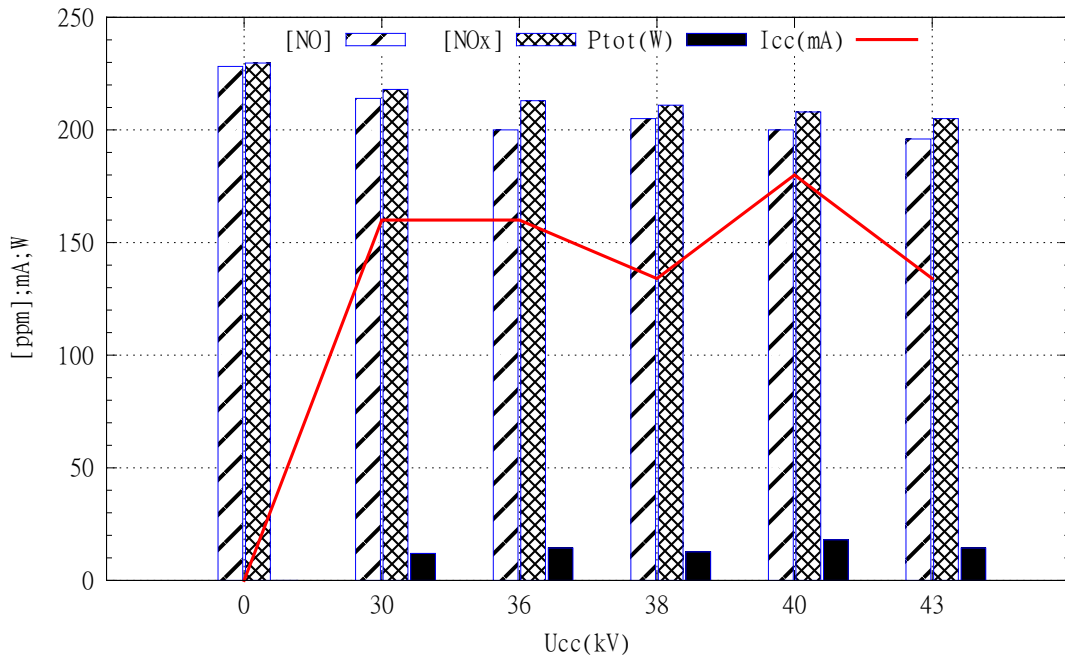


FIGURE 4.10 – Réduction des NO_x en géométrie cylindre-cylindre avec une barrière diélectrique en quartz, source alternative 50 Hz , débit $q \approx 10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

4.5.2 Géométrie disque-cylindre avec deux barrières diélectriques

La géométrie réalisée à partir d'un tube de Liebig (figure 3.19) nous a permis d'effectuer un traitement du mélange NO/N_2 . La figure 4.11 présente un résumé des performances de ce réacteur sur la réduction des NO_x . La source utilisée est le G2000, le débit du gaz est $q \approx 20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. L'axe des abscisses donne la puissance instantanée (P_{max}) délivrée par la source G2000 pendant les phases d'apparition des décharges. Cette puissance est mesurée en entrée de la source (côté redresseur). Les oscillations de tension délivrées (pour cette géométrie) en sortie du G2000 étant d'amplitudes relativement constantes lorsque $f \approx 95 \text{ kHz}$, la puissance fournie au réacteur peut être assimilée à celle mesurée en entrée du G2000. L'axe des ordonnées est gradué en $[ppm]$ pour

l'évaluation des concentrations en NO et en NOx , en W pour représenter la puissance totale consommée et en % pour exprimer le taux d'utilisation de la source. Ce taux d'utilisation de la source est défini par l'équation (4.1) :

$$T(\%) = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} * 100 \quad (4.1)$$

Avec τ_{on} le temps d'application de la tension, phase de décharge
 τ_{off} le temps de maintien à 0 de la tension, phase de relaxation

1. Le premier ensemble de données de la figure 4.11, défini en abscisse par $P_{max} = 0$, indique les concentrations initiales $[NO] = 228.2 \text{ ppm}$ – $[NOx] = 229.7 \text{ ppm}$
2. Le deuxième ensemble produit une réduction de 20.2% du $[NO] = 182 \text{ ppm}$ et de 17% des $[NOx] = 190 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 7 \text{ kV}$; $f = 90 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 56 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 6.67\%$ avec $\tau_{on} = 5 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 3.71 \text{ W}$
3. Le troisième ensemble produit une réduction de 34% du $[NO] = 149.6 \text{ ppm}$ et de 34.5% des $[NOx] = 150 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 7.4 \text{ kV}$; $f = 90 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 103 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 20\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 20.7 \text{ W}$
4. Le quatrième ensemble produit une réduction de 38% du $[NO] = 141 \text{ ppm}$ et de 37% des $[NOx] = 144 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.7 \text{ kV}$; $f = 95.4 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 88 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 33\%$ avec $\tau_{on} = 15 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 29.4 \text{ W}$
5. Le cinquième ensemble produit une réduction de 49% du $[NO] = 116.4 \text{ ppm}$ et de 48.5% des $[NOx] = 118 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.6 \text{ kV}$; $f = 95.4 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 91 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 25\%$ avec $\tau_{on} = 5 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 22.8 \text{ W}$
6. Le sixième ensemble produit une réduction de 62% du $[NO] = 87 \text{ ppm}$ et de 60% des $[NOx] = 91 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 7.3 \text{ kV}$; $f = 90 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 174 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 33\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 58 \text{ W}$
7. Le septième ensemble produit une réduction de 69% du $[NO] = 70 \text{ ppm}$ et de 70% des $[NOx] = 69 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 7 \text{ kV}$; $f = 90 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 174 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 33\%$ avec $\tau_{on} = 15 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 58.5 \text{ W}$

L'accroissement de la puissance transmise au réacteur permet globalement d'améliorer la réduction des NOx . On relève cependant sur la figure 4.11, une diminution de la concentration en NOx alors que la puissance totale diminue, entre les résultats référencés $P_{max} = 88 \text{ W}$ et $P_{max} = 91 \text{ W}$. Si l'efficacité du traitement était purement proportionnelle à la puissance, alors cette diminution de $[NOx]$ devrait être accompagnée d'une augmentation de la puissance consommée. Cette différence de concentration semble donc être liée aux modifications apportées sur les temps de maintien et les temps de relaxation (τ_{on} et τ_{off}) de la décharge.

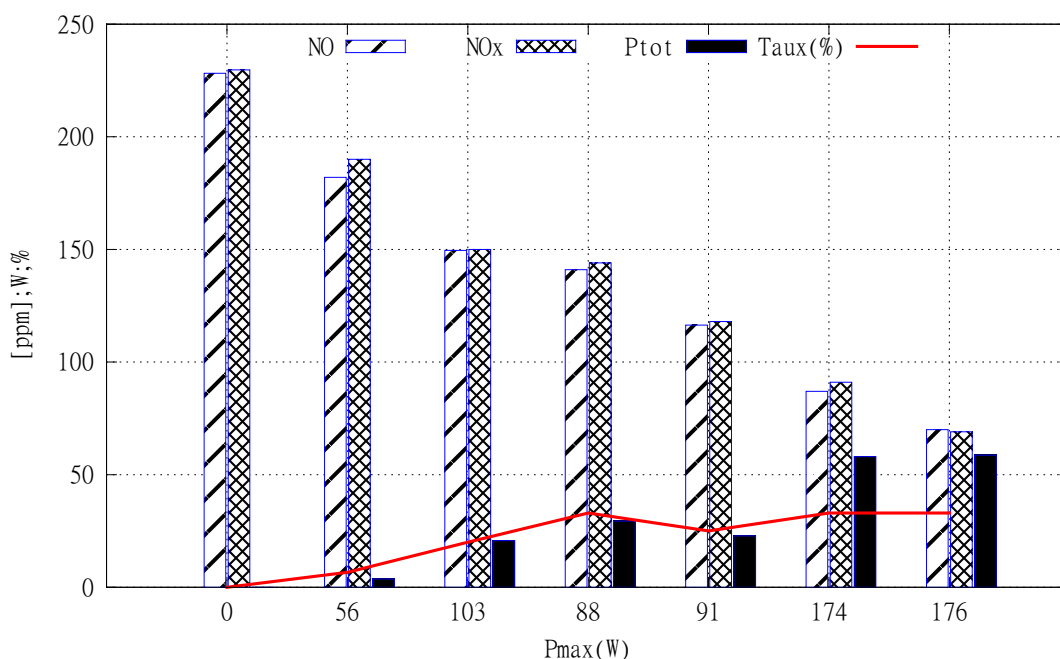


FIGURE 4.11 – Réduction des NO_x en géométrie disque-cylindre avec 2 diélectriques, source alternative G2000, débit $q \approx 20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

Les oscillogrammes de tension et de courant obtenus pour ce réacteur, alimenté par la source G2000 sont de la même forme que ceux présentés figure 4.9. Comme dit précédemment, les diélectriques en verre (Duran borosilicate) ont brutalement cédés sous l'influence du maintien des décharges générées par le G2000. En conséquence, nous n'avons pas pu réaliser d'autres expériences sur cette géométrie pourtant intéressante. Les 2 électrodes sont protégées par les diélectriques et donc ne subissent pas les altérations dues à la présence de molécules oxydantes dans le plasma généré.

4.5.3 Géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique

Les performances du réacteur fil-cylindre avec une barrière diélectrique en PTFE ont été mesurées en application à la réduction des NO_x dans un mélange N_2/NO . Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. La source de tension utilisée est le G2000 et le débit de gaz est $q \approx 20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. L'axe des abscisses indique la puissance instantanée (P_{max}) délivrée par la source G2000 pendant les phases d'apparition des décharges, pour chaque traitement. Comme précédemment, cette puissance est mesurée sur l'étage d'entrée du G2000. La figure 4.5 montre qu'il est possible de stabiliser les décharges pour plusieurs niveaux de fréquences. Ces expériences sur le traitement de NO_x ont donc été menées sur une plage de fréquence allant de 10 à 100 kHz. L'axe des ordonnées est quant à lui gradué en [ppm] pour l'évaluation des concentrations en NO et en NO_x , en W pour représenter la puissance totale consommée, en % pour exprimer le taux d'utilisation de la source et en kHz pour indiquer la fréquence des oscillations de tension. Le taux d'utilisation de la source est défini par l'équation (4.1).

