



**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13
INSTITUT GALILÉE**

Mention Sciences de l'Ingénieur

Option Génie des Procédés

Abdelkader RAHMANI

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris 13

**Mise en œuvre d'un procédé plasma-catalyse destiné à la
valorisation du biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) en carburants liquides. Etude
expérimentale et modélisations**

Directeur de thèse **Mehrdad NIKRAVECH**

Soutenue le 30/05/2018

Devant le jury composé de :

Jean Michel TATIBOUËT	DR. à l'université de Poitiers (IC2MP-CNRS)	Rapporteur
Ahmed KHACEF	Dr. HDR à l'université d'Orléans (GREMI-CNRS)	Rapporteur
Patrick DA COSTA	Pr. au Sorbonne université (IJLRA)	Examinateur
Xin TU	Dr. Professor at the University of Liverpool, UK.	Examinateur
Catherine MERING	Pr. à l'université de Paris Diderot (LIED)	Examinatrice
Claudia LAZZARONI	MCF. à l'université Paris 13 (LSPM-CNRS)	Invitée
Cécilia BOBEE	Dr. à l'université de Paris Diderot (LIED)	Co-encadrante
Mehrdad NIKRAVECH	Pr. à l'université Paris 13 (LSPM-CNRS)	Directeur de thèse

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux CNRS UPR 3407

-École doctorale Galilée, ED 146-

A person grows at the expense of other people, a company grows by taking over other companies, laying waste to the earth's resources in the meantime. There is no closed cycle to hold resources within, to build up stable organised social or ecological structures. Not surprisingly, this is totally unsustainable, which is why we are faced with global warming and the energy crisis.

Dr. Mae-Wan Ho « The Rainbow and The Worm, The Physics of Organisms »

A la mémoire de notre cher ami « JARAH » qui nous a quitté trop tôt

A mes parents, à ma femme et à toute ma famille

Remerciements

Ce travail de thèse double culture a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM). Je tiens au début à remercier le Professeur Khaled HASSOUNI de m'avoir accueilli dans ce laboratoire. La partie géomatique, quant à elle, a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire Interdisciplinaires des Energies de Demain (LIED).

Je remercie Monsieur Mehrdad NIKRAVECH, Professeur à l'université Paris 13, de m'avoir donné l'occasion d'accéder à la recherche scientifique à travers un stage de master et de m'avoir donné l'opportunité de continuer en thèse. Je le remercie pour le temps qu'il a consacré à la direction de cette thèse malgré son emploi du temps chargé, de m'avoir formé avec rigueur, ferveur et patience et pour la confiance qu'il m'a accordé pour bien mener ce travail de longue haleine. Je remercie également Cécilia BOBEE, Ingénieur de recherche à l'université de Paris Diderot, d'avoir assuré l'encadrement de la partie géomatique. Merci pour sa précieuse aide au cours de ces dernières années. Je la remercie aussi pour sa serviabilité et sa gentillesse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Jean Michel TATIBOUËT, Directeur de recherche à l'université de Poitiers (IC2MP-CNRS) et à Monsieur Ahmed KHACEF Ingénieur de Recherche HDR à l'université d'Orléans (GREMI-CNRS) pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à tous les membres du jury : Catherine MERING, Claudia LAZZARONI, Patrick DA COSTA et Xin TU pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré à examiner les travaux de ma thèse.

Un «grand merci spécial » à Cathy ROND, Mamado TRAORE et Mohamed HABOUSSI pour tous les bons moments que nous avons partagé ensemble et pour leurs précieux conseils.

Merci à l'ensemble des collègues qui ont, à un moment ou à un autre, apporté leur contribution à ces travaux de thèse. Merci à Ovidiu BRINZA (Monsieur de l'ombre), responsable de la microscopie électronique au LSPM pour sa disponibilité et sa serviabilité. Merci pour ton aide pour le MEB, le MET et le Raman. T'es un vrai ami. Merci à Xavier AUBERT et à Nicolas FAGNON de m'avoir aidé à mettre en place la méthode Lissajous. Merci à Armelle MICHAU pour ses précieux conseils dans la partie modélisation. Merci à Pascal BOUTIN et à Nicolas FAGNON (encore une fois) pour toutes les pièces qui ont servi à monter les différents réacteurs et manips. Merci à Andrei KANAIEV et à Arlette VEGA GONZALEZ pour tout l'appareillage qu'ils m'ont prêté au cours de ces dernières années.

Un grand merci aux doctorants du LSPM et du LPL. Sans vous et sans nos matchs de foot de chaque vendredi, ma vie de thésard aurait été moins agréable. Mes sincères remerciements vont alors à Lahcene (on doit poursuivre l'amélioration des principes de notre humour de haine gratuite ☺), Karim (la tchatte), Benoit (mon Compagnon du chemin), Daniel (je remercie ma personne :p), Thomas (je déteste les gens :o), Ahmed (je ne sais pas mais....voilà), Zakaria (t'inquiète je s'occupe de tout), Imad (pas de soucis ton secret est bien gardé) et à Joao (le vrai Brésilien). En ce qui concerne les différentes compétitions du foot dans lesquelles nous avons

joué et perdu tous nos matchs, je vous dis surtout ne découragez pas. Nos multiples défaites ne signifient pas qu'on est nuls. Ça veut juste dire qu'on est plus mauvais que les autres équipes...Aller FC Plasma Espoir...you will never walk alone ;)

Sarah, Sarah, t'étais mon compagnon du bureau (le fameux open space), t'es ma grande sœur et ma confidente, on a souffert ensemble et on a soutenu ensemble. J'ai adoré tous les plats que t'as préparé, tous les débats que nous avons eu et tous les moments que nous avons partagé. Je t'ai appris mon langage secret (sissya) et tu m'as appris pratiquement tout ce que je sais aujourd'hui dans la médecine. Je crois alors qu'on est quitte. Ça y'est ça y'est comme elle dit ta magnifique princesse « Kenza ». Je profite ici pour remercier Hiba, la nouvelle post-doc. T'es arrivée à la fin de ma thèse et pourtant t'es voilà parmi les personnes que je dois absolument remercier. Merci pour ta serviabilité et pour ta gentillesse. Merci surtout pour ton aide pour la mise en page finale de ce manuscrit. Un grand merci aussi à Fatah. Je n'oublierai jamais ton soutien et tes conseils. Ton expression (tu ne te décourages surtout pas) raisonne encore dans ma tête. Merci infiniment chef.

Je souhaite aussi dire un sincère "merci" à tous les stagiaires avec qui j'ai pu travailler et qui ont mis la main à la pâte (particulièrement : Karl, Zouher, Noric, Haythem, Bechir et Yunus).

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de leur accueil chaleureux.

Je remercie infiniment mes chers parents, mes frères et ma sœur de leurs constants encouragements. Je voudrai leurs exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

A ma femme Dalila, Une infinie gratitude. Sans ta présence, ta patience, ton soutien moral et ta compréhension, je n'aurai jamais pu aller au bout de ce manuscrit et de cette extraordinaire expérience.

Abdelkader RAHMANI

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Méthanisation et territoires	7
I.1. Introduction.....	9
I.2. La méthanisation.....	9
I.2.1. Voies de valorisation du biogaz	12
I.2.1.1. Injection dans le réseau de gaz naturel	12
I.2.1.2. La cogénération	13
I.3. Etat de la méthanisation en Europe et en France	14
I.3.1. En Europe.....	14
I.3.2. En France.....	16
I.3.2.1. Etat de l’art	16
I.3.2.2. Les verrous	18
I.4. Contraintes et renforcement du développement de la méthanisation à la ferme en France par voie de plasma-catalyse : une approche territoriale	21
I.4.1. Modélisation géomatique du développement de la méthanisation en France, état de l’art	21
I.4.2. Mise en place d’un outil d’aide à la décision multicritères, spatialisé et à grande échelle	23
I.4.3. Etape 1 : Critères retenus pour l’étude SIG.....	24
I.4.4. Etapes 2 et 3 : constitution et mise en forme de la base de données	25
I.4.4.1. La taille et les types d’élevage en France	25
I.4.4.2. Les unités de méthanisation en fonctionnement.....	25
I.4.4.3. Les unités de compostage	25
I.4.4.4. Les réseaux de valorisation du biogaz	26
I.4.4.5. Les zones en excédent structurel	26
I.4.5. Etapes 4 et 5 : définitions des aires d’influence des critères retenus, et pondération .	27
I.4.5.1. La taille de la ferme et pouvoir méthanogène des déchets agricoles.....	27
I.4.5.2. Vers des unités de méthanisation collectives.....	29

I.4.6. Définition des aires d'influences et accès concurrentiel aux ressources, construction de l'indicateur <i>gisement</i> I_{gis} (étape 6)	32
I.4.6.1. Les plateformes de compostage (critère $I_{compostage}$)	32
I.4.6.2. Accès concurrentiel aux matières premières (critère $I_{concurrency}$)	33
I.4.6.3. Construction de l'indicateur I_{gis}	35
I.4.7. Croisement des données spatiales : détermination des potentiels de biogaz valorisables et non valorisables par les réseaux actuels (étapes 7 et 8).....	37
I.4.7.1. L'accès au réseau gazier	37
I.4.7.2. L'accès au réseau public d'électricité.....	39
I.4.7.3. L'accès au réseau de chaleur	41
I.4.7.4. Croisement des données spatiales.....	43
I.5. Synthèse sur la valorisation actuelle du biogaz d'origine agricole.....	46
I.6. Un pas vers la valorisation décentralisée du biogaz	48
I.7. Référence	49
Chapitre II. Etat de l'art et objectifs de l'étude	53
II.1. Introduction	55
II.2. Une brève histoire des plasmas froids	55
II.2.1. Définition	55
II.2.2. Applications des plasmas froids.....	56
II.2.3. Les Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)	56
II.2.4. Physique d'une DBD	58
II.2.4.1. Mécanismes d'amorçage d'un plasma dans un réacteur DBD.....	59
II.2.4.2. L'importance de la barrière diélectrique	62
II.2.4.3. Le cas d'une DBD remplie avec un lit fixe de catalyseurs solides	64
II.3. Reformage à Sec du Méthane (RSM).....	65
II.4. Couplage plasma-catalyse	68
II.4.1. Catalyseurs utilisés lors du couplage plasma-catalyse pour le RSM.....	71
II.4.2. RSM par voie plasma-catalyse en vue de produire des carburants liquides	74
II.5. Diagnostic des DBDs.....	77
II.6. Spray Plasma (SP), un procédé innovant d'élaboration	79

II.6.1. Génération de l'aérosol	80
II.6.2. Evaporation de l'aérosol	82
II.6.3. Dépôt d'oxydes métalliques.....	85
II.6.4. Influence des paramètres du plasma sur le dépôt.....	85
II.7. Objectifs de l'étude expérimentale	87
II.8. Références	88
Chapitre III. Modélisation cinétique de la réaction de Reformage Sec du Méthane dans une décharge DBD	95
III.1. Introduction	97
III.2. Présentation du modèle	97
III.3. Le système d'équations	99
III.3.1. Equation globale de masse :	99
III.3.2. Equation de conservation des espèces	99
III.3.3. Equation de conservation de l'énergie.....	99
III.3.4. Equation d'énergie électronique	100
III.3.5. Equation d'état.....	101
III.4. Les données d'entrée	101
III.4.1. Les données cinétiques	102
III.4.2. Les données thermodynamiques.....	106
III.5. Modélisation cinétique des DBDs.....	106
III.5.1. Etat de l'art des différentes approches de modélisation des DBDs	106
III.5.2. Approche de modélisation de DBD adoptée	108
III.5.3. Les conditions initiales du modèle	110
III.6. Validation du modèle cinétique.....	113
III.7. Références	118
Chapitre IV. Matériels et méthodes.....	121
IV.1. Introduction	123

IV.2. Dispositif expérimental RSM.....	123
IV.2.1. Présentation générale de l'installation RSM	123
IV.2.2. Le réacteur de Décharge à Barrière Diélectrique Surfacing SDBD	126
IV.2.3. Méthodes de réalisation du bilan de matière	127
IV.2.3.1. Chromatographe en phase Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Masse (GCMS)	128
IV.2.3.2. Micro-chromatographe Varian star 4900.....	128
IV.2.3.3. Chromatographe Varian 3900.....	130
IV.2.4. Méthodes de réalisation du bilan d'énergie.....	133
IV.2.4.1. Méthode tension-courant	133
IV.2.4.2. Méthode Lissajous	135
IV.2.4.3. Comparaison entre les deux méthodes.....	138
IV.3. Formules et calculs.....	138
IV.3.1. Taux de conversion	139
IV.3.2. Sélectivité	140
IV.3.3. Energie spécifique	141
IV.3.4. Efficacité énergétique.....	141
IV.3.5. Temps de séjour apparent :.....	142
IV.4. Méthodes d'élaboration des catalyseurs	142
IV.4.1. Imprégnation	143
IV.4.2. Polyol	144
IV.4.3. Réacteur Spray Plasma en lit-fluidisé: FSP (Fluidized Spray Plasma)	145
IV.4.3.1. Le choix du matériau du support	145
IV.4.3.2. Conditions d'élaborations	147
IV.4.3.3. Préparation de la surface des billes.....	150
IV.4.4. Résumé des catalyseurs et des procédés d'élaboration.....	151
IV.5. Méthodes de caractérisation des catalyseurs élaborés	151
IV.5.1. Microscopie électronique à balayage	151
IV.5.2. Microscopie électronique à balayage et microanalyse au rayon X MEB-EDX.....	152
IV.5.3. Spectroscopie Raman	153