0. Le premier ensemble de données de la figure 4.12, défini en abscisse par $P_{max} = 0$, indique les concentrations initiales $[NO] = 228.2 \text{ ppm}$ – $[NOx] = 229.7 \text{ ppm}$
26. Le deuxième ensemble produit une réduction de 13.7% du $[NO] = 197 \text{ ppm}$ et de 13% des $[NOx] = 200 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 6.4 \text{ kV}$; $f = 25 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 26 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 17\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 4.33 \text{ W}$
50. Le troisième ensemble produit une réduction de 30.5% du $[NO] = 158.7 \text{ ppm}$ et de 27.7% des $[NOx] = 166.1 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.4 \text{ kV}$; $f = 25.7 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 50 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 43\%$ avec $\tau_{on} = 75 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 21.43 \text{ W}$
- 80₁. Le quatrième ensemble produit une réduction de 41.4% du $[NO] = 133.7 \text{ ppm}$ et de 36.4% des $[NOx] = 146 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.5 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 80 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 20\%$ avec $\tau_{on} = 10 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 16 \text{ W}$
70. Le cinquième ensemble produit une réduction de 52.5% du $[NO] = 108.3 \text{ ppm}$ et de 49.5% des $[NOx] = 116 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.7 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 70 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 20\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 14 \text{ W}$
- 80₂. Le sixième ensemble produit une réduction de 52.2% du $[NO] = 109 \text{ ppm}$ et de 51.2% des $[NOx] = 112 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.5 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 80 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 25\%$ avec $\tau_{on} = 50 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 20 \text{ W}$
75. Le septième ensemble produit une réduction de 60.8% du $[NO] = 89.4 \text{ ppm}$ et de 57.5% des $[NOx] = 97.5 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.4 \text{ kV}$; $f = 33.6 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 75 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 43\%$ avec $\tau_{on} = 75 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 32 \text{ W}$
110. Le huitième ensemble produit une réduction de 69% du $[NO] = 71 \text{ ppm}$ et de 65.6% des $[NOx] = 79 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.6 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 110 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 43\%$ avec $\tau_{on} = 75 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 47 \text{ W}$
100. Le neuvième ensemble produit une réduction de 70.4% du $[NO] = 67.5 \text{ ppm}$ et de 69.5% des $[NOx] = 72.4 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.2 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 100 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 58\%$ avec $\tau_{on} = 107.6 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 58.35 \text{ W}$
120. Le dixième ensemble produit une réduction de 79.23% du $[NO] = 47.4 \text{ ppm}$ et de 76.71% des $[NOx] = 53.5 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.6 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 120 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 58\%$ avec $\tau_{on} = 107.6 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 70 \text{ W}$
160. Le onzième ensemble produit une réduction de 60.34% du $[NO] = 90.5 \text{ ppm}$ et de 58.5% des $[NOx] = 95.3 \text{ ppm}$. Les paramètres de tension sont : $U_{eff} = 5.6 \text{ kV}$; $f = 98.2 \text{ kHz}$. La puissance instantanée est $P_{max} = 160 \text{ W}$, le taux d'utilisation $T = 50\%$ avec $\tau_{on} = 600 \text{ ms}$ et la puissance totale consommée est $P_{tot} = 80 \text{ W}$

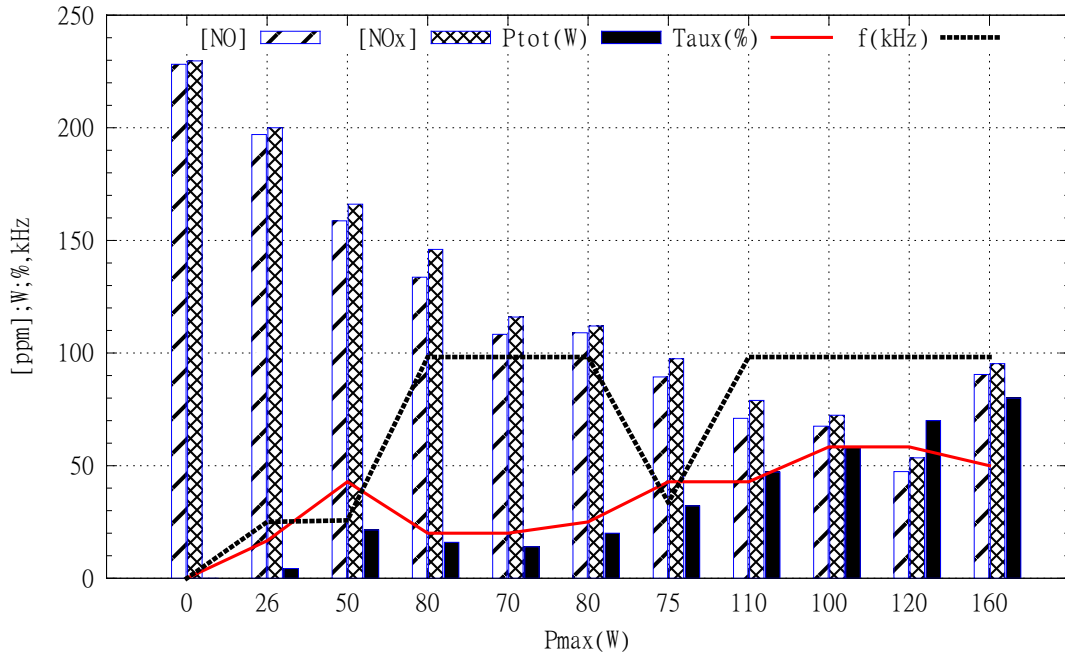


FIGURE 4.12 – Réduction des NOx en géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique en PTFE, source alternative G2000, débit $q \approx 20 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

La figure 4.12 montre clairement que l'efficacité du traitement dépend d'abord de la puissance introduite. Plus la puissance totale est importante, plus la concentration en NOx diminue. En excluant le onzième ensemble de valeur ("160"), la concentration en NOx évolue en fonction de la puissance selon 2 coefficients : $\gamma_1 = -5.55 \text{ ppm/W}$ lorsque la concentration en NOx est comprise entre 229 et 136 ppm ; $\gamma_2 = -1.6 \text{ ppm/W}$ lorsque la concentration en NOx est comprise entre 136 et 53 ppm. L'énergie nécessaire à la réduction augmente naturellement avec la rareté des molécules à traiter et nous avons déjà vu qu'une partie de l'oxygène libéré par la réduction se recombine avec l'azote pour former à nouveau du NO. Les performances que nous avons obtenues au cours de ces expériences sont donc vraiment satisfaisantes puisqu'avec un plasma froid, nous atteignons une réduction maximale de $\approx 80\%$ avec une concentration initiale en NOx de 229 ppm et une puissance de 70 W.

La figure 4.12 indique également que la fréquence des oscillations joue un rôle important dans l'efficacité du traitement. Les trois expériences notées "50", "75" et "110" sont réalisées pour des fréquences $f_{50} = 25.7 \text{ kHz}$, $f_{75} = 33.6 \text{ kHz}$ et $f_{110} = 98.2 \text{ kHz}$ respectivement, les autres paramètres de la source de tension étant identiques. Les résultats indiquent que la puissance augmente avec la fréquence. Préalablement, nous avons pu observer sur la figure 4.5 que les décharges pouvaient évoluer vers des états thermiques, et spécialement autour de la fréquence particulière de 98 kHz (fréquence de résonance pour le réacteur fil-cylindre). Plus le temps de maintien (τ_{on}) est long, plus le gaz s'échauffe et plus le risque de transition vers une décharge thermique est élevé. Le onzième ensemble, noté "160", montre que l'échauffement du gaz par une décharge thermique n'est pas favorable. Les performances de ce dernier ensemble sont similaires aux performances de l'ensemble noté "75", mais avec une consommation énergétique

bien supérieure : $P_{160} = 2.5 * P_{75}$. Le temps de maintien doit être suffisamment court pour éviter le passage à un état thermique de la décharge, tandis que le temps de relaxation doit être suffisamment long pour éviter l'échauffement des matériaux, mais suffisamment court pour permettre un traitement continu et de transférer un maximum d'énergie au gaz.

4.6 Performances sur l'oxydation des NO_x

Les gaz d'échappement sont riches en molécules oxydantes. La présence d'eau et d'oxygène ne permet donc pas de réaliser une réduction directe des NO_x par la seule utilisation des plasmas non-thermiques. En revanche, les plasmas constituent une excellente alternative aux catalyseurs d'oxydation, qui n'ont pas un rendement optimum sur toute la plage de fonctionnement du moteur.

Nous avons mené des expériences pour oxyder une partie du NO contenu dans un gaz de simulation d'une part et dans un gaz réel produit par le moteur thermique d'autre part. Les résultats sont présentés sur la figure 4.13.

Le débit du gaz est $q \approx 30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les gaz générés à partir d'un mélange $NO/N_2/Air$ et $q \approx 40 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ pour le gaz d'échappement réel. La concentration en NO_x du mélange est ajustée pour correspondre à la concentration mesurée à la sortie du moteur, soit $[NO_x] \approx [NO] \approx 95.5 \text{ ppm}$. Seule la dernière expérience de la figure 4.13 correspond à un résultat obtenu en gaz réel.

Les expériences ont été réalisées en géométrie cylindre-cylindre avec une barrière diélectrique en quartz. La source de tension utilisée est le G2000, à une fréquence $f \approx 92 \text{ kHz}$, proche de la résonance du circuit. L'axe des abscisses donne la puissance instantanée (P_{max}) délivrée par la source et mesurée en entrée du G2000. L'axe des ordonnées est gradué en $[ppm]$ pour l'évaluation des concentrations en NO et en NO_2 , en W pour représenter la puissance totale consommée et en % pour exprimer le taux d'utilisation de la source. Ce taux est défini par l'équation (4.1).

0. Le premier ensemble de données de la figure 4.11, défini en abscisse par $P_{max} = 0$, indique les concentrations initiales $[NO] = 95.5 \text{ ppm}$ – $[NO_2] = 0.2 \text{ ppm}$
- 350₁. $U_{eff} = 8.5 \text{ kV}$; $f = 93.7 \text{ kHz}$; $P_{max} = 350 \text{ W}$; $T = 14.29\%$ avec $\tau_{on} = 50 \text{ ms}$; $P_{tot} = 50 \text{ W}$
- 350₂. $U_{eff} = 9.9 \text{ kV}$; $f = 91.3 \text{ kHz}$; $P_{max} = 350 \text{ W}$; $T = 14.29\%$ avec $\tau_{on} = 50 \text{ ms}$; $P_{tot} = 50 \text{ W}$
- 220₁. $U_{eff} = 7 \text{ kV}$; $f = 91.7 \text{ kHz}$; $P_{max} = 220 \text{ W}$; $T = 16.67\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$; $P_{tot} = 37 \text{ W}$
- 220₂. $U_{eff} = 7 \text{ kV}$; $f = 91.7 \text{ kHz}$; $P_{max} = 220 \text{ W}$; $T = 16.67\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$; $P_{tot} = 37 \text{ W}$
250. $U_{eff} = 8.5 \text{ kV}$; $f = 91.7 \text{ kHz}$; $P_{max} = 250 \text{ W}$; $T = 33.33\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$; $P_{tot} = 83 \text{ W}$

300. $U_{eff} = 9.9 \text{ kV}$; $f = 91.7 \text{ kHz}$; $P_{max} = 300 \text{ W}$; $T = 16.67\%$ avec $\tau_{on} = 20 \text{ ms}$; $P_{tot} = 50 \text{ W}$

La figure 4.13 montre que l'introduction des décharges permet d'oxyder une partie du NO en NO₂. En revanche, ces résultats montrent aussi que la concentration finale en NOx est à chaque fois supérieure à la concentration initiale. La puissance consommée par les traitements notés "350" est supérieure à celle consommée par les traitements notés "220". Les précédents résultats sur la réduction des NOx ont montré que l'accroissement de la puissance augmente les performances du traitement. Ici, le résultat est inversé car le temps de relaxation des cas "350" est trop long ($\tau_{off} = 300 \text{ ms}$) et le traitement est discontinu car beaucoup de gaz circule dans le réacteur sans être soumis aux décharges.

De manière générale, les décharges obtenues pour cette configuration (cylindre-cylindre et G2000), ne sont pas propices au traitement du gaz en volume. Les décharges apparaissent d'abord à l'extérieur de la cellule, sur la tresse qui constitue la masse. Lorsque la tension atteint le seuil d'apparition des décharges à l'intérieur de la cellule, la transition est brutale. Les décharges sont filamenteuses, apparaissant sous la forme de larges streamers très énergétiques. Certains se développent toujours aux mêmes endroits et provoquent des échauffements locaux intenses. La forme et l'intensité de ces décharges permettent d'expliquer les résultats notés "220", puisque malgré les conditions initiales identiques, les décharges sont très irrégulières et ne produisent pas 2 fois de suite le même résultat (problème de reproductibilité). Par ailleurs, les décharges étant très énergétiques, elles favorisent autant la dissociation de l'oxygène que de l'azote, les produits se recombinant pour former des oxydes d'azote supplémentaires

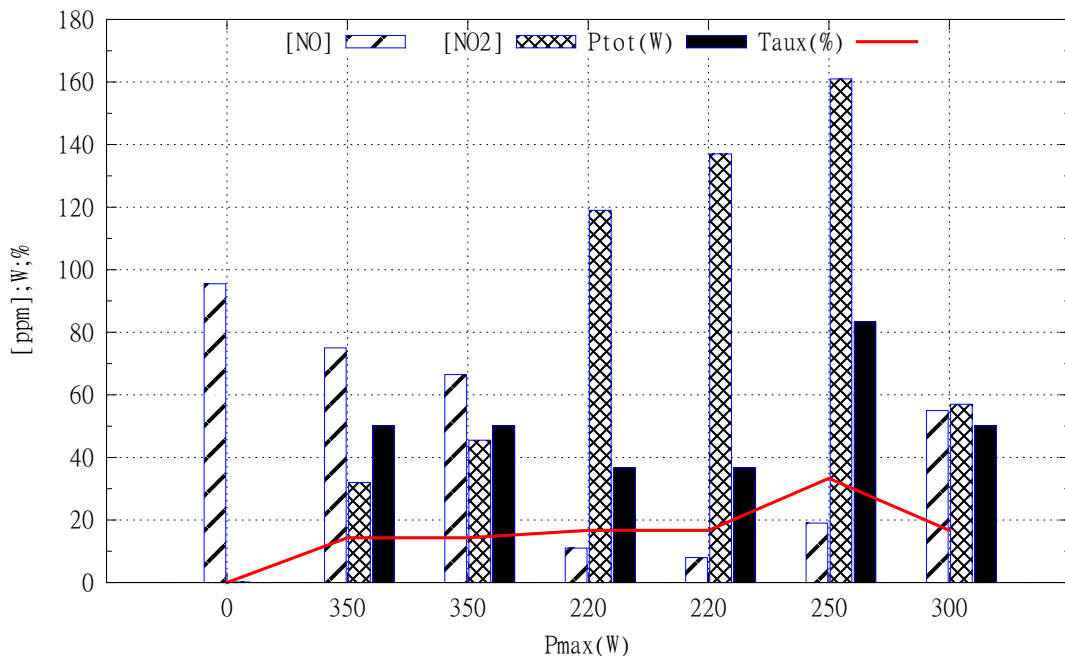


FIGURE 4.13 – Oxydation des NOx en géométrie cylindre-cylindre avec barrière diélectrique en quartz, source alternative G2000, débit $q \approx 30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ et $40 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

L'ensemble de ces essais visant l'oxydation des NO_x dans un gaz de simulation contenant de l'oxygène ($[\text{O}_2] \approx 10\%$), en géométrie cylindre-cylindre, est peu convainquant. Les performances observées sont médiocres, mais elles nous ont néanmoins permis de déterminer des paramètres pour l'application aux gaz réels. Ainsi, le résultat noté "300" sur la figure 4.13, montre l'obtention d'une concentration finale telle que $[\text{NO}] = [\text{NO}_2]$. Même s'il y a toujours une légère surproduction de NO_x en sortie, ce résultat présente un grand intérêt, si le réacteur est couplé à un système de catalyse SCR à base d'urée. Malgré la faible correspondance initiale entre cette configuration (cylindre-cylindre/*G2000*) et les performances recherchées sur l'oxydation des NO_x par plasma, il apparaît que le système peut tout de même permettre de proposer en sortie, des concentrations utiles à un traitement efficace des NO_x .

4.7 Synthèse

Les résultats montrent que les oscillogrammes de tension et de courant diffèrent fortement en fonction des différentes configurations géométriques, des différentes sources de tension et des paramètres du gaz. Les essais sur le traitement des NO_x ont montré que les performances dépendent singulièrement du type de décharges générées. La compréhension des mécanismes des décharges est donc très important pour favoriser les phases les plus efficaces, tout en minimisant l'énergie consommée.

Les essais en géométrie sans barrière diélectrique ont permis de déterminer l'importance de l'adaptation d'impédance de la charge, dont le réacteur est l'élément principal, par rapport à la source. En tension continue, comme en tension impulsionnelle, les réacteurs réalisés nécessitent l'ajout d'une résistance supérieure à $1\text{ M}\Omega$ pour éviter l'apparition systématique de streamers, dans lesquels est concentrée toute l'énergie, et permettre la génération de décharges non-thermiques stabilisées et uniformes dans l'espace inter-électrodes.

Les moteurs thermiques émettent toujours des suies et des particules. En l'absence de diélectrique, et spécialement dans le cas des mono-polarités, ces suies et particules peuvent migrer vers les électrodes et s'attacher aux surfaces (cf. précipitateurs électrostatiques). Les dépôts ainsi constitués, forment des pointes, et donc des divergences de champs électriques, qui favorisent l'apparition de régimes d'arc.

Les expériences menées en géométrie fil-cylindre sans diélectrique sur le gaz d'échappement réel, avec le *G2000*, ont systématiquement abouti à la rupture du fil constituant l'électrode interne ($R_{in} < 0.5\text{ mm}$). A savoir que, la cause principale de ces ruptures est, en premier lieu, la présence dans le réacteur d'une grande quantité d'eau sous la forme liquide, générant des densités de courant élevées, des échauffements locaux et une corrosion prématurée. Enfin, les résultats obtenus en géométrie fil-cylindre sans diélectrique, montrent que la décharge luminescente non-thermique génère un courant majoritairement résistif, en phase avec la tension. Le plasma froid est donc un milieu conducteur (de conductivité probablement inférieure à $\rho \leq 10^4\ \Omega \cdot \text{m}$).

Les géométries sans diélectriques permettent de mieux comprendre les mécanismes qui régissent les décharges non-thermiques. Elles peuvent être davantage explorées en réduisant les distances inter-électrodes (et en ajoutant une grande résistance). Notamment, la configuration multipointes-plan semble intéressante. Il faut toutefois faire attention au montage des réacteurs et aux différents coefficients de déformation thermique des matériaux utilisés. En effet, le PTFE se déforme beaucoup plus que le quartz sous l'effet de la température, et de très faibles variations de température ont entraîné la destruction du réacteur, et n'ont permis que la réalisation d'expériences préliminaires.

Les essais en géométrie disque-cylindre ou fil-cylindre, comportant deux diélectriques en verre montrent que les sources impulsionnelles réalisées ne conviennent pas. Une source impulsionnelle permettant un retour à zéro de la tension serait souhaitable pour générer des décharges utiles au traitement d'un gaz. La solution de source impulsionnelle envisagée est un système *Push-Pull*, à base de semi-conducteurs type MOS à carbure de silicium, générant des impulsions de tension avec un FWHM (Full Width at Half Maximum) de ≈ 100 ns et une fréquence de répétition de quelques kHz.

En source alternative 50 Hz, la géométrie donne une luminosité du même type que pour la géométrie fil-cylindre avec un seul diélectrique, figure 4.14. Les résultats montrent cependant, qu'avec la source $U = 25$ kV – $f = 50$ Hz – $I = 100$ VA, le traitement des NOx n'est pas efficace. Un travail d'adaptation d'impédance doit être réalisé (simulations et expériences) pour modifier la forme des courants et donc des décharges.

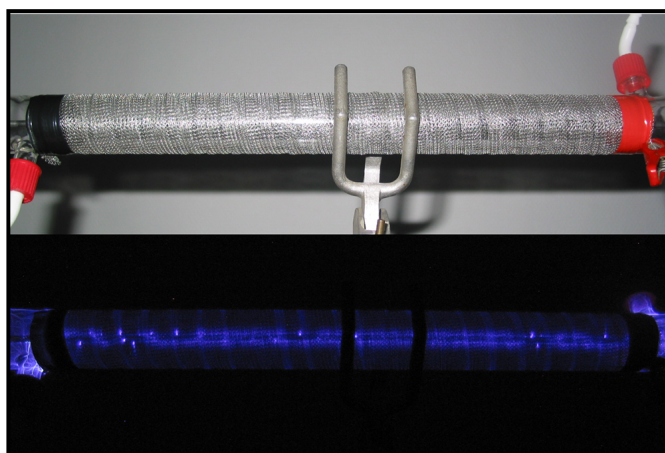


FIGURE 4.14 – Photos du réacteur fil-cylindre avec barrière diélectrique en verre, sans et avec décharges source 50 Hz

Les performances obtenues en application du G2000 sur cette configuration à deux diélectriques, donnent des performances correctes pour la réduction. Les décharges sont plutôt filamenteuses, entourées d'un halo lumineux, et génèrent un échauffement global de la cellule. La luminosité des décharges est relativement intense, mais moins intense qu'en géométrie cylindre-cylindre. Les streamers sont répartis uniformément dans tout

l'espace inter-électrodes. Les échauffements locaux ont d'ailleurs conduit au claquage des deux diélectriques de cette géométrie.

Le principal avantage apporté par cette géométrie est la protection des électrodes. Un gaz d'échappement soumis aux décharges est un milieu oxydant voire corrosif. Chacune des électrodes étant protégée par un diélectrique, leur durée de vie est beaucoup plus longue. La réalisation de réacteurs sur cette base géométrique en céramique, type macor ou alumine (beaucoup plus résistants mécaniquement et thermiquement que le verre), pourrait rendre cette configuration beaucoup plus performante et directement applicable sur tout type de gaz d'échappement.