IV.5.4. Spectrométrie par torche à plasma ICP (Plasma à couplage inductif)	154
IV.6. Résultats de caractérisation des catalyseurs élaborés.....	155
IV.6.1. X%ZnO-Y%CuO/Al ₂ O ₃	155
IV.6.1.1. Justification du choix	155
IV.6.1.2. Caractérisation ICP OES de X%ZnO-Y%CuO/Al ₂ O ₃	156
IV.6.1.3. Caractérisation de CuO/Al ₂ O ₃	157
IV.6.1.4. Caractérisation du dépôt sur la surface des parois du réacteur FSP	159
IV.6.1.5. Caractérisation de 60%CuO-40%ZnO/Al ₂ O ₃	162
IV.6.1.6. Caractérisation de 30%CuO-70%ZnO/Al ₂ O ₃	163
IV.6.2. NiCo/Al ₂ O ₃	164
IV.6.2.1. Justification du choix	164
IV.6.2.2. Caractérisation de NiCo/Al ₂ O ₃	164
IV.6.3. TiO ₂ /SiO ₂ et Ag/TiO ₂ /SiO ₂	165
IV.6.3.1. Justification du choix	165
IV.6.3.2. Caractérisation de TiO ₂	166
IV.6.3.3. Caractérisation de l'Ag/TiO ₂ /SiO ₂	167
IV.6.4. Pt/Al ₂ O ₃ et Ru/Al ₂ O ₃	169
IV.7. Conclusion	170
IV.8. Références	172
Chapitre V. Etude expérimentale du Reformage du Méthane dans une Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive générée à température ambiante et à pression atmosphérique	175
V.1. Introduction.....	177
V.2. Réactivité de la décharge SDBD à la pression atmosphérique.....	177
V.3. Influence de l'Energie Spécifique Injectée (SEI) dans le plasma.....	179
V.3.1. Influence de la SEI sur la réactivité	180
V.3.2. Influence de la SEI sur l'efficacité énergétique effective	182
V.3.3. Influence de la SEI sur la tension de claquage.....	187
V.3.4. Influence de la SEI sur le bilan de carbone.....	191
V.4. Effet de l'Argon sur le RSM.....	195
V.4.1. Influence de l'Ar sur le comportement de la décharge et la tension de claquage du mélange CH ₄ -CO ₂	196
V.4.2. Influence de l'Ar sur la densité électronique	197
V.4.3. Influence de la dilution par l'Ar sur la conversion et la réactivité.....	199

V.4.4. Influence de la dilution par l'Ar sur l'efficacité énergétique.....	201
V.4.5. Influence de la dilution par l'Ar sur la distribution des produits gazeux.....	202
V.4.6. Influence de la dilution par l'argon sur la distribution des produits liquides.....	204
V.5. Effets de la vapeur d'eau sur le RSM	207
V.5.1. Effets de la vapeur d'eau et de l'énergie spécifique injectée	208
V.5.2. Effets de la quantité de la vapeur d'eau injectée.....	218
V.6. Effets du rapport CH ₄ /CO ₂	220
V.6.1. Effets du rapport CH ₄ /CO ₂ sur la réactivité	220
V.6.2. Effets du rapport CH ₄ /CO ₂ sur la distribution des produits gazeux.....	223
V.6.3. Effets du rapport CH ₄ /CO ₂ sur la distribution des produits liquides	224
V.7. Couplage plasma-catalyse pour le RSM.....	226
V.7.1. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la réactivité	226
V.7.2. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la distribution des produits gazeux.....	230
V.7.3. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la distribution des produits liquides	233
V.8. Conclusion	242
V.9. Références.....	245
Chapitre VI : Analyse des chemins réactionnels du RSM prédominants	249
VI.1. Introduction	251
VI.2. Le RSM à l'échelle de la nanoseconde	251
VI.2.1. Evolution temporelle de la densité et la température électronique.....	251
VI.2.2. Evolution temporelle de la fraction molaire des réactifs	253
VI.2.3. Evolution temporelle des fractions molaires d'espèces intermédiaires	259
VI.2.4. Evolution temporelle des fractions molaires des produits	261
VI.3. Influence de la dilution par l'Ar	270
VI.4. Influence du rapport CH ₄ /CO ₂	274
VI.4. Conclusion.....	277
VI.5. Références	279
Conclusion générale et perspectives.....	281
Annexes	289
Annexe I. 1 : La production d'énergie primaire de biogaz dans les pays de l'union européenne à la fin de 2013 (EurObservER, 2014).	289

Annexe I. 2 : la distribution de production de l'électricité à partir du biogaz en France - septembre 2016 (MW).....	290
Annexe I. 3 : Les cartographies des jeux de données utilisés dans cette étude	291
Annexe II. 1 : Décharge couronne.....	296
Annexe II. 2 : Plasma luminescente à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Glow Discharge APGD).....	296
Annexe II. 3 : Arc glissement (GA)	297
Annexe III. 1 : Schéma cinétique	298
Annexe III. 2 : Exemple de calcul des coefficients cinétiques d'une réaction d'impact électronique d'ionisation dissociative de CH ₄	313
Annexe IV.1 : Spectre GCMS	315
Annexe IV.2 : Exemple de spectre Micro-GC obtenu lors de l'analyse des produits gazeux du RSM.....	318
Annexe IV.3 : Les courbes d'étalonnage de la CPG	319
Annexe V.1 : Tension de claquage en fonction des catalyseurs.....	323
Annexe VI. 1 : Réactions Impliquant CH ₄ à l'instant t=1,015E-6 s (maximum du pulse) :	324
Annexe VI. 2 : Réactions Impliquant CO ₂ à l'instant t=1,015E-6 s (maximum du pulse) :	325
Annexe VI. 3 : Réactions Impliquant CH ₄ à l'instant t=1E-4 s (phase de post-décharge) :	326
Annexe VI. 4 : Réactions Impliquant CO ₂ à l'instant t=1E-4 s et à l'instant t=1E-3 s (phase de post-décharge) :.....	327
Annexe VI. 5 : Liste de réactions de formation de produits du RSM à l'instant t=1E-3 s (phase de post-décharge).....	328

Introduction générale

Le biogaz est le résultat de la dégradation des déchets organiques, autrement désignée méthanisation ou digestion anaérobie. Il s'agit d'un mélange gazeux composé de 60% de méthane et de 40% de dioxyde de carbone qui dispose d'un pouvoir calorifique important, 6 kWh/Nm³. Ces deux produits sont des Gaz à Effet de Serre (GES), émis en quantités importantes dans l'atmosphère. La valorisation du biogaz s'inscrit dans les objectifs de la communauté européenne qui, d'ici 2020, visent une réduction des émissions de GES de 50% par rapport au taux de 1990, et une augmentation de la part des énergies renouvelables, dont le biogaz, jusqu'à 20% de l'énergie totale. La gestion et la valorisation des déchets organiques prennent alors une place importante dans le secteur de la production des énergies renouvelables, d'autant plus que le potentiel théorique de l'énergie primaire issue du biogaz devrait atteindre, en 2020, 166 millions de tonnes équivalent pétrole (tep) dans les pays de l'union européenne (EurObservER, 2014).

Il existe actuellement deux principales voies de valorisation du biogaz : la cogénération (production d'électricité et de chaleur) et l'injection dans le réseau gazier sous forme de bio-méthane. Le prix bon marché de rachat de l'électricité par les distributeurs influence fortement le développement de la valorisation par cogénération. Par ailleurs, les problèmes de stockage du bio-méthane qui peuvent survenir et les difficultés du raccordement des unités de méthanisation dans les zones rurales trop éloignées de ces réseaux de distribution sont les principales contraintes liées à ces deux procédés de valorisation.

Ce travail de thèse vise la mise en œuvre d'un procédé de transformation du biogaz en carburants liquides. Ainsi ce procédé permettrait de réduire les émissions de GES et de stocker l'énergie sous forme liquide. Ce dispositif est destiné aux régions rurales éloignées du réseau gazier et des postes électriques qui ne peuvent pas valoriser leurs biogaz par cogénération ni sous forme de bio-méthane. Le procédé alternatif à ces deux derniers doit alors (i) être capable de fonctionner à la température ambiante, (ii) être caractérisé par un démarrage rapide et une faible inertie ; (iii) s'adapter à un fonctionnement discontinu (variations saisonnières de la production du biogaz) et (iv) être simple d'utilisation, *i.e.* ne pas nécessiter la présence ou l'intervention ponctuelle de personnels techniques.

Le procédé **Reformage à Sec du Méthane (RSM) par voie plasma-catalyse** semble réunir tous ces critères. Ce couplage plasma-catalyse tire avantage de la grande réactivité d'un milieu

plasma, à température ambiante, et de la possibilité d'orienter le RSM par l'utilisation d'un **catalyseur** pour la formation des carburants liquides. Jusqu'à présent, la plupart des études référencées dans la littérature utilise ce procédé pour former le gaz de synthèse à partir du biogaz. Rares sont les études qui visent la formation des carburants liquides (Snoeckx et al., 2017b), ce qui fait l'originalité de ce travail de thèse. Ce procédé fait appel au savoir-faire dans divers domaines, en particulier : la mise en œuvre de réacteurs plasma-catalyse, la chimie analytique, l'élaboration et la caractérisation de catalyseurs, la modélisation numérique de la cinétique,...etc. De plus, compte tenu du fait que la valorisation du biogaz par les procédés de cogénération ou par l'injection dans les réseaux gaziers est en voie de développement, il nous paraît nécessaire d'estimer le potentiel d'implantation du procédé plasma-catalyse sur le territoire français, et plus particulièrement dans les zones rurales éloignées des réseaux de valorisation actuels. Nous proposons donc de réaliser une modélisation géomatique des potentialités de valorisation « décentralisée » du biogaz par voie plasma-catalyse sur ces zones non-connectées aux réseaux de distribution.

Le développement du procédé plasma-catalyse et les modélisations géomatiques constituent alors les deux volets de ce projet de thèse *double culture*. Ces deux volets ont été menés en parallèle, la partie expérimentale au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (CNRS/ LSPM/ Université Paris 13) et la partie géomatique au Laboratoire Interdisciplinaire des Energies de Demain (LIED/ Université Paris Diderot). Ce travail de thèse entre dans le cadre du projet REDO-ECOR (REvalorisation des Déchets Organiques en Energie éCOResponsable), programme interdisciplinaire SPC « Energie, Territoires et Sociétés ». Notre projet a bénéficié alors du soutien financier de l'Université Sorbonne Paris Cité (USPC) dont l'Université Paris 13 est membre fondateur.

L'objectif de mon travail de thèse est double :

- ✓ La partie sciences expérimentales vise à améliorer l'efficacité énergétique du procédé RSM et de développer des catalyseurs, capables d'orienter cette réaction vers la formation des carburants liquides, par plusieurs procédés et notamment le procédé Fluidized Spray Plasma (FSP).
- ✓ Etudier par le biais d'une modélisation géomatique les potentialités d'implantation du procédé étudié sur le territoire français à fine échelle spatiale (échelle communale) dans les zones agricoles non raccordables aux réseaux de distribution, tout en prenant en considération l'état actuel du développement du secteur de la méthanisation.

Ce manuscrit de thèse est structuré en six parties :

Le chapitre I, présente brièvement le contexte de la méthanisation en Europe et en France avant de se concentrer sur le potentiel de biogaz issu des déchets agricoles en France. Afin d'évaluer la capacité du système énergétique français actuel à valoriser ce biogaz, nous avons développé un modèle spatial multicritères sous Système d'Information Géographique (SIG). Dans ce modèle, nous considérons la cogénération et l'injection dans le réseau gazier comme étant les deux principales voies de valorisation du biogaz. Les problématiques abordées sont les suivantes : i/ Quelle est la potentialité de valorisation du biogaz en France ? Quelle part du biogaz total peut actuellement être valorisée ? Et quelle est celle qui reste à valoriser ?

Dans le **Chapitre II**, essentiellement bibliographique, nous décrivons les **plasmas froids** et nous présentons quelques applications basées sur cette technologie. Une attention particulière est portée aux Décharges à Barrière Diélectrique et aux mécanismes d'amorçage du plasma dans ces réacteurs. Nous passerons ensuite en revue les grandes lignes de RSM à partir de quelques exemples issus de la littérature afin de mettre en avant les verrous technologiques qui caractérisent ce procédé. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous traiterons la thématique portant sur l'interaction plasma-catalyse et nous introduirons le procédé FSP qui sera adapté par la suite pour élaborer des catalyseurs à base de métaux de transition destinés au RSM.

La compréhension et le développement du procédé RSM par plasma-catalyse nécessite la mise en œuvre des modèles multi-échelles et des techniques d'analyse et de caractérisation spécifiques.

Dans le **Chapitre III**, nous présentons le modèle numérique global 0D que nous avons développé sur le logiciel commercial Ansys Chemkin afin d'étudier la cinétique du RSM et d'identifier les différents processus qui régissent ce procédé. La comparaison des résultats de ce modèle avec les résultats expérimentaux sera présentée dans ce chapitre pour la validation du modèle.