Dans l'air, à pression atmosphérique, en appliquant un champ électrique alternatif tel que $f = 50 \text{ Hz}$, il est tout à fait possible d'obtenir des décharges proposant une belle luminosité avec la géométrie cylindre-cylindre réalisée, comportant un diélectrique en quartz. En revanche, pour les mêmes conditions, les résultats ont montré que les performances en terme de réduction des NO_x restent médiocres. Les décharges génèrent des courants très impulsionnels, de temps de maintien très court (de l'ordre de 100 ns à 500 ns). Les streamers générés dans cette configuration avec la source $f = 50 \text{ Hz} - S = 100 \text{ VA}$, sont de faible intensité et ne sont pas efficaces pour le traitement du gaz. Ici encore, une adaptation d'impédance serait souhaitable pour faire apparaître des courants de décharge avec éventuellement des impulsions de plus faible amplitude, mais surtout une composante continue non nulle.

En application avec le *G2000*, la configuration cylindre-cylindre fait apparaître des décharges d'une luminosité intense. Ce sont des streamers très énergétiques qui se développent dans l'espace inter-électrodes. A cause des paramètres géométriques, la plage de fréquences d'utilisation de ce réacteur est réduite à $88 \rightarrow 110 \text{ kHz}$. En réduction, ces décharges permettent d'obtenir une forte diminution de la concentration en NO_x . En revanche, les résultats obtenus sur un gaz modèle, indiquent une forte surproduction de NO_x dans la plupart des cas. Sur l'air ne contenant pas de NO_x initialement, ces décharges sont aussi capables de produire de grandes quantités de NO_x ($[\text{NO}_x] \geq 250 \text{ ppm}$). Néanmoins, nous avons obtenu sur un gaz réel, et en ajustant les paramètres de la source de tension, des résultats adéquats en vue d'un couplage du réacteur plasma avec un système de catalyse *SCR* à base d'ammoniac. C'est-à-dire, une concentration telle que $[\text{NO}] = [\text{NO}_2]$, équilibre qui favorise les réactions sélectives catalytiques les plus rapides entre les NO_x et le NH_3 . Cette géométrie peut donc donner des résultats de traitements efficaces, mais l'énergie consommée est globalement trop élevée. Les streamers génèrent des points chauds et des risques de rupture du diélectrique qui pourraient être évité par l'ajout d'une impédance en série avec le réacteur.

Les expériences menées en géométrie fil-cylindre avec barrière diélectrique en PTFE, ont donné les mêmes résultats que la géométrie cylindre-cylindre lorsque la source de tension était alternative 50 Hz . Les oscillogrammes relevés montrent que les courants de décharges sont très impulsionnels. L'intensité lumineuse des décharges est faible.

Cette géométrie fil-cylindre a en revanche donné de très bons résultats en utilisation avec le G2000. Le réacteur est sensible à plusieurs plages de fréquences allant de 10 à 100 kHz. Les luminosités sont plus faibles et plus localisées autour de l'électrode interne sur les basses fréquences, alors qu'elles deviennent diffuses et occupent tout l'espace inter-électrodes lorsque la fréquence augmente. Pour des fréquences proches de $f = 98 \text{ kHz}$, les décharges peuvent devenir complètement thermiques. Les échauffements sont alors suffisants pour endommager rapidement les matériaux constituant le réacteur.

Nos expériences ont montré des réductions supérieures à 79 % du NO contenu dans un mélange N_2/NO ($[NO]_0 = 228 \text{ ppm}$), sans échauffement significatif du gaz. Cette géométrie fil-cylindre pourrait être améliorée en utilisant un matériau plus robuste pour l'électrode interne et en utilisant un matériau diélectrique pour les pièces de maintien de cette même électrode. Des expériences doivent encore être menées pour déterminer les performances de cette configuration sur l'oxydation des polluants dans un gaz, et plus spécialement dans un gaz d'échappement.

L'adaptation d'impédance des charges à la source est un point important. Nous avons pu observer pour tous nos réacteurs que la source de tension alternative $U = 50 \text{ kV} - f = 50 \text{ Hz} - S = 1 \text{ kVA}$, permet de générer des luminosités beaucoup plus franches que la source $U = 25 \text{ kV} - f = 50 \text{ Hz} - S = 100 \text{ VA}$, pour des amplitudes de tension similaires. Il est très probable que les impédances respectives des transformateurs soient en grande partie responsables de cette différence de résultat.

L'utilisation d'une source alternative moyenne fréquence (le G2000), indique que toutes les fréquences ne sont pas optimales pour les réacteurs à décharge. Pour produire les décharges à l'intérieur du réacteur, il faut régler la fréquence sur l'une des harmoniques de la résonance du circuit (à savoir que la densité de puissance varie linéairement avec la fréquence).

Les oscillogrammes de tension et de courant, permettent de mesurer un courant toujours différent de zéro en sortie du G2000 (en charge). Il semblerait que ce soit cette composante continue non nulle qui manque au spectre de fréquence des décharges obtenues en tension alternative $f = 50 \text{ Hz} - S = 100 \text{ VA}$ pour les géométries comportant une barrière diélectrique. L'adaptation d'impédance est donc résistive pour limiter les pics de courant, mais aussi réactive pour faire correspondre les oscillations de l'impédance de la charge à celles de la source.

Le principal problème rencontré pour pouvoir appliquer nos décharges au gaz d'échappement du moteur de notre banc expérimental, est la présence d'une grande quantité d'eau dans cet échappement, qui arrive sous la forme liquide dans le réacteur. Si l'eau était sous la forme gazeuse, elle ne poserait pas de problème pour la génération des décharges. Au contraire, elle pourrait même se révéler bénéfique pour nos traitements et la stabilisation des décharges, la vapeur d'eau étant un gaz électronégatif. Seulement,

le circuit de tuyaux, qui relie l'échappement du moteur au réacteur, est trop long et l'eau se condense. Puisque nous utilisons des niveaux de tension relativement élevés (suffisant pour créer des décharges électriques), notre préoccupation a d'abord été de protéger le moteur et les personnes, de la haute tension. C'est pourquoi la partie haute tension du dispositif expérimental a été éloignée des autres éléments et placée sur un plan de masse prévu à cet effet. Pour pouvoir traiter le gaz d'échappement et éviter cette condensation, il faut se placer au plus près de la sortie du moteur. La compacité des éléments constituerait d'ailleurs un avantage précieux pour un tel système de traitement (il prendrait en fait la place du catalyseur d'oxydation habituellement installé juste après le collecteur d'échappement). Nos expériences nous ont permis d'établir que désormais les réacteurs réalisés sont sécurisés. Il n'y a pas de risque de contournement électrique imprévu à l'extérieur du système. La modification de l'emplacement du réacteur est donc possible. On veillera tout de même à modifier la forme actuelle du pot d'échappement et à éviter une sortie verticale des gaz (en cas de condensation, l'échappement est obstrué par la masse du liquide). Il sera ensuite possible d'effectuer les mesures en fonction des différentes conditions appliquées au moteur.

Enfin, les contacts que nous avons établi au cours du développement de cette thèse avec des groupes comme l'INRETS (Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité), l'IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon), le CRMT (Centre de Recherche en Machines Thermiques), le LMFA (Laboratoire de mécanique des fluides et d'acoustique) ou encore VOLVO TRUCKS, doivent être exploités pour la poursuite des expériences.

4.8 Conclusion

Les résultats expérimentaux ont montré l'importance d'adapter le réacteur à la source de tension, en termes de puissance et de densité de courant d'une part, et en terme d'impédance d'autre part. La condensation de l'eau présente dans un gaz d'échappement réel présente une difficulté qui peut être contournée en plaçant le réacteur à décharges au plus près de la sortie du moteur.

Les meilleures performances de traitement ont été obtenues en géométrie fil-cylindre avec une barrière diélectrique en PTFE et une source d'alimentation moyenne fréquence réglable entre 10 et 100 kHz. Une réduction voisine de 80% des NO_x a été atteinte pour une densité de puissance de $210 \text{ J} \cdot \text{l}^{-1}$, dans un mélange N_2/NO avec une concentration initiale $[NO]_0 = 228 \text{ ppm}$.

IMAGINATION n.f. Faculté qu'à l'être humain de se représenter par l'esprit des objets, des faits irréels ou perçus. Faculté d'inventer, de créer, de concevoir.

5

Conclusion

LES moteurs modernes à combustion en mélange pauvre sont économiques et émettent peu de CO_2 . En revanche, ils produisent des quantités non négligeables de particules et d'oxydes d'azote. Les catalyseurs actuels ne permettent pas de réaliser un traitement efficace sur toute la plage de fonctionnement des moteurs. Les phases de démarrage, d'accélération, de décélération et de charge maximale sont particulièrement critiques pour les systèmes catalytiques. Les contraintes économiques et environnementales actuelles rendent les conditions de réduction des polluants de plus en plus sévères et imposent une fiabilité accrue.

Les plasmas permettent de générer des espèces énergétiques capables de modifier les molécules d'un gaz. Dans le cas spécifique des plasmas froids, seuls les électrons acquièrent une grande énergie, tandis que les ions et les neutres conservent une température constante. Il n'y a donc pas d'échauffement significatif d'un gaz soumis à un traitement par plasma froid. La compréhension des phénomènes influents pour la génération des plasmas a un impact direct sur le traitement des polluants. De mauvais paramètres peuvent entraîner une défaillance du système et conduire à la génération de polluants supplémentaires plutôt qu'à leur dégradation. La maîtrise des mécanismes des décharges liés à la formation d'un système non-thermique de traitement des polluants est une priorité. Au-delà de la prédiction des régimes d'arc, c'est la détermination de la distribution optimale du champ électrique qui est importante. Une étude sur l'optimisation théorique et expérimentale de réacteurs pour le traitement des NO_x par plasmas non-thermiques a donc été mise en place.

Le travail s'est articulé autour de trois objectifs. Tout d'abord, un banc expérimental a été construit. Le banc comporte 5 étages distincts : *Sources polluantes* ; *Réacteurs à plasmas* ; *Sources de tension* ; *Systèmes de mesure des paramètres électriques* ; *Chaîne de prélèvement et d'analyse des NO_x* . Ensuite, des réacteurs ont été réalisés, à partir des résultats théoriques obtenus en champs électrostatiques, puis les configurations géométriques ont été adaptées pour associer les réacteurs au banc expérimental. Enfin, des tests de performances sur le traitement des NO_x ont été menés pour les différents types de réacteurs et de tension. Huit types de réacteurs ont été fabriqués et cinq types ont été expérimentés sur le traitement des NO_x .

Les résultats ont montré que les décharges pouvaient être caractérisées par leurs oscillogrammes de tension, de courant et leurs intensités lumineuses. Les streamers sont caractérisés par des pics de courant d'intensité élevée, et en l'absence d'une composante continue du courant, ils ne se sont pas révélés efficaces pour le traitement des NO_x .