Le **Chapitre IV**, quant à lui, est dédié à la description des deux dispositifs expérimentaux développés durant cette thèse notamment le **RSM** et le **FSP**.

Dans un premier temps, nous décrivons le réacteur plasma-catalyse Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive (SDBD) utilisé pour réaliser le **RSM**. Par la suite, nous présentons le système d'analyse chimique, basé sur les méthodes chromatographiques, mis en place afin

d'établir le bilan de matière. Le système de mesure de la puissance mise en place durant cette thèse afin d'établir le bilan d'énergie sera également présenté.

Dans un deuxième temps, nous présentons les différentes voies d'élaboration des catalyseurs utilisées et développées, notamment la méthode Fluidized Spray Plasma (**FSP**) ainsi que le principe de fonctionnement des techniques de caractérisation des solides. Dans la dernière partie de ce chapitre, les résultats de caractérisation des différents catalyseurs élaborés seront présentés et interprétés.

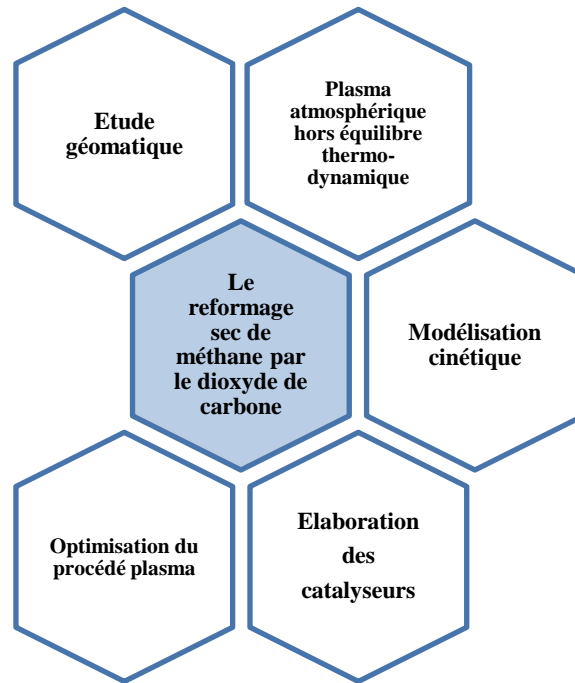
Le **Chapitre V** est consacré à la présentation des résultats expérimentaux du RSM dans une SDBD.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sans catalyseur hétérogène. Dans un premier temps, une étude sera menée sur l'influence de la puissance électrique et du débit total du flux réactif, paramètres connus pour être les plus influents, sur la conversion du CH₄ et du CO₂ ainsi que sur l'efficacité énergétique du procédé. Dans un deuxième temps, nous présentons l'effet de la dilution du flux réactif par l'argon sur le RSM. Par la suite, de la vapeur d'eau (H₂O_v) a été volontairement ajoutée au mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar). La dissociation de H₂O_v par des collisions d'impact électronique peut produire des radicaux OH et H qui sont connus pour développer des réactions radicalaires et influencer les mécanismes réactionnels. Dans cette partie, nous nous focalisons sur l'effet de l'ajout de H₂O_v sur le taux de conversion et la distribution des produits liquides.

La deuxième partie de ce chapitre expose les résultats du RSM avec **catalyse hétérogène**. Nous comparons les performances des différents catalyseurs et les conséquences de leurs utilisations notamment sur la distribution des produits liquides.

Dans le **Chapitre VI**, nous analysons les résultats du modèle validé au chapitre III afin d'identifier les différents mécanismes de conversion de CH₄ et de CO₂ mais aussi de formation des produits et des espèces intermédiaires, à l'échelle de la nanoseconde. Ainsi, l'influence des paramètres expérimentaux en particulier : la puissance électrique, le pourcentage en argon et le rapport CH₄/CO₂ sur ces mécanismes réactionnels sera illustrée.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion et dresserons les perspectives de ce travail de recherche.

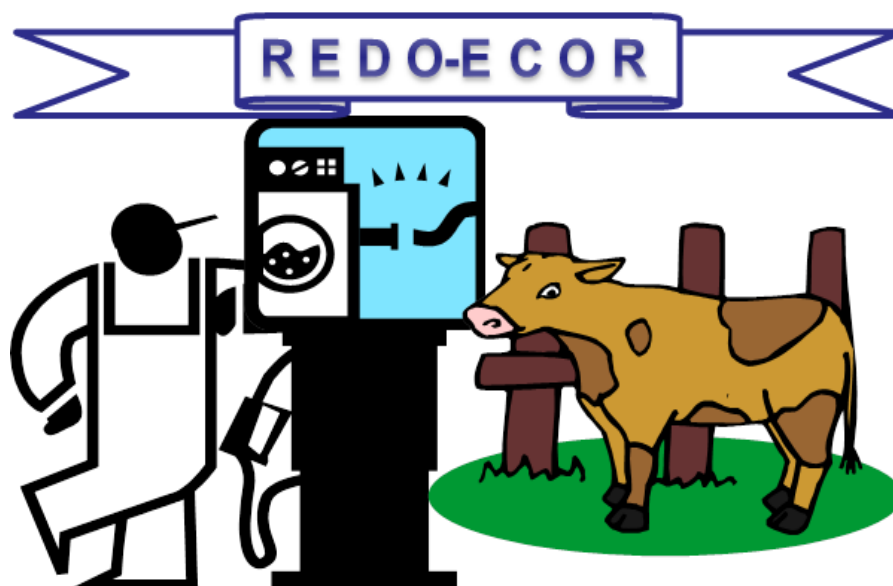


Références bibliographiques :

- EUROSERVER 2014. Biogas-Barometer-2014. *Barometer*. EurObservER.
- SNOECKX, R., RABINOVICH, A., DOBRYNIN, D., BOGAERTS, A. & FRIDMAN, A. 2017. Plasma-based liquefaction of methane: The road from hydrogen production to direct methane liquefaction. *Plasma Processes and Polymers*, 14, 1600115.

Chapitre I. Méthanisation et territoires

Mise en œuvre d'un outil multicritères d'aide à la décision pour la valorisation des déchets agricoles et l'implantation d'unités de méthanisation



Projet REDO-ECOR

REvalorisation des Déchets Organiques en Energie éCOResponsible

I.1. Introduction

Ce chapitre présente le volet géomatique de cette thèse *double culture* et se focalise sur la valorisation du biogaz issu de la méthanisation des déchets agricoles en France. L'objectif de cette étude est de faire ressortir les territoires en France où le biogaz ne peut pas être valorisé par les procédés actuels, *i.e.* par cogénération ou sous forme de bio-méthane injectable. Ces territoires seront alors des zones d'implantation favorables au développement de procédés alternatifs tels le procédé plasma-catalyse qui fait notre objet d'étude dans la partie expérimentale de cette thèse. Optimiser le choix d'implantation spatiale des unités de méthanisation agricoles est un véritable enjeu de société, catalysé par le plan « Energie Méthanisation Autonomie Azote » (EMAA) qui vise la mise en place de 1000 unités de méthanisation agricoles d'ici 2020. Un développement durable de cette filière de méthanisation doit être conditionné par une bonne planification territoriale. Un moyen d'optimiser les choix d'implantation des futures unités de méthanisation est de développer un système d'information géomatique (SIG).

Ce chapitre se décompose en trois parties. En premier lieu, nous présenterons le processus de méthanisation, qui est une voie de valorisation des déchets organiques, ainsi que les différents procédés actuels qui permettent la valorisation du biogaz, issu de la méthanisation, à grande échelle. Dans un deuxième temps, nous exposerons les particularités du modèle français de méthanisation ainsi que les conditions de fiabilité financière de ce secteur. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous exposerons l'outil d'aide à la décision multicritères, construit dans un Système d'Information Géographique (SIG), pour i / évaluer la capacité du modèle français actuel de méthanisation à valoriser le biogaz et pour ii/ proposer dans un dernier temps des solutions pour améliorer le modèle français de valorisation des déchets agricoles.

I.2. La méthanisation

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un procédé biologique qui permet la dégradation de toute matière organique par des bactéries en absence d'oxygène et de lumière. Ces micro-organismes existent à l'état naturel dans le lisier et se développent dans les milieux sans oxygène. Le processus de méthanisation produit deux composés : le biogaz et le digestat. Le biogaz est un mélange gazeux constitué majoritairement de méthane (50% à 70%), de dioxyde de carbone (20% à 50%), d'eau et d'autres gaz en trace tels que : NH_3 , N_2 et H_2S . Le digestat

est un résidu liquide ou solide, obtenu après 40 à 60 jours de digestion, composé de matières organiques non dégradées et de minéraux. Il peut être utilisé comme engrais complet et être épandu directement, sans prétraitement (ADEME et al., 2011).

Les travaux actuels sur le procédé de méthanisation (Castro et al., 2017, Khan et al., 2017, Kress et al., 2017, Li et al., 2017, Liu et al., 2017) portent en grande partie sur le contrôle ou l'ajustement des paramètres du procédé de transformation en vue d'améliorer la production de biogaz et d'accélérer le processus tout en maintenant l'équilibre bactérien au sein de la chaîne de dégradation. Cet équilibre, fragile, dépend des différentes familles de bactéries interdépendantes, les rejets des unes étant les aliments des autres. Le contrôle de cet équilibre bactérien se fait par un suivi des différents paramètres du procédé (le pH, la température, la composition du biogaz, la nature et l'état de la matière à dégrader et le degré de dégradation du digestat) (Bollon, 2012).

Le choix des substrats est fondamental car il détermine la quantité de biogaz produite, le dimensionnement de l'unité ainsi que sa rentabilité (ATEE, 2013). Chaque substrat est caractérisé par un potentiel méthanogène (ou autrement dit : pouvoir méthanogène) (ADEME et al., 2011), défini comme étant le volume maximal de méthane produit par tonne de matière fraîche (Figure I. 1). Ce potentiel méthanogène dépend principalement de la composition de la matière organique.

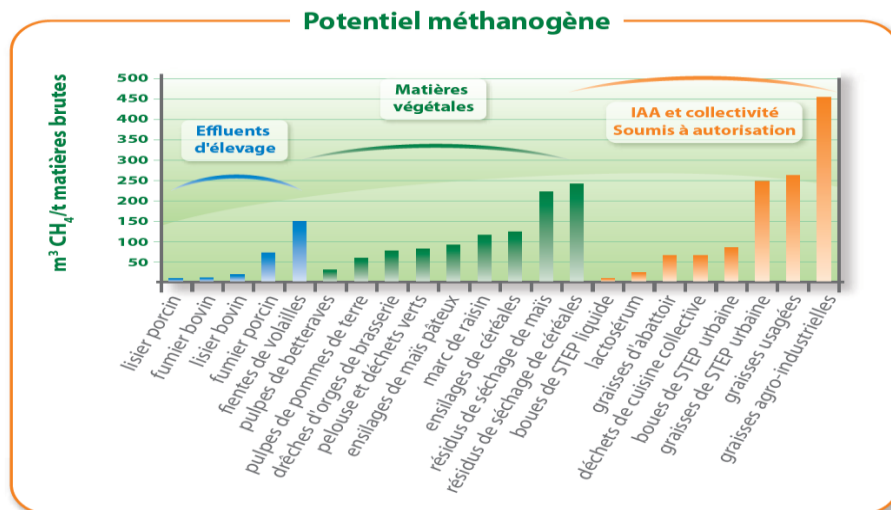


Figure I. 1: Exemple de potentiel méthanogène de différentes matières (ADEME et al., 2011)

Un approvisionnement stable et équilibré du digesteur est indispensable pour assurer la durabilité du processus. Les principaux paramètres qui déterminent cet équilibre sont le taux de graisses, le taux de protéines, la concentration en ammonium et le rapport C/N (ADEME et al.,

2011). Si cette stabilité n'est pas assurée, une vidange du digesteur et un redémarrage progressif sur 3 à 4 mois sont alors nécessaires pour relancer la méthanisation. Le tableau I. 1 montre un exemple de la composition d'un approvisionnement équilibré (mélange de lisiers, de résidus céréaliers et fruitiers et de graisses) pour une unité de méthanisation d'une capacité de 170 kWe. L'ajout de matières végétales et de graisses (sources Industrie Agro-Alimentaire et collectivités) tend à augmenter le pouvoir méthanogène des intrants.

Tableau I. 1: Exemple d'un approvisionnement pour une unité de méthanisation d'une capacité de 170 kWe (ADEME et al., 2011).

Matières entrantes 6550 t/an à 19% de matière sèche	Répartition du tonnage	Répartition de l'apport en énergie
1800 m ³ de lisier de porc	27%	6%
2900 m ³ de lisier bovin	44%	12%
600 t d'issues de céréales	9%	40%
250 t de graisse	4%	29%
1000 t de déchet de fruit	16%	13%

Le digestat est peu odorant par rapport aux substrats de méthanisation, ce qui favorise les conditions de stockage et d'épandage. De plus, le potentiel fertilisant est amélioré au sens où non seulement la méthanisation conserve la quantité totale en nutriments N, P et K, mais permet aussi de transformer l'azote initialement organique (N organique) en ammoniac (NH₄⁺), une forme plus assimilable par les sols. Il est également possible de traiter le digestat avant l'épandage, en le séparant en deux phases : une phase liquide riche en azote ammoniacal et une phase solide riche en matière organique et éléments phosphatés facilement transportables. Séparer le digestat en deux phases et n'épandre que la phase solide pauvre en azote permet de résorber les excédents de déjections animales tout en améliorant les pratiques agricoles. La partie liquide peut être commercialisée comme engrais minéral.