Les géométries des réacteurs ont été dimensionnées en électrostatique, telles que les champs électriques permettent la génération de décharges lumineuses, pour des

amplitudes de tension inférieures à 20 kV. Les champs électriques ont été maximisés dans la zone de décharge et les amplitudes sont de plusieurs dizaines de $kV \cdot cm^{-1}$. D'un point de vue électrotechnique, le réacteur est une charge capacitive ($\approx 5 pF$) et la zone de décharge est un milieu conducteur. La plupart des réacteurs réalisés comporte une barrière diélectrique, qui empêche les régimes d'arc de court-circuiter les électrodes.

Les trois types de sources de tension (continue, impulsionnelle, alternative) ont été utilisées afin de comparer les phénomènes, et de mieux comprendre les mécanismes de génération des plasmas. Lors de nos expériences, les meilleures performances de traitement des NO_x ont été obtenues avec le générateur de signaux moyenne fréquence *Redline - G2000*.

Les résultats expérimentaux ont montré une très bonne efficacité de réduction des NO_x lorsque les paramètres géométriques et électriques sont convenablement ajustés. En géométrie fil-cylindre, avec une barrière diélectrique en PTFE, une réduction voisine de 80% des NO_x a été atteinte. La réduction du monoxyde d'azote requiert plus d'énergie que l'oxydation. Dans un gaz d'échappement, riche en oxygène et en eau (forme gazeuse), il est possible d'utiliser cette géométrie fil-cylindre avec un ajustement en fréquence de la forme des décharges, pour obtenir en sortie du réacteur $[NO] = [NO_2]$, les conditions stœchiométriques optimales de la SCR pour la réduction des NO_x par l'ammoniac.

Bibliographie

- [1] IPCC, "Climate Change 2007 : Synthesis Report," *Intergovernmental Panel On Climate - GIEC*, no. November, pp. 12–17, 2007.
- [2] M. Matti Maricq, "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines : A review," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1079–1118, 2007.
- [3] J. Park, H. Park, J. Baik, I. Nam, J. Lee, C.-h. Shin, B. Cho, and S. Oh, "Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process," *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 1, pp. 47–57, 2006.
- [4] S. Eliezer and Y. Eliezer, *The fourth state of matter an introduction to plasma science*, vol. 14. Taylor & Francis, 2001.
- [5] M. Goldman, A. Goldman, and R. S. Sigmond, "The corona discharge, its properties and specific uses," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.
- [6] A. L. Souza and I. J. S. Lopes, "Corona Onset Models : A Computational and Experimental Evaluation," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2008. CEIDP 2008. Annual Report Conference on*, pp. 698–701, 2008.
- [7] B. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, and G. E. Vogtlin, "Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors," in *NEDO Symposium on Non-thermal Discharge Plasma Technology for Air Contaminant Control*, pp. 69–87, 1996.
- [8] S. Liu and M. Neiger, "Electrical modelling of homogeneous DBDs," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, pp. 3144–3150, 2003.
- [9] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, "Glow and Townsend dielectric barrier discharge," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, pp. B577–B588, 2005.
- [10] E. van Heesch, G. J. J. Winands, and A. J. M. Pemen, "Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O^{*} radical yield," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234015, 2008.
- [11] T. Oda, T. Kato, T. Takahashi, and K. Shimizu, "Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst," *Journal of electrostatics*, vol. 42, pp. 151–157, 1997.
- [12] A. Vincent, *Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope*. PhD thesis, Paris VI Pierre et Marie Curie, 2002.

- [13] M. Cha, Y. Song, J. Lee, and S. Kim, "NO_x and Soot Reduction Using Dielectric Barrier Discharge and NH₃ Selective Catalytic Reduction in Diesel Exhaust," *Plasma Env. Sci. Tech*, vol. 1, pp. 28–33, 2007.
- [14] A. Mizuno, "Industrial applications of atmospheric non-thermal plasma in environmental remediation," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 49, no. 5A, pp. A1–A15, 2007.
- [15] D. Drecq, "Essais des moteurs automobiles Moyens de mesure," *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, no. BM2963, pp. 1–32, 2007.
- [16] Y. Raizer, *Gas discharge physics*. Springer-Verlag Berlin, 1991.
- [17] J. Delcroix and A. Bers, "Physique des plasmas 1 & 2," *InterEdition et CNRS Edition, Paris*, 1994.
- [18] CITEPA, "Air emissions in France," 2005.
- [19] L. Serveau, J. P. Chang, J. Fontelle, A. Druart, N. Allemand, B. Oudart, S. Beguier, N. Audoux, G. Gaborit, J. Vincent, and Others, "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France-Séries sectorielles et analyses étendues," 2006.
- [20] L. LE COQ, "Élimination des particules= Elimination of particles," *Techniques de l'ingénieur. Environnement*, vol. 1, no. G1710, 2006.
- [21] A. Haupaïs, "Combustion dans les moteurs Diesel," *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, vol. BL1, no. B2700, pp. 1–33, 1992.
- [22] S. Barbusse and G. Plassat, "Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination," *ADEME, Paris*, p. 36, 2003.
- [23] P. Segur, "Gaz isolants= Insulating gases," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, no. D2530, pp. 2530–2563, 1990.
- [24] K. Adams, J. Cavataio, and R. Hammerle, "Lean NO_x catalysis for diesel passenger cars : Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 10, no. 1-3, pp. 157–181, 1996.
- [25] P. Coroleer and S. Barbusse, "Deux-roues motorisés," 2005.
- [26] ADEME, "Auto ou Moto Comparaison des consommations et des émissions de polluants et de gaz à effet de serre," *Cycle*, pp. 3–5, 2007.
- [27] G. A. Weisser, *Modelling of Combustion and Nitric Oxide Formation for Medium-Speed DI Diesel Engines : A Comparative Evaluation of Zero- and Three-Dimensional Approaches*. PhD thesis, swiss federal institute of technology zurich, 2001.
- [28] Z. M. Djuricic, P. Glarborg, and E. G. Eddings, "Modeling prompt NO formation : Impact of physical constraints to chemical pathways," in *18th Annual ACERC Conference*, 2004.
- [29] T. Fujii, Y. Aoki, N. Yoshioka, and M. Rea, "Removal of NO_x by DC corona reactor with water," *Journal of Electrostatics*, vol. 52, pp. 8–14, 2001.
- [30] F. Leipold, A. Fateev, Y. Kusano, B. Stenum, and H. Bindslev, "Reduction of NO in the exhaust gas by reaction with N radicals," *Fuel*, vol. 85, no. 10/11, pp. 1383–1388, 2006.
- [31] S. Touchard, *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences*. PhD thesis, ENSIC Nancy, 2005.

-
- [32] S. Chatterjee, "NO_x and PM emissions control on heavy-duty diesel engines using SCRT system," in *Emission Reduction Technologies*, 2007.
- [33] I. Jacubowicz, "Dénitrification des gaz de combustion," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 4, pp. 3922–3922, 1998.
- [34] A. Gentemann and J. Caton, "Selective Non-Catalytic Removal (SNCR) of Nitrogen Dioxides (NO₂) Using Ammonia," in *proceedings of the 2nd Joint Meeting of the United States Sections : The Combustion Institute, Oakland, CA*, no. 2, pp. 25–28, 2001.
- [35] T. Johnson, "Diesel emission control in review," in *SAE paper*, Society of Automotive Engineers, 400 Commonwealth Dr, Warrendale, PA, 15096, USA,, 2006.
- [36] T. Johnson, "Future Perspectives on Diesel Emission Control," 2007.
- [37] L. Xu, G. Graham, and R. McCabe, "A NO_x trap for low-temperature lean-burn-engine applications," *Catalysis Letters*, vol. 115, no. 3-4, pp. 108–113, 2007.
- [38] S. Masuda, "Pulse corona induced plasma chemical process : a horizon of new plasma chemical technologies," *Pure Appl. Chem*, vol. 60, no. 5, pp. 727–731, 1988.
- [39] M. Nifuku, M. Horvath, J. Bodnar, G. Zhang, T. Tanaka, E. Kiss, G. Woynarovich, and H. Katoh, "Study on the decomposition of volatile organic compounds by pulse corona," *Journal of Electrostatics*, vol. 40, pp. 687–692, 1997.
- [40] T. Oda, "Non-thermal plasma processing for environmental protection : decomposition of dilute VOCs in air," *Journal of Electrostatics*, vol. 57, no. 3-4, pp. 293–311, 2003.
- [41] C. Subrahmanyam, M. Magureanu, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, "Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma : : Part 1. A novel dielectric barrier discharge reactor containing catalytic electrode," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 65, no. 1-2, pp. 150–156, 2006.
- [42] S. Jeon, K. Kim, D. Shin, N. Nho, and K. Lee, "Effective combination of non-thermal plasma and catalyst for removal of volatile organic compounds and NO_x," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 24, no. 3, pp. 522–526, 2007.
- [43] B. Penetrante, M. Hsiao, B. Merritt, G. Vogtlin, P. Wallman, A. Kuthi, C. Burkhart, and J. Bayless, "Electron-impact dissociation of molecular nitrogen in atmospheric-pressure nonthermal plasma reactors," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 21, p. 3096, 1995.
- [44] H. Ma, P. Chen, M. Zhang, X. Lin, and R. Ruan, "Study of SO₂ removal using non-thermal plasma induced by dielectric barrier discharge (DBD)," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 22, no. 2, pp. 239–254, 2002.
- [45] K. Yan, E. van Heesch, A. Pemen, P. Huijbrechts, and P. van Der Laan, "A 10 kW high-voltage pulse generator for corona plasma generation," *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, p. 2443, 2001.
- [46] B. Penetrante and S. Schultheis, *Non-thermal plasma techniques for pollution control*. Springer, 1993.
- [47] G. Plassat, "Premiers résultats de système DeNO_x SCR par injection d'urée sur BUS Euro 5," *ADEME*, pp. 1–7, 2005.
-

- [48] M. Rice, J. Kramer, K. Mueller-haas, and R. Mueller, "Innovative Substrate Technology for High Performance Heavy Duty Truck SCR Catalyst Systems," in *SAE paper*, 2007.
- [49] I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, and B. Bandl-Konrad, "NH₃-NO/NO₂ chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction," *Catalysis Today*, vol. 114, no. 1, pp. 3–12, 2006.
- [50] B. Cooper, A. McDonald, A. Walker, and M. Sanchez, "The development and on-road performance and durability of the four-way emission control scr system," in *DEER Conference, Newport*, pp. 1–7, 2003.
- [51] G. S. Madia, *Measures to enhance the NO_x conversion in urea-SCR systems for automotive applications*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2002.
- [52] P. Gilot, M. Guyon, and B. Stanmore, "A review of NO_x reduction on zeolitic catalysts under diesel exhaust conditions," *Fuel*, vol. 76, no. 6, pp. 507–515, 1997.
- [53] P. M. Bellan, *Fundamentals of plasma physics*. Springer Verlag, 2004.
- [54] D. Thomas, "NO_x (oxydes d azote)," *Techniques de l'ingénieur. Environnement*, vol. G3, no. G1805, pp. 1–16, 1999.
- [55] a. Fridman, a. Chirokov, and a. Gutsol, "Non-thermal atmospheric pressure discharges," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, no. 2, pp. R1–R24, 2005.
- [56] J. Chen and J. Davidson, "Model of the negative dc corona plasma : comparison to the positive dc corona plasma," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 23, no. 1, pp. 83–102, 2003.
- [57] R. Morrow and J. Lowke, "Streamer propagation in air," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 30, pp. 614–627, 1997.
- [58] J. P. Boeuf, "Les Plasmas Froids Hors Equilibre," in *Colloque Delcroix*, 2006.
- [59] Y. H. Choi, J. H. Kim, and Y. S. Hwang, "One-dimensional discharge simulation of nitrogen DBD atmospheric pressure plasma," *Thin Solid Films*, vol. 506, pp. 389–395, 2006.
- [60] E. M. Bazelyan and Y. P. Raizer, *Lightning physics and lightning protection*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing, 2000.
- [61] J. Meichsner, A. Dinklage, T. Klinger, and G. Marx, *Low Temperature Plasmas*. Springer, 2005.
- [62] G. Georgiou, A. Papadakis, R. Morrow, and A. Metaxas, "Numerical modelling of atmospheric pressure gas discharges leading to plasma production," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, no. 20, pp. R303–R328, 2005.
- [63] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux, "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 2950, 1998.
- [64] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, "Transition from glow silent discharge to micro-discharges," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, pp. 340–346, 2000.