Notons que la séparation du digestat en deux phases est particulièrement intéressante dans les Zones d'Excédent Structurel (ZES). Les ZES sont des cantons dont la charge azotée d'origine animale est supérieure à 170 kg/ha, valeur fixée par la directive nitrates (ADEME et al., 2011). Cet excès en charge azotée est en partie responsable des phénomènes d'eutrophisation, et même de « zones mortes » en mer ou dans les estuaires. Plusieurs mesures de résorption des nitrates ont été mises en place afin de réduire la pollution des eaux par les nitrates d'origine agricole ; à titre d'exemples citons le traitement des déjections, le transfert des effluents d'élevage vers des cantons hors ZES et la réduction du cheptel (ONEMA, 2016).

I.2.1. Voies de valorisation du biogaz

Le biogaz est composé de 60% de méthane et dispose d'un Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) de 5,96 kWh/Nm³, ce qui représente l'équivalent de 0,7 L d'essence (Leng et al., 2006). Généralement, son stockage se fait à pression atmosphérique dans une géo-membrane pour une durée qui ne dépasse pas 5 heures. La valorisation du biogaz représente un enjeu environnemental pour réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Il existe principalement deux voies de valorisation du biogaz : l'injection dans le réseau de gaz naturel et la cogénération. Ces deux procédés nécessitent un traitement préalable du biogaz qui consiste en l'élimination des composés indésirables, notamment les siloxanes et H₂S (leCloirec, 2003) ; (Levy, 1996).

I.2.1.1. Injection dans le réseau de gaz naturel

Une des voies de valorisation du biogaz est l'injection dans le réseau gazier. Un traitement préalable s'impose avant la phase d'injection. Il faut tout d'abord l'épurer, l'enrichir en méthane jusqu'à 95% et l'odoriser. Détaillons trois procédés d'extraction du méthane : la condensation cryogénique, les procédés membranaires et les procédés de transfert.

Un des procédés les plus intéressants est la condensation cryogénique. Ce procédé consiste à comprimer le biogaz à haute pression (30 bars) et à basse température (-50°C). Les températures d'ébullition des différents constituants du biogaz étant très différentes, ce procédé permet de séparer le méthane de la quasi-totalité des autres composés. Ce procédé est néanmoins énergivore, ce qui explique l'abandon de la technique de condensation cryogénique dans le secteur de la valorisation du biogaz (Boulinguez and Le Cloirec, 2011).

La séparation des constituants du biogaz peut également être réalisée par des procédés membranaires. Cette technique présente cependant un autre type de difficulté qui est la faible tenue chimique des membranes, détériorées en raison de la présence de certains composés en traces dans le biogaz (Liu et al., 2005).

Les procédés de transferts tels que l'absorption et l'adsorption se montrent les mieux adaptés pour le traitement du biogaz. L'opération se fait dans une colonne garnie d'une hauteur de l'ordre de 10 m dans laquelle le biogaz circule à contre-courant du solvant de lavage (eau ou autre solvant à base de glycol). Afin d'augmenter le transfert de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène vers la phase liquide, il faut d'une part augmenter la pression dans la colonne, et

d'autre part baisser la température du solvant. Les Composés Organiques Volatiles (COV) restants sont, quant à eux, retenus par une unité d'absorption de charbon actif (leCloirec, 2003).

Un exemple de système d'épuration du biogaz est montré sur la Figure I. 2 (Boulinguez and Le Cloirec, 2011). Le traitement débute par une compression du mélange gazeux et une extraction des composés indésirables pour les équipements utilisés, notamment le H_2S dans une unité d'absorption (la combustion de ces composés en présence d'eau formant des acides corrosifs comme l'acide sulfureux H_2SO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4). Une unité de déshumidification par condensation est installée à la suite dans le but d'enlever le H_2O . Les COV (autres que le CH_4) et les siloxanes sont ensuite éliminés dans l'unité d'absorption de charbon actif. La dernière étape de traitement est la séparation avancée du méthane, du dioxyde de carbone et de l'azote avant l'injection dans le réseau gazier.

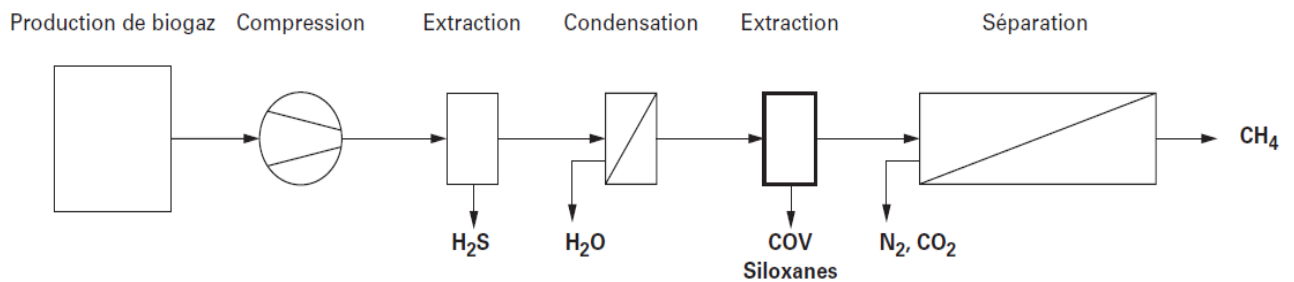


Figure I. 2: Schéma du principe d'une filière possible de purification du biogaz (Boulinguez and Le Cloirec, 2011)

I.2.1.2. La cogénération

La cogénération consiste à produire simultanément de l'énergie mécanique et de l'énergie thermique en brûlant un combustible primaire. L'énergie mécanique est souvent utilisée pour produire du courant électrique à l'aide d'un alternateur. L'exploitation de l'énergie thermique permet, quant à elle, de doubler le rendement d'une centrale thermique (65% à 90%) (Levy, 1996). Un schéma simplifié d'une unité de cogénération est montré sur la Figure I. 3 (EDF). Notons qu'il existe plusieurs techniques qui permettent la production d'énergie mécanique à partir de la chaleur avant de la transformer en énergie électrique, telles celles développées pour les moteurs à combustion externe et les turbines à gaz (Levy, 1996).

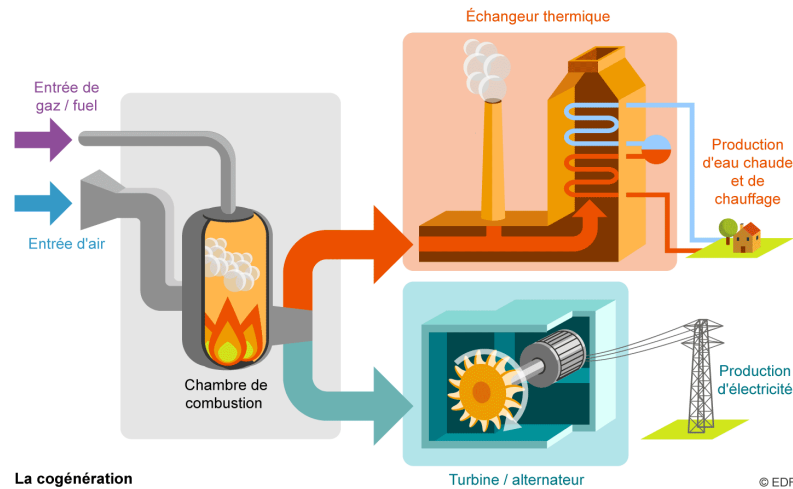


Figure I. 3: Dispositif expérimental et principe de la cogénération (EDF)

I.3. Etat de la méthanisation en Europe et en France

I.3.1. En Europe

La méthanisation est une des voies de production d'énergies renouvelables. Bien que la méthanisation soit tributaire des gisements de matières méthanisables, tant en composition qu'en quantité, son développement, ou non, est lié aux directives politiques étatiques et régionales.

La Figure I. 4 dresse un bilan de la production d'énergie primaire à partir du biogaz dans les pays de l'union européenne en 2013 (EurObservER, 2014). Près de 90% des unités de méthanisation dans le monde (soit 16000 unités en 2017) sont implantées en Union Européenne, ce qui fait de cette dernière le premier producteur du biogaz au monde (Greenea, 2017). Les valeurs détaillées de production par pays sont reportées en annexe I. 1. Ces données montrent que la valorisation du biogaz continue de progresser : Elle se chiffre à 13,4 Mtep (millions de tonnes équivalent pétrole) pour 2013, avec une augmentation de 1,2 Mtep par rapport à 2012 (EurObservER, 2014). Les trois sources principales de production d'énergie primaire de biogaz sont les stations d'épuration, les unités de décharges et les unités de méthanisation « décentralisées » (*i.e.* à la ferme). Cette dernière source inclut le reste des substrats agricoles pour la méthanisation (les lisiers, les résidus agricoles, les déchets verts, les déchets de l'industrie agroalimentaire, les déchets domestiques, les cultures intermédiaires et les cultures énergétiques).

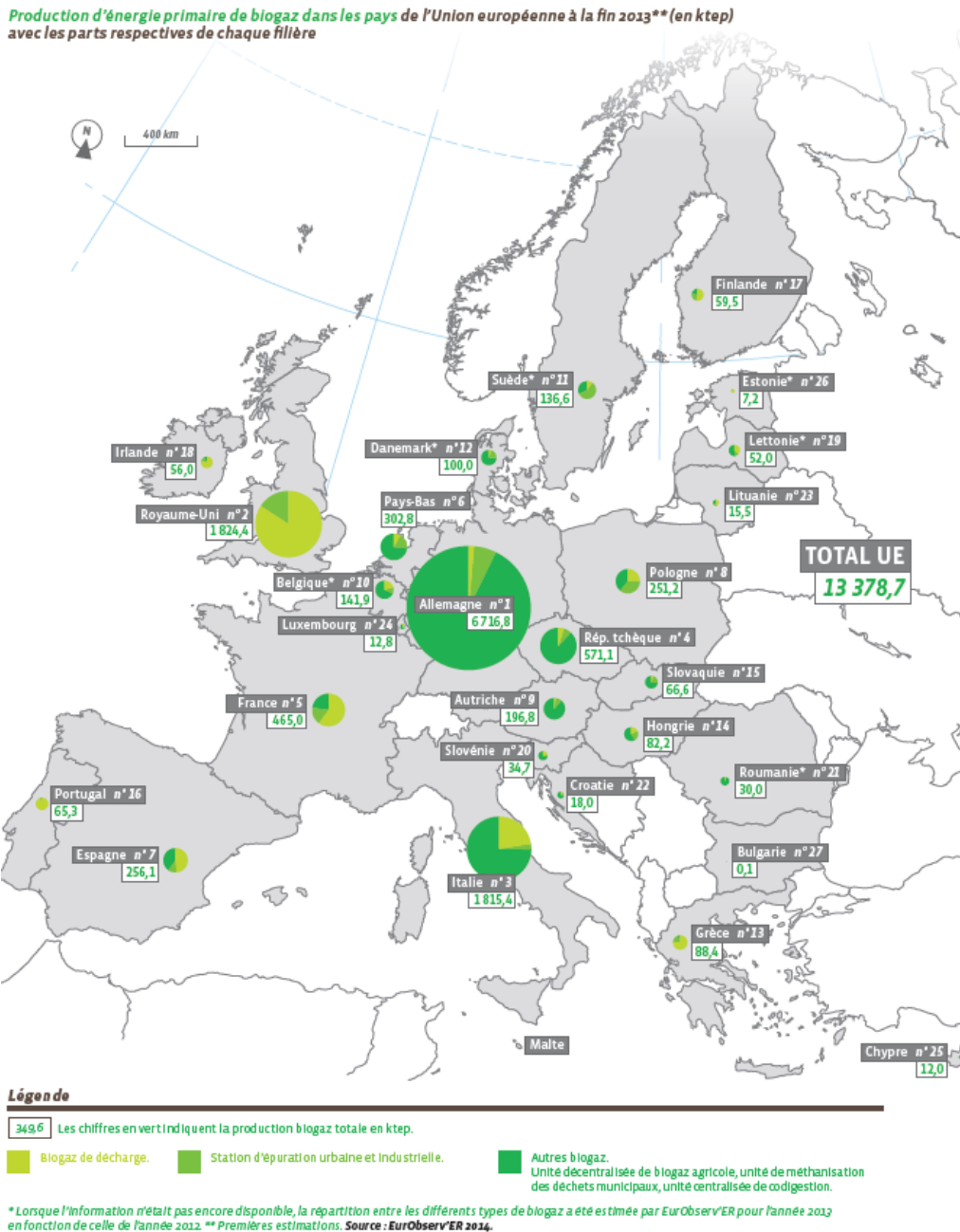


Figure I. 4: Production d'énergie primaire de biogaz dans les pays de l'union européenne fin 2013 (EurObserv'ER, 2014)

L'Allemagne est de loin le plus grand producteur de biogaz en Europe (Figure I. 4). Elle regroupe près des deux tiers des unités de méthanisation en Europe (11000 unités). En 2017, moins de 2% de ces unités (190 unités) valorisent leur production de biogaz par injection dans le réseau gazier ; la grande majorité des unités fonctionnent en cogénération (Greenea, 2017). En 2015, le biogaz a pu satisfaire les besoins en électricité de 9,1 millions de familles ; 1,5 million d'entre elles ont été alimentées en bio-méthane.