-
- [65] M. Laroussi, X. Lu, V. Kolobov, and R. Arslanbekov, "Power consideration in the pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, p. 3028, 2004.
- [66] A. Fridman and L. Kennedy, *Plasma physics and engineering*. Taylor & Francis Routledge, 2004.
- [67] K. Kaiser, *Electrostatic discharge*. Taylor & Francis, 2006.
- [68] J. Chang, D. Brocilo, K. Urashima, J. Dekowski, J. Podlinski, J. Mizeraczyk, and G. Touchard, "On-set of EHD turbulence for cylinder in cross flow under corona discharges," *Journal of Electrostatics*, vol. 64, no. 7-9, pp. 569–573, 2006.
- [69] J. F. Affolter, "Haute tension," 2000.
- [70] W. Egli, U. Kogelschatz, E. Gerteisen, and R. Gruber, "3D computation of corona ion induced secondary flows and particle motion in technical ESP configurations," *Journal of electrostatics*, vol. 40, pp. 425–430, 1997.
- [71] D. Trunec, Z. Bonaventura, and D. Nečas, "Solution of time-dependent Boltzmann equation for electrons in non-thermal plasma," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, pp. 2544–2552, juin 2006.
- [72] T. Yamamoto and M. Okubo, *Nonthermal Plasma Technology*, vol. 5, p. 135. Springer, 2006.
- [73] J. N. Bardsley, D. B. Boercker, and B. M. Penetrante, "The frictional force in counterstreaming plasmas," *Physics of Fluids B : Plasma Physics*, vol. 1, p. 2283, 1989.
- [74] P. Fauchais, "Gaz ionisés et plasmas," *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, vol. Sciences F, no. AF 3560, pp. 3560–3560, 2000.
- [75] N. Braithwaite, "Introduction to gas discharges," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, pp. 517–527, 2000.
- [76] A. M. Pointu, J. Perrin, and J. Jolly, "Plasmas froids de décharge," *Technique de l'Ingénieur*, no. D 2 835, 1997.
- [77] D. J. Kim, Y. Choi, and K. S. Kim, "Effects of process variables on NO_x conversion by pulsed corona discharge process," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, no. 4, pp. 625–650, 2001.
- [78] J. P. Boeuf and L. C. Pitchford, "The SIGLO series," *Structure*, 1996.
- [79] M. Benhenni, M. Yousfi, A. Bekstein, O. Eichwald, and N. Merbahi, "Analysis of ion mobility and diffusion in atmospheric gaseous mixtures from Monte Carlo simulation and macroscopic laws," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, no. 22, p. 4886, 2006.
- [80] J. P. Boeuf and E. Marode, "A Monte Carlo analysis of an electron swarm in a nonuniform field : the cathode region of a glow discharge in helium," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 15, pp. 2169–2187, 1982.
- [81] B. M. Penetrante and W. Morgan, "ELENDF : A time-dependent Boltzmann solver for partially ionized plasmas," *Computer Physics Communications*, vol. 58, no. 1-2, pp. 127–152, 1990.
- [82] A. Granier, M. Bordage, J. Mitchell, and C. Rebrion-Rowe, "Plasmas froids : cinétiques, transports et transferts," *Publications de l'Université de Saint-Étienne*, 2005.
-

- [83] F. Massines, *Plasmas froids : génération, caractérisation et technologies*. Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2004.
- [84] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M. Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 4781, 1997.
- [85] F. Massines, *Plasmas froids : Réactivité en volume et en surface*. Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2005.
- [86] A. Napartovich, "Overview of atmospheric pressure discharges producing non-thermal plasma," *Plasmas and Polymers*, vol. 6, no. 1, pp. 1–14, 2001.
- [87] F. da Paixão, M. Lima, and V. McKoy, "Elastic e-NO collisions," *Physical Review A*, vol. 53, no. 3, pp. 1400–1406, 1996.
- [88] B. Penetrante, M. Hsiao, J. Bardsley, B. Merritt, G. Vogtlin, A. Kuthi, C. Burkhardt, and J. Bayless, "Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing," *Plasma sources science and technology*, vol. 6, pp. 251–259, 1997.
- [89] B. Penetrante, R. Brusasco, B. Merritt, W. Pitz, and G. Vogtlin, "Plasma-assisted catalytic reduction of NO_x," in *SAE paper*, no. 982508, pp. 1–13, 1998.
- [90] C. McLarnon and B. Penetrante, "Effect of gas composition on the NO_x conversion chemistry in a plasma," *SAE Trans*, vol. 107, no. 4, pp. 886–897, 1998.
- [91] B. Penetrante, M. Hsiao, B. Merritt, and G. Vogtlin, "Fundamental limits on chemical reduction of NO_x by non-thermal plasmas," *NASA*, no. 19980209850, 1997.
- [92] B. Eliasson, U. Kogelschatz, and P. Baessler, "Dissociation of O₂ in N₂/O₂ mixtures," *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, vol. 17, pp. L797–L801, 1984.
- [93] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 20, no. November 1986, pp. 1421–1437, 1987.
- [94] M. Moscica-Santillan, A. Vincent, E. Santirso, and J. Amouroux, "Design of a DBD wire-cylinder reactor for NO_x emission control : experimental and modelling approach," *Journal of Cleaner Production*, vol. 16, no. 2, pp. 198–207, 2008.
- [95] N. Aggadi, X. Duten, P. Marteau, M. Redolfi, and K. Hassouni, "n-hexane soot oxidation reactivity in N₂/O₂ and N₂/O₂/NO₂ atmospheric pressure pulsed corona," *European Physical*, 2006.
- [96] M. Tas, R. Van Hardeveld, and E. Van Veldhuizen, "Reactions of NO in a positive streamer corona plasma," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 17, no. 4, pp. 371–391, 1997.
- [97] J. Kitayama and M. Kuzumoto, "Analysis of ozone generation from air in silent discharge," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 32, pp. 3032–3040, 1999.
- [98] G. Naidis, "Modelling of plasma chemical processes in pulsed corona discharges," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 30, pp. 1214–1218, 1997.
- [99] E. Filimonova, R. Amirov, H. Kim, and I. Park, "Comparative modelling of NO_x and SO₂ removal from pollutant gases," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, no. x, pp. 1716–1727, 2000.

-
- [100] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, and G. E. Vogtlin, "Environmental applications of low-temperature plasmas," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, no. 10, pp. 1829–1836, 1999.
- [101] L. A. Rosocha, "Atmospheric-pressure, Non-thermal Plasma Processing : Applications to the Environment and Combustion," *NRC Symposium*, 2005.
- [102] J. T. Herron and D. S. Green, "Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, pp. 459–481, septembre 2001.
- [103] Y. Mok, S. Ham, and I. Nam, "Evaluation of energy utilization efficiencies for SO₂ and NO removal by pulsed corona discharge process," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 18, no. 4, pp. 535–550, 1998.
- [104] Y. S. Mok, "Efficient energy delivery condition from pulse generation circuit to corona discharge reactor," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 20, no. 3, pp. 353–364, 2000.
- [105] D. Dubois, N. Merbahi, O. Eichwald, M. Yousfi, and M. Benhenni, "Electrical analysis of positive corona discharge in air and n₂, o₂, and co₂ mixtures," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 5, pp. 053304–053304, 2007.
- [106] D. Li, D. Yakushiji, S. Kanazawa, T. Ohkubo, and Y. Nomoto, "Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst," *Journal of Electrostatics*, vol. 55, pp. 311–319, juillet 2002.
- [107] J. Vinogradov, B. Rivin, and E. Sher, "NO_x reduction from compression ignition engines with DC corona discharge-An experimental study," *Energy*, vol. 32, no. 3, pp. 174–186, 2007.
- [108] D. Dubois, *Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement*. PhD thesis, Toulouse III - Paul Sabatier, 2006.
- [109] M. Dors, J. Mizeraczyk, T. Czech, and M. Rea, "Removal of NO_x by DC and pulsed corona discharges in a wet electrostatic precipitator model," *Journal of Electrostatics*, vol. 45, no. 1, pp. 25–36, 1998.
- [110] J. Moon, G. Lee, and S. Geum, "Discharge and NO_x removal characteristics of nonthermal plasma reactor with a heated corona wire," *Journal of Electrostatics*, vol. 50, no. 1, pp. 1–15, 2000.
- [111] J. Zhang, K. Adamiak, and G. Castle, "Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under different pressures," *Journal of Electrostatics*, vol. 65, pp. 174–181, mars 2007.
- [112] R. Hackam and H. Aklyama, "Air pollution control by electrical discharges," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, no. 5, pp. 654–683, 2000.
- [113] A. Khacef, J. Cormier, and J. Pouvesle, "NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nano-second dielectric barrier discharge," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, no. 2, pp. 1491–1498, 2002.
- [114] E. H. R. Gaxiola, *Dielectric Breakdown in Insulating Gases Space Charge Effects Non-Uniform Fields*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
-