Le « modèle » Allemand de valorisation du biogaz est caractérisé par une taille moyenne des unités relativement grande (puissance électrique de 500 kW). Les coûts de fonctionnement sont alors en partie compensés par l'économie d'échelle. Ces unités de méthanisation

- ✓ sont majoritairement implantées à la ferme,
- ✓ sont dépendantes des cultures énergétiques,
- ✓ et sont gérées par des agriculteurs ou des associations d'exploitants agricoles (EurObservER, 2014).

Depuis 2014, l'Allemagne s'est lancée dans une nouvelle stratégie de valorisation de biogaz. La nouvelle loi, Erneuerbare Energie Gesetz (EEG) de 2014 (Colombani and Ren, 2014), vise à favoriser l'utilisation des déchets agricoles et à freiner la hausse des coûts de subventions. Cette loi limite le nombre de projet d'unités à installer à 100 MW par an, dans l'objectif de maîtriser le risque de surcapacité de production du biogaz face à la pénurie de matières premières de méthanisation. Ceci montre que le secteur du biogaz en Allemagne est quasiment mûr, ce qui explique la réorientation des meneurs de ce secteur vers l'exportation de leurs technologies et leurs savoir-faire (Greenea, 2017).

Le modèle Anglais consistait, jusqu'en 2011, à privilégier la production de biogaz issu des centres d'enfouissement et des décharges. La mise en place de la nouvelle loi « Renewable Heat Incentive (RHI) », qui incite à la valorisation des déchets d'agriculture par voie de cogénération, a permis un développement très rapide de ce secteur (EurObserv-ER, 2012). En 2015, le Royaume-Uni comptait 523 unités de cogénération et 47 unités de production de bio-méthane, ce qui le place en cinquième position en termes de nombre d'unités de méthanisation derrière l'Allemagne, l'Italie, la France et la Suisse (Greenea, 2017). Le modèle Suédois, quant à lui, incite à valoriser le biogaz sous forme de bio-méthane carburant. Sur les 58 unités de méthanisation présentes sur le terrain en 2012, 45 unités ont opté pour ce type de valorisation (Blaisonneau et al., 2012). En 2015, la Suède comptait 282 unités de cogénération et 61 unités de production de bio-méthane (Greenea, 2017).

I.3.2. En France

I.3.2.1. Etat de l'art

Le plan EMAA « Energie Méthanisation Autonomie Azote », annoncé fin 2012, illustre la volonté de la France à rattraper son retard par rapport à l'Allemagne et aux pays scandinaves

dans la filière méthanisation. Ce plan vise à mieux valoriser les déchets agricoles, notamment par une amélioration du traitement et de la gestion de l'azote, et par le développement de la méthanisation à la ferme (Ministère-écologie and Ministère-agriculture, 2013). L'objectif est de développer en France, à l'horizon 2020, 1000 méthaniseurs à la ferme, contre 90 fin 2012 (Figure I. 5). Néanmoins, au rythme actuel d'implantation des unités, il sera difficile d'atteindre ce dernier objectif. Ce constat est illustré sur la Figure I. 5 qui compare la tendance actuelle de l'évolution avec l'objectif du plan EMAA.

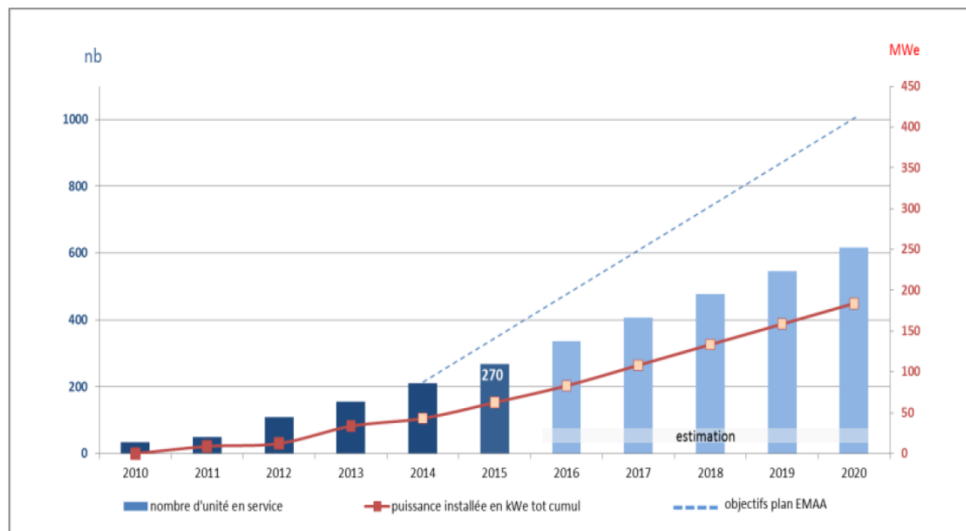


Figure I. 5: Evolution du parc d'unités de méthanisation à la ferme et centralisées (ADEME, 2016)

Les données publiées par le Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS) du ministère de la Transition écologique et solidaire (SOeS, 2017b, SOeS, 2017a), montrent qu'en décembre 2017, le parc français de production d'électricité d'origine biogaz s'élève à 548 installations ; raccordées au réseau électrique, elles délivrent une puissance équivalente à 423 MW. Les installations de méthanisation à la ferme représentent deux tiers (365 unités) du parc pour seulement un tiers de la puissance totale produite (141 MW). Il existe également 44 installations injectant du bio-méthane dans le réseau gazier, avec une capacité totale qui s'élève à 696 GWh/an ; soit une progression de 69% par rapport à la fin de l'année 2016. Les unités de méthanisation décentralisées constituent 80% de ces installations et contribuent également à 80% de la capacité totale de production de bio-méthane.

Les modes d'exploitation du biogaz n'ont pas évolué depuis 2016 : le modèle français de méthanisation se base sur l'exploitation des unités de cogénération de grande capacité (>1MW) approvisionnées auprès de l'industrie agro-alimentaire, du monde agricole et des collectivités

(cf. cartographie de la production d'électricité en France à partir du biogaz, annexe I. 2). Le projet « Liger » (en Bretagne) d'implantation d'une unité de cogénération de très grande capacité, en est un exemple (Liger, 2016). Il s'agit du premier site en Europe à coupler chaudière à bois et unité de méthanisation, pour produire électricité, chaleur, biocombustible, carburant bio GNV, biofertilisant et aussi du bio-méthane (Locminé, 2016). Ce projet a coûté 11,5 millions d'euros et dispose d'une puissance électrique de l'ordre de 1,5 MWe. Le retour d'investissement est estimé à huit ans, la vente d'électricité représentant plus d'un million € par an et les économies d'énergie étant évaluées à trois millions € sur l'échelle de quinze ans (Liger, 2016). Ce retour d'investissement n'est cependant pas assuré dans certains cas. En effet, l'avis de l'ADEME publié fin 2016 (ADEME, 2016), confirme les résultats du premier rapport rédigé en 2010 par les experts de cette même agence (Peri, 2010). D'après ce rapport, les retours d'expériences de 80 installations de méthanisation en service montrent que les projets de grandes tailles sont relativement sensibles à cause des coûts d'investissements assez élevés (11,5 millions pour le projet Liger), mais également à cause de la disponibilité du gisement organique, fourni en grande partie par les collectivités et l'industrie agro-alimentaire. En revanche, la rentabilité économique est globalement satisfaisante pour les projets à la ferme de tailles moyennes. Ainsi, la méthanisation à la ferme est le modèle de valorisation du biogaz à privilégier, d'autant plus que l'agriculture et l'élevage sont des secteurs bien développés en France.

Notons également qu'aujourd'hui les aides publiques, sous forme de prix d'achat d'électricité subventionné et de primes pour l'efficacité énergétique, restent indispensables pour la fiabilité financière des projets de méthanisation. Ces aides s'élèvent à 300 M€/an dont environ 100 M€ de l'ADEME. La vente d'électricité ne permet pas à elle seule la rentabilité d'un projet ; ce dernier doit, lorsque les conditions techniques et géographiques le permettent, combiner plusieurs modes de valorisations du biogaz : la valorisation de la chaleur produite, la valorisation du digestat, ou bien encore la valorisation par injection dans le réseau gazier quand la taille de l'unité le permet.

I.3.2.2. Les verrous

Cette brève description de l'état de la filière de méthanisation en France nous permet de soulever plusieurs questions auxquelles nous tenterons de répondre au cours de cette étude. Ces questionnements sont les suivants :

- ✓ Le biogaz produit lors de la méthanisation est une source de revenu potentielle pour les agriculteurs. Cependant, malgré les aides et subventions accordées aux porteurs de projets de méthanisation, les objectifs du plan EMAA, portant notamment sur le nombre de méthaniseurs à la ferme d'ici 2020, semblent difficiles à atteindre. Quelles en sont les raisons ?
- ✓ Comment peut-on atteindre ces objectifs ou, tout du moins, accroître cette tendance ?
- ✓ Quels sont les paramètres à prendre en considération et pour quelle approche faut-il opter pour assurer une bonne planification territoriale de cette filière ?
- ✓ La cogénération et l'injection dans le réseau gazier sont-ils les meilleures voies de valorisation du biogaz ?

L'acceptabilité sociale des unités de méthanisation est une question cruciale pour l'implantation de toute unité de méthanisation et probablement l'un des facteurs qui limitent l'évolution de ce secteur en France. Or, il existe trop peu d'études, y compris à l'international, qui traitent ce sujet alors qu'elles sont largement développées pour le cas des énergies éoliennes ou solaires (Walker and Devine-Wright, 2008) ; (Batel et al., 2013). L'installation de nouvelles unités de méthanisation dans les zones rurales pourrait se révéler sources de conflits dès lors que des modes d'exploitation et de valorisation des matières premières agricoles entrent en concurrence. Bourdin et Raulin (Bourdin and Raulin, 2017) ont analysé les discours des acteurs de la méthanisation (notamment les porteurs de projet et les riverains), à partir de 455 articles de presse quotidienne régionale (Ouest France), à l'aide du logiciel Alceste (Analyse de Lexèmes Co-occurents dans un Ensemble de Segments de Textes ;(Reinert, 1986)). Cette analyse a montré que les projets de méthanisation s'implantent sans réelle communication ni concertation avec les habitants concernés, et le type d'acteur mobilisé dans le portage de projets influence la méfiance des habitants vis-à-vis de nouveaux projets. Ces résultats expliquent le refus et des fois même la résistance sociale qui accompagnent généralement l'installation des nouvelles unités de méthanisation, connus également sous le nom : NIMBY (Not-In-My-Backyard – pas dans mon jardin). Il est donc clair que, prendre en considération les recommandations qui ressortent des études qui traitent ce sujet, est très important pour implanter de nouvelles unités dans les meilleures conditions. L'organisation des réunions d'information et des visites d'unités de méthanisation similaires pourraient remédier à ce problème.

D'autres auteurs ont également traité des conditions de rentabilité des projets de méthanisation en France. Couturier (Couturier, 2013) décrit la méthanisation agricole comme un modèle d'entreprise, avec ses finalités, ses moyens et la manière dont se crée la valeur ajoutée. Une

des recommandations de cette étude pour assurer une fiabilité financière des projets de méthanisation est de rendre le système plus flexible, *i.e.* d'offrir la possibilité aux porteurs de projets de basculer d'un mode de valorisation à un autre (cogénération ou bio-méthane) mais également de varier la puissance produite durant l'année ou durant la journée pour encourager la production d'énergie durant les périodes de forte consommation. Maurer (Maurer, 2004) a, quant à lui, développé un outil de simulation sur « Visual Basic for Application » pour dimensionner une unité de méthanisation, en se basant sur la quantité et la nature des substrats issus du secteur agricole. Le calcul de la puissance primaire se fait en supposant que le biogaz est composé à 60% de méthane, et en imposant des coefficients en pourcentage pour décrire : la production du biogaz, les pertes thermiques au niveau du digesteur, les pertes thermiques au niveau du fluide caloporteur, le rendement mécanique de la turbine à gaz, le rendement électrique de l'alternateur ainsi que le rendement thermique. Au final, cet outil calcule la quantité d'énergie produite sous forme d'électricité et de chaleur. En imposant des prix d'achat, le modèle permet de calculer les recettes sur la revente de l'énergie. Un cas d'étude en Alsace (Maurer, 2004), a montré que pour qu'une unité de cogénération soit viable financièrement, il est indispensable de valoriser la chaleur produite. Levasseur *et al.* (Levasseur et al., 2011) ont, quant à eux, développé un outil de calcul de la rentabilité d'un projet de méthanisation agricole en fonction du choix des intrants, du procédé de méthanisation et du coût d'achat de l'électricité. Le module est en libre accès sur internet et se base sur des tarifs d'achat d'électricité actualisés régulièrement. D'autres outils d'aide à la décision plus performants, tel que RETScreen (Leng et al., 2006), permettent de vérifier la viabilité technique et financière de projets de méthanisation et propose différents modèles pour les composantes de l'unité de cogénération tel que la turbine à gaz. Ceci facilite le dimensionnement d'une unité de méthanisation en fonction de la quantité de la matière première. Ces outils sont en libre accès et actualisés régulièrement.

Les limitations au développement de la méthanisation à la ferme sont multiples. Citons :

i/ la géolocalisation des intrants de méthanisation et leurs types. En effet, les déchets agricoles valorisés peuvent être multi-sources dès lors que les structures agricoles sont de petites dimensions, nécessitant ainsi plusieurs points de collectes. Ainsi, la taille et la dispersion des structures agricoles peuvent être limitantes dans certains cas. Il en est de même concernant le type de déchets produits, traduisible en termes de pouvoir méthanogène.

ii/ Les contraintes réglementaires et les contraintes sur les débouchés de l'énergie produite. L'implantation des unités de méthanisation doivent s'effectuer en dehors de certains territoires tels les zones naturelles protégées. La distance aux habitations doit, quant à elle, être d'au moins 75 m. La distance de raccordement des unités de méthanisation au réseau gazier ou au réseau électrique est également une contrainte forte, et limite le développement de ce secteur dans les zones rurales trop éloignées de ces réseaux, les coûts de raccordement devenant alors trop importants.

I.4. Contraintes et renforcement du développement de la méthanisation à la ferme en France par voie de plasma-catalyse : une approche territoriale

I.4.1. Modélisation géomatique du développement de la méthanisation en France, état de l'art

Un SIG (Système d'Information Géographique) est défini comme étant un système d'information qui intègre, stocke, analyse, et affiche l'information géographique (Tamali, 2013). Les modélisations SIG portent sur des thématiques très variées, comme l'aménagement du territoire, le transport et la logistique, l'ingénierie, l'éducation. L'avantage de ce système de présentation d'informations est la possibilité de croiser plusieurs jeux d'informations spatialisés (des images rasters géo-référencées, des objets vecteurs ...) en vue de faire des analyses spatiales et de créer des indicateurs.

Divers types de modèles SIG ont été élaborés pour analyser les accès concurrentiels aux ressources agricoles pour plusieurs unités de méthanisation réparties sur le même territoire. D'autres paramètres, pouvant influencer le choix d'implantation de telles installations, sont également modélisables : la sensibilité des sols à l'épandage des digestats, ou bien la possibilité d'injecter le biogaz produit dans le réseau de distribution. Des études géomatiques sont de plus en plus réalisées en amont des projets pour assurer une meilleure implantation spatiale des unités de méthanisation (Sliz-Szkliniarz and Vogt, 2012) ; (Höhn et al., 2014) (Sandra et al., 2014) ; (Valenti et al., 2017). Néanmoins, les études développant un outil SIG d'aide à la décision multicritères en France restent rares. Bioteau *et al.*, (Bioteau et al., 2013) ont étudié à l'aide d'un SIG plusieurs scénarios de valorisation du biogaz à une échelle locale, au Pays de Fougères en France. Ils ont pris en considération tous les déchets organiques disponibles au

niveau de la commune. Concernant les effluents d'élevage, ils ont traité en moyenne une surface de l'ordre de 300 km²/semaine par photo-interprétation, afin d'identifier le type ainsi que la taille des élevages. Par la suite, ils ont réussi à calculer la quantité du biogaz qui pourrait être produite par méthanisation en imposant un temps de présence des bovins dans les bâtiments de l'ordre de 60%, et une moyenne de 15 t/an de fumier par Unité Gros Bétail (1UGB = 1 vache litière). Les auteurs ont montré que la valorisation de tous les déchets organiques du territoire pourrait constituer 11% de l'énergie totale consommée par les résidents du Pays de Fougères. L'analyse spatiale des différentes données collectées a montré que la mise en place de trois unités de méthanisation avec accès concurrentiel aux bio-ressources, permettra de valoriser 30% de plus qu'une seule unité grâce à l'optimisation de la collecte des effluents d'élevage. Cette analyse géomatique à très fine résolution spatiale, s'avère pertinente lorsqu'elle est appliquée à de petits territoires (au sein d'une commune par exemple) ; elle reste néanmoins non applicable pour étudier les stratégies d'implantations sur de plus grands territoires.

Raulin et Bourdin (Raulin and Bourdin, 2016) travaillent sur un programme scientifique baptisé « DETECTE » (Développement Economique et Territorial, Economie Circulaire et Transition Energétique). Ce programme consiste à analyser la réalité territorialisée des filières de méthanisation en termes d'efficacité : biotechnique, économique, environnementale et de responsabilité sociale. Ils ont développé un outil d'aide à la décision SIG pour l'implantation des unités de méthanisation, à petite échelle, qui recouvre l'ensemble du Grand-Ouest de la France (ex- Basse-Normandie, Bretagne et Pays-de-la-Loire). Pour ce faire, ils ont croisé plusieurs données spatialisées dans un SIG (le réseau routier, le réseau électrique, l'occupation du sol, le bâti résidentiel, les surfaces d'eau et le gisement des déchets organiques). Paquet *et al.* (Paquet et al., 2013) ont également développé un modèle SIG multi échelles pour étudier cette région qui se caractérise par un élevage porcin intensif. Les critères retenus sont : le gisement de matière organique, la proximité au réseau électrique, au réseau de chaleur et au réseau gazier, la position des plateformes de compostages et des unités de méthanisation préexistantes dans cette région.

Degueurce *et al.*, (Degueurce et al., 2016) ont, quant à eux, réalisé un inventaire d'effluents bovins et, à l'aide d'un SIG, ont évalué le potentiel annuel de production de biogaz par exploitation sur l'ensemble du territoire français. En se basant sur la teneur en matière sèche, ils ont distingué quatre types de déjections : lisier, fumier mou, fumier compact et fumier très compact. Les résultats montrent que les fumiers présentent 80% des déjections produites et

pourraient se valoriser en 2912 M Nm³/an de bio-méthane. Cette étude a révélé que plusieurs régions agricoles présentent un fort potentiel de valorisation des déchets agricoles, telles que les Pays de la Loire, la Basse-Normandie, la Picardie, le Nord-Pas-de-Calais, la Lorraine et les contreforts nord du Massif Central (Limousin, Auvergne, Bourgogne). Degueurce *et al.* (Degueurce et al., 2016) ont également attiré l'attention sur l'importance de la taille des fermes. En effet, cette étude montre que seules 551 exploitations agricoles sur 175996 produisent suffisamment de fumiers (>2000 t/an), pour envisager une installation d'une unité de cogénération d'une capacité supérieure à 30 kW.

Ces derniers exemples de la littérature, non exhaustifs, montrent que l'utilisation des SIG s'avère pertinente pour étudier la méthanisation comme un module de transition énergétique, dans le but de délimiter les zones favorables à l'implantation de ces unités.

Notons enfin que le secteur de la méthanisation se caractérise par un dynamisme remarquable. Mettre à jour les données et les différents indicateurs est alors nécessaire afin de faciliter la prise de décision pour les porteurs de projets. A notre connaissance, aucune étude multicritères et à grande échelle du modèle de méthanisation à la ferme, sur tout le territoire français n'a été réalisée.

I.4.2. Mise en place d'un outil d'aide à la décision multicritères, spatialisé et à grande échelle

L'objectif de notre étude géomatique est d'analyser sur tout le territoire français et à l'échelle des communes l'état de la valorisation des déchets agricoles actuel d'un point de vue quantitatif, *i.e.* en terme de production de biogaz, et de confronter ces résultats d'analyse avec une seconde étude, portant sur la valorisation potentielle « optimale » des déchets agricoles. La confrontation des deux études, vision « réelle » vs vision « optimum », permettra de mettre en lumière les territoires agricoles dans lesquels les aménagements et techniques de valorisations classiques des déchets agricoles ne sont pas applicables. Les territoires agricoles ne pouvant pas valoriser leur biogaz par cogénération ou sous forme de bio-méthane injectable seront des zones favorables à l'implantation de techniques alternatives de valorisation des déchets, telle celle développée dans le cadre de cette thèse, le procédé plasma-catalyse qui a pour objectif la transformation du biogaz en hydrocarbures liquides tels que le méthanol, ou l'éthanol.

La construction du SIG peut être décrite en huit étapes, synthétisées sur la Figure I. 6.

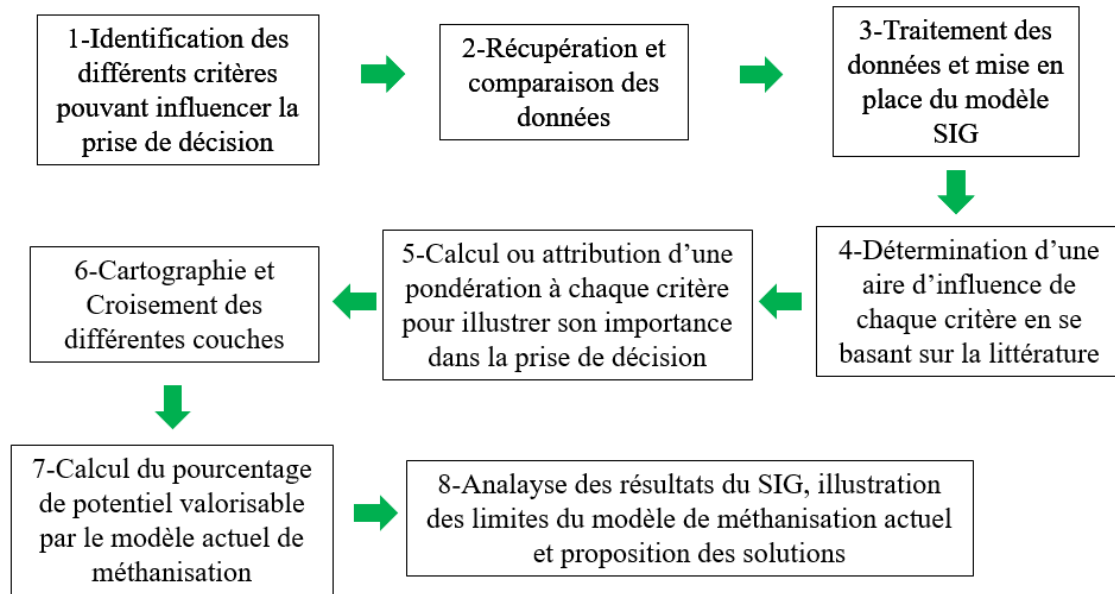


Figure I. 6: La méthodologie mise en place pour le développement de notre modèle SIG

Après la collecte des données relatives aux critères retenus, nous avons attribué des aires d'influence et des pondérations. Le choix (ou le calcul) des coefficients de pondérations a été établi dans une logique visant à illustrer l'importance de chaque critère. Les communes qui disposent de la somme des coefficients de pondération, qui correspondent à chaque critère, la plus élevée après croisement des différentes couches, sont les communes qui disposent du potentiel de méthanisation le plus important. Nous calculons par la suite le pourcentage de ce potentiel que nous pouvons exploiter par injection dans le réseau gazier ou au réseau électrique afin de délimiter les zones qui ne peuvent pas valoriser leurs biogaz. La méthodologie mise en place sera détaillée tout au long de la prochaine partie de ce chapitre.

I.4.3. Etape 1 : Critères retenus pour l'étude SIG

La méthanisation à la ferme dispose d'un potentiel important grâce au statut de l'agriculture en France (AGRESTE, 2011). Or, la réalisation d'un projet de méthanisation implique la considération de plusieurs critères notamment la disponibilité de la matière première et la valorisation du biogaz. Nous prenons en considération dans notre modèle SIG les critères suivants :

- ✓ La disponibilité de la matière première est liée au gisement des déchets agricoles. Dans notre modèle, ce critère est présenté par trois paramètres : i/ la taille des fermes et le type d'élevage, ii/ la concurrence entre les différentes unités de méthanisation pour accéder aux déchets iii/ les unités de compostage présentes sur le territoire, l'apport de

déchets végétaux étant parfois nécessaire pour augmenter le pouvoir méthanogène des déchets.

- ✓ Le choix de la méthode de valorisation du biogaz est guidé par sa rentabilité : électricité-chaaleur ou bio-méthane injectable en se basant sur les caractéristiques de l'unité et du territoire. La localisation de l'unité de méthanisation par rapport au réseau gazier et réseau électrique joue un rôle crucial dans ce choix.

I.4.4. Etapes 2 et 3 : constitution et mise en forme de la base de données

Après identification de ces différents critères, une collecte de données (non) géo-référencées ou (non) géolocalisées a été réalisée en utilisant plusieurs bases de données disponibles sur internet.

I.4.4.1. La taille et les types d'élevage en France

Les données liées aux déchets de l'agriculture, donc au cheptel sont issues de la base de données AGRESTE sous format xlsx avant d'être converties sur le logiciel « ArcGis » au format Shapefiles.

I.4.4.2. Les unités de méthanisation en fonctionnement

La base de données consultée recensant les unités de méthanisation est la base de données SINOE® déchets (Système d'INformation et d'Observation de l'Environnement, base de données ADEME, <http://www.sinoe.org/>). On y distingue trois grands types d'unités : à la ferme, industrielles et centralisées; ces dernières sont associées aux Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) et implantées dans les STations d'EPuration des eaux usées (STEP). Chaque unité de la base est géo-localisable (création d'un fichier kml à partir de la base de données des adresses) ; la puissance électrique de chaque unité est également renseignée. Nous avons créé à partir de ce jeu de données un fichier de points géo-référencé (à partir du fichier kml) ; sa table attributaire contient également les données de puissances électriques.