- [115] S. Nair, K. Yan, A. Pemen, G. Winands, F. van Gompel, H. van Leuken, E. van Heesch, K. Ptasinski, and A. Drinkenburg, "A high-temperature pulsed corona plasma system for fuel gas cleaning," *Journal of Electrostatics*, vol. 61, no. 2, pp. 117–127, 2004.
- [116] R. Ono and T. Oda, "Dynamics and density estimation of hydroxyl radicals in a pulsed corona discharge," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, pp. 2133–2138, septembre 2002.
- [117] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Performance evaluation of discharge plasma process for gaseous pollutant removal," *Journal of electrostatics*, vol. 55, no. 1, pp. 25–41, 2002.
- [118] N. Georgescu, R. Minea, M. Brasoveanu, and M. Nemtanu, "Experiments with repetitive pulsed atmospheric pressure plasmas, for air/water pollution control," in *icpig2005.nl*, pp. 18–21, 2005.
- [119] T. Namihira, S. Tsukamoto, D. Wang, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama, Y. Uchida, and M. Koike, "Improvement of NO_x removal efficiency using short-width pulsed power," *IEEE transactions on plasmic science*, vol. 28, no. 2, 2000.
- [120] A. Khacef, J. Cormier, and J. Pouvesle, "Energy deposition effect on the NO_x remediation in oxidative media using atmospheric non thermal plasmas," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 33, no. 3, pp. 195–198, 2006.
- [121] J. Bac, *Contribution à l'étude et à la réalisation de commutateurs et de générateurs haute tension transitoires*. PhD thesis, Pau et Pays de l'Adour, 2005.
- [122] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech, and A. Rousseau, "Influence of water on NO removal by pulsed discharge in N₂/H₂O/NO mixtures," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 152–160, 2002.
- [123] T. Shao, G. Sun, P. Yan, and S. Zhang, "Breakdown phenomena in nitrogen due to repetitive nanosecond-pulses," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical*, vol. 14, no. 4, 2007.
- [124] M. Jani, K. Takaki, and T. Fujiwara, "Streamer polarity dependence of NO_x removal by dielectric barrier discharge with a multipoint-to-plane geometry," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 32, no. x, pp. 2560–2567, 1999.
- [125] K. Toda, K. Takaki, S. Kato, and T. Fujiwara, "Removal of NO and NO_x using a multipoint-type dielectric barrier discharge at a narrow gap," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 34, no. 13, pp. 2032–2036, 2001.
- [126] N. Georgescu, "Gas discharges and their applications," in *Gas Discharges and their applications* (D. Jones, J. E., ed.), (Cardiff University), ORNL/FTR-3062, Oak Ridge National Lab., TN (USA), 2008.
- [127] B. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz, and G. E. Vogtlin, "NO_x conversion chemistry in plasma-assisted catalysis," in *Diesel Engine Emissions Workshop Session V*, vol. SESSION V, 1998.
- [128] R. Wang, B. Zhang, B. Sun, N. Wang, Y. Wu, W. Gong, and S. Liu, "Apparent energy yield of a high efficiency pulse generator with respect to SO₂ and NO_x removal," *Journal of Electrostatics*, vol. 34, no. 4, pp. 355–366, 1995.

-
- [129] A. Yehia, M. Abdel-Salam, and A. Mizuno, "On assessment of ozone generation in dc coronas," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, pp. 831–835, 2000.
- [130] L. Aubrecht, J. Koller, and A. Zahoranova, "Trichel pulses in negative corona discharge on trees," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 32, pp. L87–L90, 1999.
- [131] R. Ono and T. Oda, "Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge - effect of oxygen concentration and applied voltage," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, pp. 1952–1958, 2003.
- [132] B. Penetrante, M. Hsiao, B. Merritt, G. Vogtlin, P. Wallman, M. Neiger, O. Wolf, T. Hammer, and S. Broer, "Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N₂," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. June, p. 3719, 1996.
- [133] H. H. Kim, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalyst," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 34, no. 3, pp. 604–613, 2001.
- [134] N. Georgescu, R. Minea, C. P. Lungu, and R. Physics, "Depollution experiments with repetitive pulsed corona plasmas," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 2501 – 2506, 2005.
- [135] M. Jani, K. Toda, K. Takaki, and T. Fujiwara, "Experimental comparison of electrode shapes for NO_x treatment shapes for NO_x treatment using a dielectric barrier discharge," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, no. x, pp. 3078–3082, 2000.
- [136] O. Eichwald, O. Ducasse, D. Dubois, a. Abahazem, N. Merbahi, M. Benhenni, and M. Yousfi, "Experimental analysis and modelling of positive streamer in air : towards an estimation of O and N radical production," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234002, 2008.
- [137] J. Roth, *Industrial Plasma Engineering : Volume 2 : Applications to Nonthermal Plasma Processing*. Inst of Physics Pub Inc, 2001.
- [138] I. Orlandini and U. Riedel, "Chemical kinetics of NO removal," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, pp. 2467–2474, 2000.
- [139] S. Broer and T. Hammer, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 28, no. 2, pp. 101–111, 2000.
- [140] C. McLarnon and B. Penetrante, "Effect of reactor design on the plasma treatment of NO_x," *SAE paper*, vol. 982434, pp. 49–56, 1998.
- [141] U. Kogelschatz, "Dielectric-Barrier Discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, pp. 1–46, mars 2003.
- [142] B. Eliasson, W. Egli, and U. Kogelschatz, "Modelling of dielectric barrier discharge chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 6, pp. 1279–1286, 1994.
- [143] A. Yehia, A. Mizuno, and K. Takashima, "Characteristics of the corona discharge in a wire-duct reactor," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, pp. 2807–2814, 2000.
-

- [144] M. Abdel-Salam, A. Hashem, A. Yehia, A. Mizuno, A. Turkey, and A. Gabr, "Characteristics of corona and silent discharges," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, pp. 252–260, 2003.
- [145] B. Natarajan, G. Gurumurthy, and J. Amarnath, "Simulation of point plane corona inception in dry air at Atmospheric pressure," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2008. CEIDP 2008. Annual Report Conference on*, pp. 559–562, 2008.
- [146] M. Petit, A. Goldman, and M. Goldman, "Glow currents in a point-to-plane DBD," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, pp. 2969–2977, 2002.
- [147] E. Van Veldhuizen and W. R. Rutgers, "Pulsed positive corona streamer propagation and branching," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, pp. 2169–2179, septembre 2002.
- [148] F. Daou, A. Vincent, and J. Amouroux, "Point and Multipoint to Plane Barrier Discharge Process for Removal of NO_x from Engine Exhaust Gases : Understanding of the Reactional Mechanism by Isotopic Labeling," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, no. 2, pp. 309–325, 2003.
- [149] L. Grabowski, T. Briels, E. van Veldhuizen, and A. Pemen, "Streamers in pulsed positive corona : low and high current regimes," in *Proc. 27th ICPIG Conference*, vol. 27, pp. 04–425, 2005.
- [150] T. M. P. Briels, E. van Veldhuizen, and U. Ebert, "Positive streamers in air and nitrogen of varying density : experiments on similarity laws," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234008, 2008.
- [151] A. Kulikovsky, "Positive streamer between parallel plate electrodes in atmospheric pressure air," *Journal of physics D : Applied physics*, vol. 30, p. 441, 1997.
- [152] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, and J. van Der Mullen, "Gas discharge plasmas and their applications," *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 4, pp. 609–658, 2002.
- [153] N. Jidenko, M. Petit, and J. P. Borra, "Electrical characterization of microdischarges produced by dielectric barrier discharge in dry air at atmospheric pressure," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, no. 2, pp. 281–293, 2006.
- [154] M. Kirkpatrick, W. Finney, and B. Locke, "Plasma-catalyst interactions in the treatment of volatile organic compounds and NO_x with pulsed corona discharge and reticulated vitreous carbon Pt/Rh-coated electrodes," *Catalysis Today*, vol. 89, no. 1-2, pp. 117–126, 2004.
- [155] S. Calvo, J.-m. Cormier, F. Dionnet, S. Eymerie, Y. Lendresse, O. Motret, J.-m. Pouvesle, and L. Robin, "Non-thermal plasma reactor and automotive vehicle exhaust line with such a reactor," 2007.
- [156] E. Van Veldhuizen, L. Zhou, and W. Rutgers, "Combined effects of pulsed discharge removal of NO, SO₂, and NH₃ from flue gas," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 18, no. 1, pp. 91–111, 1998.
- [157] D. Wang, T. Namihira, K. Fujiya, S. Katsuki, and H. Akiyama, "The reactor design for diesel exhaust control using a magnetic pulse compressor," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 32, no. 5, 2004.

-
- [158] Y. Lee, J. Chung, Y. Choi, J. Chung, M. Cho, and W. Namkung, "NO_x removal characteristics in plasma plus catalyst hybrid process," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, no. 2, pp. 137–154, 2004.
- [159] C.-L. Song, F. Bin, Z.-M. Tao, F.-C. Li, and Q.-F. Huang, "Simultaneous removals of NO_x, HC and PM from diesel exhaust emissions by dielectric barrier discharges," *Journal of hazardous materials*, vol. 166, no. 1, pp. 523–30, 2009.
- [160] N. Georgescu, "Gas Treatment with Repetitive Pulsed Corona Plasmas : Experiments with Various Geometries," *IEEE Transactions FM*, vol. 124, no. 10, pp. 921–926, 2004.
- [161] S. Kanazawa, J. Chang, G. Round, and G. Sheng, "Removal of NO_x from flue gas by corona discharge activated methane radical showers," *Journal of*, vol. 41, pp. 651–656, 1997.
- [162] B. Penetrante, "Exhaust aftertreatment using plasma-assisted catalysis," in *Conference : Clean Fuels 2000, San Diego, CA (US), 02/07/2000-02/09/2000*, 2000.
- [163] T. Hammer, "Plasma catalytic hybrid processes : gas discharge initiation and plasma activation of catalytic processes," *Catalysis Today*, vol. 89, no. 1-2, pp. 5–14, 2004.
- [164] K. Urashima and J. Chang, "Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, no. 5, pp. 602–614, 2000.
- [165] J. Li, W. H. Goh, X. Yang, and R. T. Yang, "Non-thermal plasma-assisted catalytic NO_x storage over Pt/Ba/Al₂O₃ at low temperatures," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 90, no. 3-4, pp. 360–367, 2009.
- [166] J. Chung, M. Cho, B. Son, Y. Mok, and W. Namkung, "Study on reduction of energy consumption in pulsed corona discharge process for NO_x removal," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 20, no. 4, pp. 495–509, 2000.
- [167] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech, and A. Rousseau, "Kinetics of the NO removal by nonthermal plasma in NO/N₂/C₂H₄ mixtures," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 25, pp. 4118–4120, 2000.
- [168] A. Fateev, F. Leipold, B. Stenum, Y. Kusano, and H. Bindslev, "Plasma chemistry in atmospheric pressure dielectric barrier discharges," *Plasma Process, Polym*, vol. 2, pp. 193–200, 2005.
- [169] B. Rajanikanth and V. Ravi, "Pulsed electrical discharges assisted by dielectric pellets/catalysts for diesel engine exhaust treatment," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 9, no. 4, pp. 616–626, 2002.
- [170] S. Daito, F. Tochikubo, and T. Watanabe, "NO_x removal Process in Pulsed Corona Discharge Combined with TiO₂ photocatalyst," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, vol. 40, no. 4, pp. 2475–2479, 2001.
- [171] B. Rajanikanth, A. Srinivasan, and V. Ravi, "Discharge plasma treatment for NO_x reduction from diesel engine exhaust : a laboratory investigation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 12, no. 1, pp. 72–80, 2005.
-

BIBLIOGRAPHIE

- [172] H. Miessner, K. Francke, R. Rudolph, and T. Hammer, "NOX removal in excess oxygen by plasma-enhanced selective catalytic reduction," *Catalysis Today*, vol. 75, pp. 325–330, juillet 2002.
- [173] H. Miessner, K. Francke, and R. Rudolph, "Plasma-enhanced HC-SCR of NOx in the presence of excess oxygen," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 36, no. 1, pp. 53–62, 2002.
- [174] R. McAdams, P. Beech, R. Gillespie, C. Guy, S. Jones, T. Liddell, R. Morgan, J. Shawcross, and D. Weeks, "Non-thermal plasma based technologies for the after-treatment of automotive exhaust particulates and marine diesel exhaust NOx," in *DEER Conference, Newport*, no. August, pp. 1–10, 2003.
- [175] J. Chae, "Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment," *Journal of Electrostatics*, vol. 57, no. 3-4, pp. 251–262, 2003.
- [176] T. Hammer, "Non-thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust gases," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, no. 3A, pp. A196–A201, 2002.
- [177] R. Tonkyn, S. Barlow, and J. Hoard, "Reduction of NOx in synthetic diesel exhaust via two-step plasma-catalysis treatment," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 40, no. 3, pp. 207–217, 2003.
- [178] H. Akiyama, S. Sakai, T. Sakugawa, and T. Namihira, "Environmental Applications of Repetitive Pulsed Power," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 14, no. 4, 2007.
- [179] R. Hironaka, M. Watanabe, E. Hotta, A. Okino, M. Maeyama, K. Ko, and N. Shimizu, "Performance of pulsed power generator using high-voltage staticinduction thyristor," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 28, no. 5, pp. 1524–1527, 2000.
- [180] N. Bowler, S. H. Yoon, and M. R. Kessler, "Dielectric Properties of PTFE Wiring Insulation as a Function of Thermal Exposure," in *2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 95–98, Ieee, octobre 2008.
- [181] P. N. Murgatroyd, A. K. Y. Chu, G. K. Richardson, D. West, G. A. Yearley, and A. J. Spencer, "Making Rogowski coils," *Design*, vol. 2, no. 1591, pp. 1218–1219, 1991.
- [182] W. Ray and C. Hewson, "High performance Rogowski current transducers," in *Industry Applications Conference, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE*, vol. 5, 2000.
- [183] M. Gaidi, *Films minces de SnO2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 1999.

Annexe I

Annexe présentant un tableau des principales collisions dans des gaz monoatomique et diatomique

$e^- + A \Rightarrow e^- + A$	collision élastique, modifie la mobilité électronique
$e^- + A \Rightarrow e^- + A^*$	excitation, création de métastables
$e^- + A \Rightarrow 2e^- + A^+$	ionisation, multiplication électronique
$e^- + A^* \Rightarrow e^- + A$	désexcitation, destruction des métastables
$e^- + A^* \Rightarrow 2e^- + A^+$	ionisation en 2 étapes, multiplication électronique
$e^- + A^+ \Rightarrow A^* + \hbar\nu$	recombinaison radiative, émission lumineuse
$e^- + A_2^+ \Rightarrow A^* + A$	recombinaison dissociative, création de métastables
$e^- + A_2 \Rightarrow e^- + A_2^v$	excitation vibrationnelle, modifie la mobilité électronique
$e^- + A_2 \Rightarrow e^- + 2A$	dissociation, création de radicaux
$e^- + A_2 \Rightarrow 2e^- + A^+ + A$	ionisation dissociative, multiplication électronique
$e^- + A_2 \Rightarrow A^- + A$	attachement dissociatif, molécule dissociative
$e^- + A^- \Rightarrow 2e^- + A$	détachement par choc électronique
$A_2^- + A_2^+ \Rightarrow 2A_2$	recombinaison ion-ion

Tableau 1 – Principales collisions liées aux décharges dans un gaz [17]

Annexe II

Annexe présentant un tableau des principales réactions de DeNOx dans un gaz contenant de la vapeur d'eau, de l'oxygène, de l'azote et des oxydes d'azote.

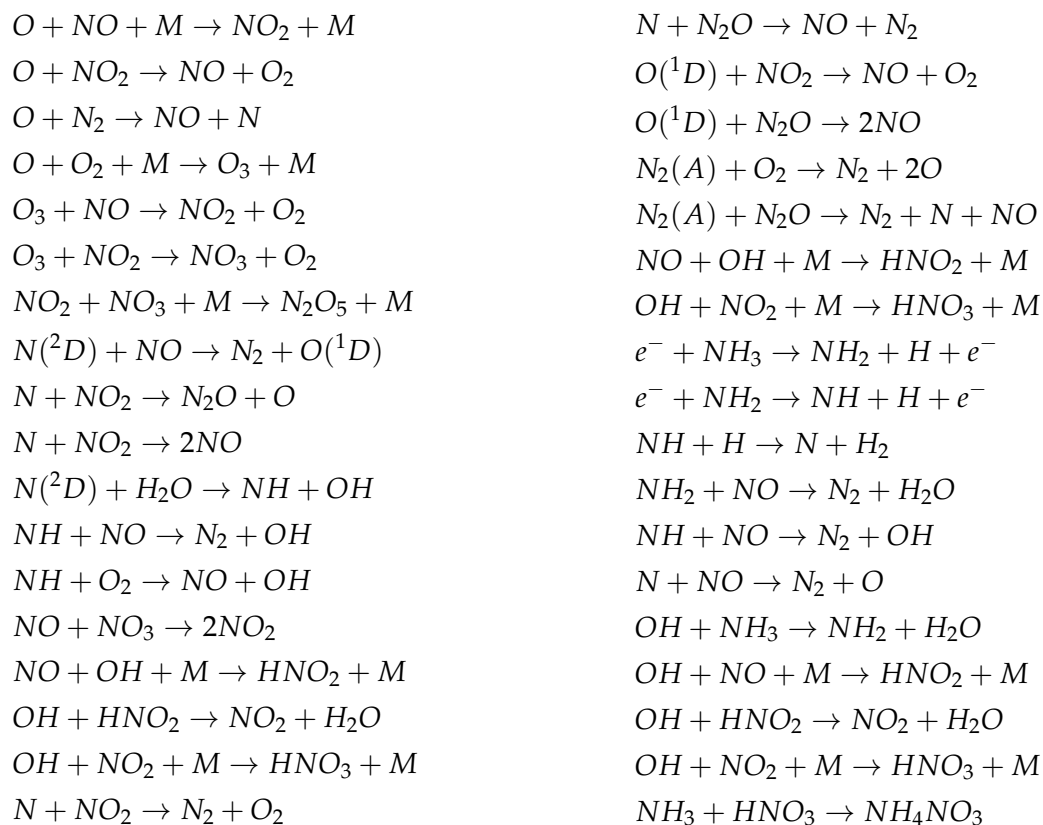


Tableau 2 – Principales réactions de DeNOx [100]

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur A. BEROUAL

et les rapports de

Monsieur M-C. BROSSEAU

Professeur - Laboratoire l'Electronique et Systèmes de Télécommunications

Université de Bretagne Occidentale - Faculté des Sciences et Techniques - 6 avenue Victor Le Gorgeu
29238 BREST cedex 3

Et de

Monsieur O. EICHWALD

Professeur - Université Paul Sabatier (UPS) - Laplace - 118, route de Narbonne
31062 TOULOUSE cedex 9

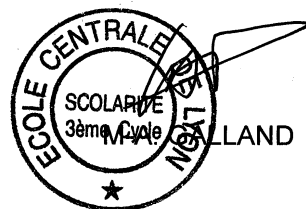
Monsieur JAFFRE Yoann-Nicolas

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE ET AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 16 septembre 2010

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes



Titre : Optimisation de réacteurs à plasmas non-thermiques pour le traitement des oxydes d'azote

Mots clés : Champs Électriques ; Haute tension ; Plasmas ; Énergie ; Réacteur ; Barrière diélectrique ; Étude expérimentale ; Dépollution ; Électrotechnique

Title : *Non-thermal plasma reactor optimizations for nitrogen oxide treatments*

Keywords : *Electric fields ; High voltage ; Plasmas ; Energy ; Reactor ; Dielectric barrier ; Experimentations ; Depollution ; Electrical engineering*

Résumé

MALGRÉ les récentes avancées technologiques, les combustions thermiques des véhicules génèrent toujours trop de gaz polluants et les systèmes purement catalytiques ne parviennent pas à les traiter efficacement pour toutes les phases de fonctionnement des moteurs. Les oxydes d'azote font partie des gaz polluants les plus préoccupants, pour lesquels il est urgent de trouver une solution. Ce travail est dédié à la mise en œuvre d'une de ces solutions par l'utilisation des plasmas non-thermiques. La maîtrise et la compréhension des décharges dans les gaz permettent de générer des plasmas non-thermiques, où seuls les électrons sont portés à haute température. Les traitements par plasmas non-thermiques ne provoquent pas d'échauffement significatif du gaz, mais produisent néanmoins des modifications moléculaires importantes. Sous l'influence de champs électriques intenses, et selon la composition initiale des gaz, les oxydes d'azote sont oxydés ou réduits. Afin de modifier favorablement la réactivité des gaz, différentes configurations géométriques de réacteurs ont été optimisées et réalisées. L'optimisation de chaque géométrie est basée sur des calculs en champ électrostatique, pour lesquels l'amplitude de la tension appliquée est inférieure à 20 kV. Certains réacteurs sont pourvus d'une barrière diélectrique, dont la disposition, les dimensions et la nature du matériau sont variables. Un banc expérimental spécifique a été réalisé pour évaluer les performances des réacteurs sur le traitement des oxydes d'azote. Différentes sources de tension ont été testées. L'analyse des décharges s'appuie sur la mesure des tensions et des courants. Les expériences ont montré que pour une géométrie fil-cylindre, associée à une source de tension AC moyenne fréquence appropriée, la réduction des oxydes d'azote dans du diazote est proche de 80 %.

Direction de recherche :

A. Beroual, Professeur à l'École Centrale de Lyon, aberoual@ec-lyon.fr

T. Aka, Maître de conférence à l'École Centrale de Lyon, taka@ec-lyon.fr

Laboratoire AMPÈRE-CNRS-UMR5005 – <http://www.ampere-lab.fr/>
Ecole Centrale de Lyon

36 Av. Guy de Collongue
69134 ECULLY CEDEX (FRANCE)

Version électronique de cette thèse :
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00xxxxxx>