I.4.4.3. Les unités de compostage

La position géographique des unités de compostage est également renseignée dans la base des données SINOE® déchets. Cette base répertorie les coordonnées de chaque plateforme de compostage (téléphone, adresse,...), ce qui nous a permis de créer un fichier de points géo-référencé sous ArcGIS à partir d'outils de géocodage.

I.4.4.4. Les réseaux de valorisation du biogaz

Il existe deux principaux gestionnaires de réseaux de transport de gaz en France métropolitaine ; il s'agit de GRTgaz (parties Nord et Sud-Est de la France) et TIGF dans le quart Sud-Ouest (TIGF, 2016). La vectorisation du réseau gazier a été effectuée à partir de cartes du réseau visualisables sur les sites de GRTgaz (application Réso'vert) et de TIGF. Les traitements ont consisté à consulter à fine échelle spatiale les cartes du réseau gazier, à les enregistrer au format raster, à géo-référencer sur SIG les images, puis à créer un fichier de type « polygones » pour vectoriser l'ensemble du réseau gazier. Notons que les cartographies fournies par TIGF ont une plus faible résolution spatiale.

Les données liées aux postes électriques sont issues du site CAPARESEAU (CAPacités d'Accueil pour le Raccordement aux rESEAUx de transport et de distribution des installations de production d'électricité), réalisé en collaboration avec RTE et les gestionnaires de réseaux de distribution. Le site renseigne les possibilités de raccordement aux réseaux de transport et de distribution des installations de production d'électricité. Les données sont téléchargeables en tant que fichiers de points géo-référencés, directement exploitables sous SIG.

I.4.4.5. Les zones en excédent structurel

Les zones dites en excédent structurel sont des cantons où a été détectée une pollution des eaux provoquée ou induite par les nitrates d'origine agricole. La délimitation de chaque zone vulnérable est établie sous la responsabilité des DREAL de bassin. Ainsi, dans ces zones, les épandages des déchets agricoles sont fortement limités voire interdits, les capacités d'épuration des nitrates par les cultures et les terres étant dépassées. La base de données ZES a été téléchargée sur la plateforme ouverte des données publiques data.gouv.fr ; il s'agit d'un fichier de type polygone.

L'ensemble des données récoltées ou créées a été utilisé dans le système de coordonnées RGF93_Lambert_93 ; Les traitements ont été réalisés à l'aide du logiciel ArcGIS® (Version 10.3). Les cartographies de ces jeux de données sont en annexe I. 3.

I.4.5. Etapes 4 et 5 : définitions des aires d'influence des critères retenus, et pondération

I.4.5.1. La taille de la ferme et pouvoir méthanogène des déchets agricoles

La réalité économique du marché agricole a apporté des modifications importantes au niveau de la superficie moyenne des exploitations au cours du temps. Le dernier recensement agricole, réalisé entre l'automne 2010 et le printemps 2011, montre que la superficie moyenne des exploitations agricoles a augmenté de 13 hectares, depuis 2000, pour atteindre 55 hectares en 2010 (AGRESTE, 2011). Ce phénomène a été observé également dans le secteur de l'élevage.

La matière première pour la méthanisation est généralement en accès libre. Cependant, la maintenance représente 33% des charges annuelles. Les frais de main d'œuvre et la logistique représentent respectivement 17% et 11%. En revanche, la vente d'électricité correspond à 80% des recettes. Le bilan de l'installation montre que le coût de production d'électricité diminue en augmentant la taille de l'installation (Peri, 2010) mais reste peu compétitif comme le montre le Tableau I. 2. Sur la deuxième ligne de ce dernier tableau, est reportée l'évolution du coût de production d'électricité par cogénération en fonction de la capacité de l'installation (ATEE, 2013). Il s'agit uniquement d'une estimation car le coût de production dépend de plusieurs paramètres notamment du type de biomasse et de l'équilibre entre la production de chaleur et d'électricité. Sur la troisième ligne, sont indiqués les nouveaux prix de vente d'électricité à EDF annoncés depuis décembre 2016 (Cécile, 2017). Nous constatons qu'il existe une différence importante entre le coût de production et le prix de vente à EDF qui diminue en fonction de la puissance de l'installation. Cette différence pourrait être compensée par la valorisation de chaleur et différentes subventions de l'état. Le prix de vente d'électricité aux particuliers est encore inférieur à celui de vente à EDF ce qui montre la réalité de la cogénération et plus généralement du marché des énergies renouvelables qui sont peu compétitifs dans le contexte du marché actuel. Ceci explique aussi la stratégie de l'état à privilégier les installations de grande capacité.

Tableau I. 2 : Récapitulatif de prix de production et de vente d'électricité par classes de puissance d'installation de cogénération

Puissance de l'installation (kW)	< 80	80< et <500	>500
Coût de production d'électricité (€/kWh) (ATEE, 2013)	1,35	0,90	0,72

Prix de vente de l'électricité à EDF (€/kWh) (Cécile, 2017)	0,63	0,56	Appel d'offre
Prix de vente d'électricité aux particuliers (€/kWh) (2017)	0,32		

Par ailleurs, la nature et la quantité des déjections d'élevage dépendent de plusieurs paramètres notamment : le type d'élevage, le mode de logement, la catégorie, l'âge, la nature de l'alimentation des bovins ainsi que la saison. Il est donc difficile d'estimer la quantité de fumier et de lisier produits par UGB. Nous avons utilisé les résultats publiés par Degueurce *et al.* (Degueurce et al., 2016) afin de calculer une **quantité moyenne d'effluents par UGB** par an ainsi que leur **pouvoir méthanogène moyen**. Nous trouvons une quantité moyenne de l'ordre de $6,24 \text{ t.an}^{-1} \cdot \text{UGB}^{-1}$ de déjections qui dispose d'un pouvoir méthanogène de l'ordre de $35,9 \text{ Nm}^3/\text{t}$, ce qui est en cohérence avec les valeurs citées sur la Figure I. 1.

Ce dernier calcul prend en considération le temps de présence des bovins en bâtiment ce qui semble plus prudent si on le compare avec d'autres études qui estiment le potentiel du secteur agricole (par exemple le rapport de l'ADEME (Bastide, 2013)). En considérant un pouvoir calorifique de l'ordre de $9,7 \text{ kWh/Nm}^3$ de CH_4 et un rendement de cogénération en électricité de l'ordre de 35% (Maurer, 2004), nous avons pu estimer la taille de ferme en fonction de la puissance électrique de l'unité de méthanisation. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau I. 3.

Tableau I. 3 : Calcul de la taille des fermes en fonction de la puissance d'installation de cogénération

Puissance de l'installation (kW)	40	200	250	500
Taille de la ferme (UGB_{bov})	190	946	1184	2367

Compte-tenu des règles de secret statistique, nous n'avons pas pu nous procurer le nombre de cheptel par exploitation. Seule la taille moyenne par exploitation par commune et le nombre total de cheptels par commune sont disponibles sur la base de données AGRESTE. La totalité des fermes sont de tailles évaluées entre 66 et 248 UGB/exploitation comme le montre la Figure I. 7 (AGRESTE, 2011) ce qui ne permet pas le développement d'un modèle de méthanisation basé uniquement sur des exploitations individuelles. Ce constat est en cohérence avec les résultats obtenus par Degueurce *et al.*, (Degueurce et al., 2016).

Il est alors impératif de développer des unités de méthanisation collectives afin d'augmenter la quantité du biogaz produite et la puissance électrique pour assurer la fiabilité financière.

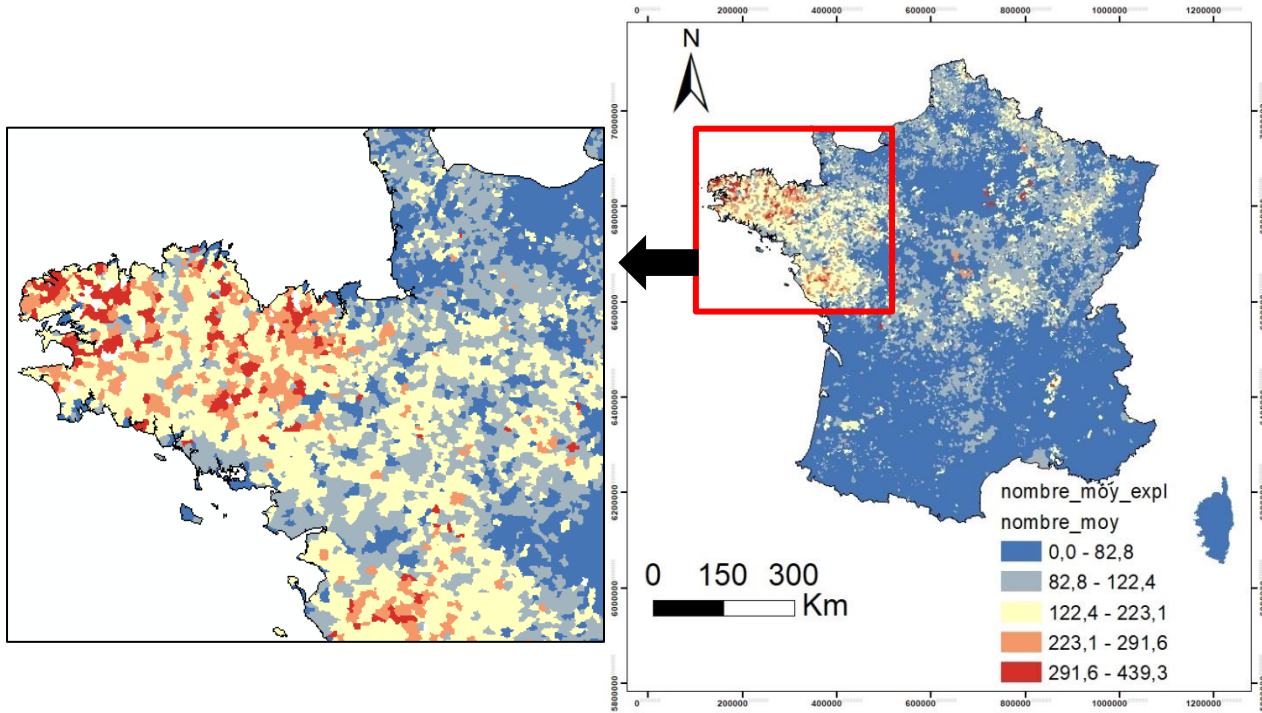


Figure I. 7: Carte de distribution de la taille moyenne des fermes d'élevage (exprimée en UGB) par commune, sur le territoire français

I.4.5.2. Vers des unités de méthanisation collectives

Nous définissons l'indicateur qui permet de prendre en considération cette dernière recommandation comme suivant. L'indicateur **Cheptel** calculé correspond au potentiel théorique en biogaz issu de la méthanisation des déchets agricoles, exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe qu'on peut installer par commune sur le territoire français. Il peut être décrit par l'équation (I. 01) :

$$\text{Cheptel } C = \frac{N_e * T_{me} * (P_{bov} * D_{b,m} + P_{por} * D_{p,m})}{C_{cog}} * PCI_{CH_4} \quad (\text{Equation I. 01})$$

Où N_e est le nombre d'exploitations par commune ;

T_{me} est la taille moyenne d'exploitation par commune en UGB ;

P_{bov} est le pourcentage d'élevage bovin au niveau de la commune ou le canton ;

P_{por} est le pourcentage d'élevage porcin au niveau de la commune ou le canton ;

C_{cog} est la capacité électrique moyenne d'une unité de méthanisation fonctionnant en cogénération (200 kW) ;

$D_{b,m}$ et $D_{p,m}$ sont les quantités horaires en Nm^3 de méthane produit par UGB_{bov} et UGB_{por} , respectivement ; PCI_{CH_4} est le pouvoir calorifique inférieur du méthane.

Nous avons privilégié alors des collectivités et des regroupements au niveau de la commune pour des raisons logistiques (collecte et transport des déchets) mais également de facilités législatives. La taille moyenne d'une commune (14 km²) est considérée alors de même ordre de grandeur que la surface de collecte (12,56 km²) calculée en se basant sur la distance de collecte publiée par Bioteau *et al.* (Bioteau et al., 2013). La distance de collecte utilisée dans le cadre de ce travail (2 km) correspond à la distance maximale pour collecter le lisier porcin. Ce choix s'inscrit dans un raisonnement global de promotion des courts circuits mais également de prudence pour ne pas surestimer le potentiel du biogaz.

I.4.5.2.1. Pouvoir méthanogène des déchets agricoles : variables P_{bov} , P_{por} , $D_{b,m}$ et $D_{p,m}$

L'unité « UGB » a été définie pour permettre le calcul des besoins alimentaires de chaque type d'animal. Il faut alors être prudent en utilisant ces données, car dans des régions comme la Bretagne ou la Normandie, où l'élevage porcin est la forme la plus répandue, se référer au pouvoir méthanogène moyen calculé en se basant sur l'élevage bovin pourrait induire en erreur. En effet, l'élevage porcin produit principalement du lisier pauvre en matière organique. Par conséquent, le lisier dispose d'un pouvoir méthanogène relativement faible par rapport à celui de fumier des bovins.

Le nombre d'UGB est fourni à l'échelle de la commune sur la base de données AGRESTE. Des données relatives aux types d'élevage sont, quant à elles, téléchargeables à l'échelle des cantons pour uniquement trois types d'élevage (bovin, ovin et caprin). Les données sur les élevages porcins n'étant pas fournies, celles-ci ont été estimées à partir des autres jeux de données et après simplification par hypothèse (décrites ci-après). Nous avons fait l'hypothèse que la distribution des élevages dans les communes au sein d'un même canton est homogène, *i.e.* que le pourcentage de chaque élevage au niveau des communes et du canton est identique. Il s'agit d'une hypothèse que nous avons adoptée, à cause de l'absence des données, afin de ramener la résolution de notre modèle SIG à l'échelle communale. Les élevages ovins et caprins étant minoritaires en France, nous considérons dans notre modèle qu'il existe uniquement deux types prédominants d'élevages, porcin et bovin.

Par la suite, nous avons utilisé les coefficients publiés par (Maurer, 2004) afin d'estimer : la quantité de lisier/UGB_{porc}, le taux de récupération de ces déjections ainsi que le pouvoir méthanogène. Nous obtenons 101,09 Nm³ de CH₄/UGB_{porc}/an. Notons aussi que nous avons considéré que le nombre de porcins par truie est de 22 (Faustine, 2015). La quantité de méthane

produite pour les élevages bovins est de l'ordre de $224,02 \text{ Nm}^3/\text{UGB}_{\text{bov}}/\text{an}$ (Degueurce et al., 2016).

I.4.5.2.2. Variable C_{cog} : capacité électrique moyenne d'une unité de méthanisation fonctionnant en cogénération (200 kW)

Le rapport ADEME (E-CUBE, 2015) a montré que la majorité des projets à la ferme en développement sont des projets collectifs d'une puissance électrique installée supérieure à 200 kWe. Le critère *Cheptel* réalisé à partir de l'équation (I. 01) décrit le nombre d'unités de méthanisation que nous pouvons implanter dans une commune donnée en France avec une puissance de 200 kWe. Plus le nombre d'unités de méthanisation est élevé et plus la commune dispose d'un potentiel de méthanisation important. La carte du critère *Cheptel* est représentée en Figure I. 8.

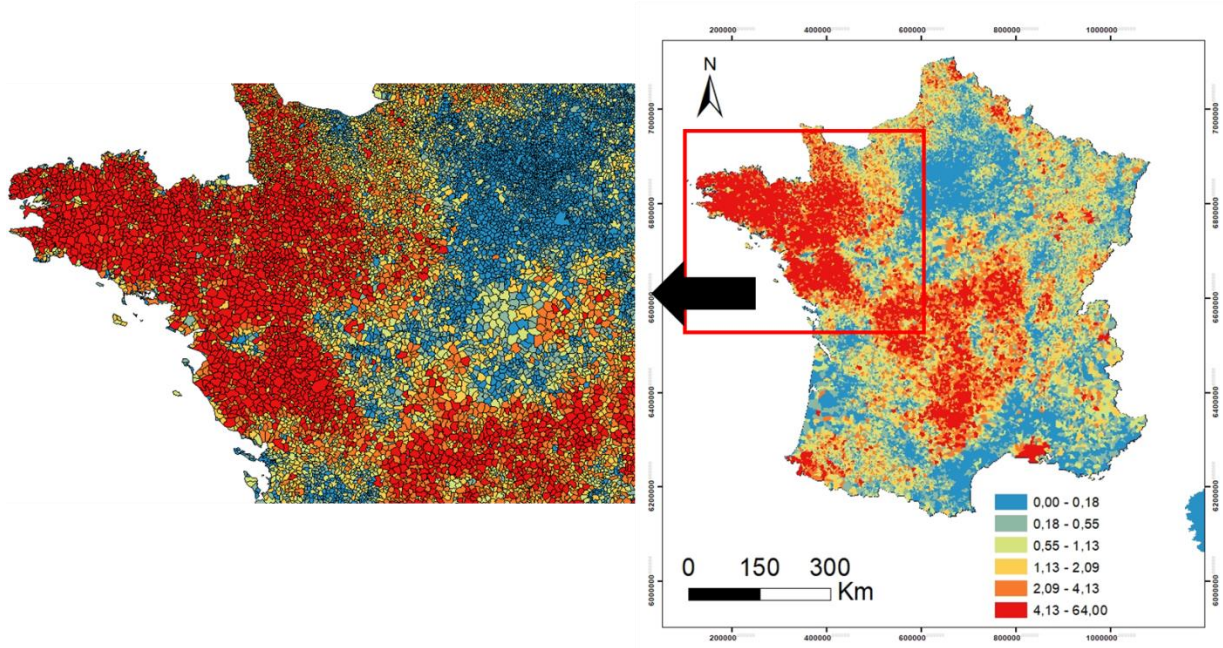


Figure I. 8: Carte de distribution du potentiel théorique en biogaz issu de la méthanisation des déchets d'élevage, exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe qu'on peut installer par commune sur le territoire français

Les communes à fort potentiel de valorisation des déchets sont généralement localisées dans des régions connues pour leurs activités agricoles caractérisées par l'élevage des bovins et porcins notamment : la Bretagne, la Normandie, Pays de la Loire, Grand-Est et Nouvelle Aquitaine ainsi que la zone de centre de la France.

I.4.6. Définition des aires d'influences et accès concurrentiel aux ressources, construction de l'indicateur I_{gis} (étape 6)

Nous attribuons dans un second temps à chaque critère (plateformes de compostage, unités de méthanisation préexistantes et réseaux de valorisation) une pondération qui décrit son influence sur la mise en place d'une nouvelle unité de méthanisation. En l'occurrence, nous nous sommes basés sur le rapport (E-CUBE, 2015) et sur le calcul de l'indicateur « *Cheptel C* ».

I.4.6.1. Les plateformes de compostage (critère $I_{compostage}$)

Le compost ou autrement dit « terre végétale » est le résultat du broyage, fermentation et décomposition par des micro-organismes de déchets verts (déchets de fruits et légumes, culture intermédiaire et déchets de pâtisserie). L'opération se fait à l'air libre durant 6 mois. Le compost est passé par la suite par un tamis de 10 à 50 mm avant d'être commercialisé pour être utilisé comme amendement organique (Welko et al., 2015). Sur le territoire français, il existe 718 plateformes (SINOE) de compostage d'une capacité totale de traitement de déchets en 2012 de l'ordre de 7,2 Mt/an (ADEME, 2015).

Tandis que la méthanisation vise à valoriser les déchets organiques en biogaz, le compostage vise à les valoriser en compost. Il est alors possible, voir même primordial de coupler les deux procédés. Nous pouvons envisager un transfert de déchets d'une plateforme de compostage à une unité de méthanisation en cas d'une suralimentation, afin d'équilibrer l'alimentation de digesteur ou renforcer le pouvoir méthanogène des intrants (ADEME et al., 2011). A l'inverse, le transfert de digestat des unités de méthanisation vers les plateformes de compostage est également envisageable.

La distribution des unités de compostage sur le territoire français est présentée en annexe I. 3. Ces installations sont implantées généralement à proximité des grandes agglomérations notamment : Ile-de-France, Lyon, Strasbourg et Nice. En se basant sur les résultats de calcul réalisés par (Bioteau et al., 2013), nous avons fixé la distance maximale de collecte de digestat ou des déchets de compostage à 10 km. Nous avons créé sous SIG une zone d'influence pour chaque plateforme de compostage (zones tampons ou buffers) d'un rayon de 10 km. Cette zone d'influence a été considérée par la suite comme étant l'ensemble des communes incluses dans cette zone tampon afin d'homogénéiser l'influence d'une unité de compostage sur tout le territoire d'une commune. Nous avons attribué un coefficient de pondération de 0,5 pour les communes situées à proximité des plateformes de compostage. Ce coefficient de pondération

traduit une contribution d'une plateforme de compostage égale à 50% pour mettre en place une unité de méthanisation. Nous pensons que en attribuant ce coefficient nous sous-estimons le potentiel d'apport des déchets verts mais en raison de l'absence des données et d'études, nous avons opté pour la prudence. Au-delà de 10 km, nous considérons que la plateforme n'a pas d'influence sur le territoire. La distribution de ces plateformes ainsi que leurs zones d'influence sur le territoire français est présentée sur la Figure I. 9.

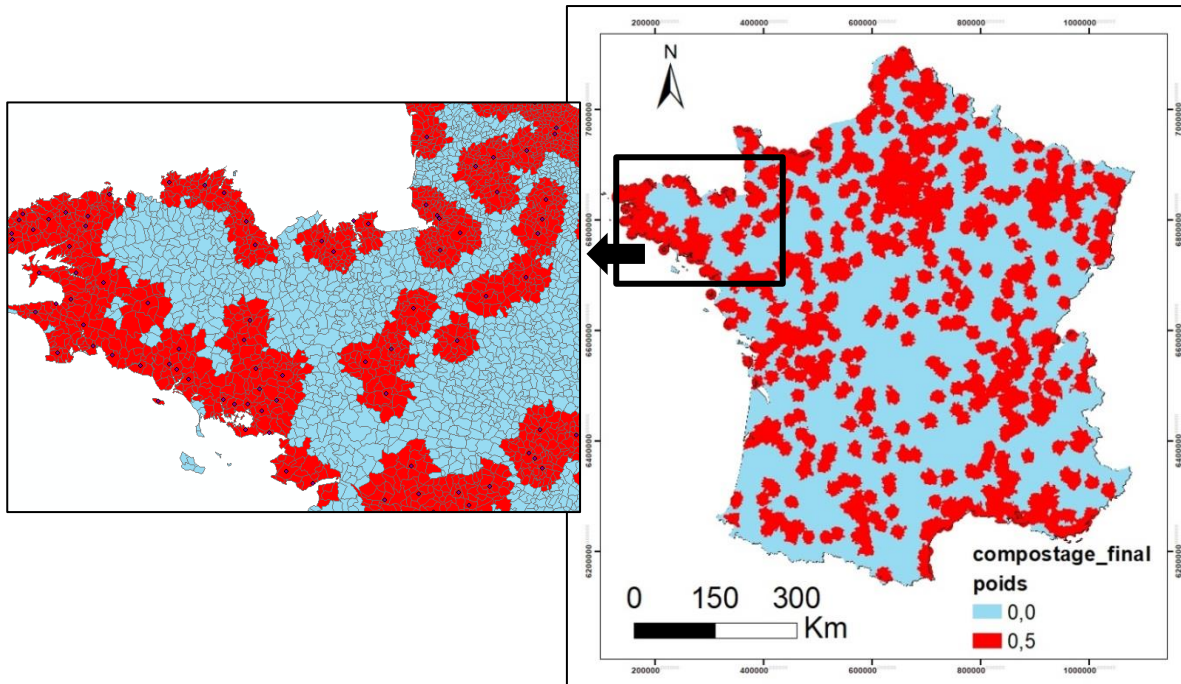


Figure I. 9: Carte de distribution des unités de compostage sur le territoire français avec leurs zones d'influence. Construction de critère $I_{\text{compostage}}$

I.4.6.2. Accès concurrentiel aux matières premières (critère $I_{\text{concurrence}}$)

Des difficultés d'approvisionnement sont rencontrées dans 30% des sites de méthanisation. La cause principale de ce problème est l'installation des nouvelles unités concurrentes dans les régions (E-CUBE, 2015). Plus la puissance augmente, plus l'unité de méthanisation aura besoin de matière première et plus la distance de collecte doit être grande pour faire fonctionner l'unité de méthanisation. La zone d'influence augmentera alors en fonction de la puissance. Les zones d'influence des unités de méthanisation opérationnelles sont ajoutées au modèle SIG sous forme de zones tampons ; les rayons d'influence dépendent de leurs puissances (Tableau I. 4). Nous avons attribué à ces zones un coefficient de pondération négatif (-1). Le signe négatif signifie qu'il faut éviter de mettre en place des nouvelles installations dans les zones d'influence des unités de méthanisation en fonctionnement.

La distance de collecte dépend en théorie uniquement de la nature du substrat de méthanisation. En effet, la distance maximale de collecte augmente en fonction du pouvoir méthanogène et de la densité de substrats. Or, il est très difficile d'assurer l'approvisionnement des unités de méthanisation d'une puissance supérieure à 1MW en substrats de méthanisation en ne prenant que les déjections d'élevage compte tenu de leurs faibles pouvoirs méthanogènes. Pour les unités de grande puissance, il est impératif d'injecter dans le digesteur des co-substrats caractérisés par un pouvoir méthanogène important, comme les résidus de cultures, les déchets de restauration collective, les déchets verts ainsi que les boues de STEP. Ces co-substrats sont caractérisés alors par une distance de collecte relativement importante, ce qui explique notre choix de faire varier la distance de collecte en fonction de la puissance de l'installation. La distribution de ces unités de méthanisation sur le territoire français ainsi que leurs zones d'influence sont représentées sur la Figure I. 10.

Tableau I. 4 : Discrétisation de la puissance des unités de méthanisation en fonctionnement et les zones d'influence

Puissance (kW)	P<150	150<P<200	250<P<400	500<P<1000	1000<P<2000	P>2000
Zone d'influence (km)	1	2	4	6	8	12
Coefficient de pondération	-1	-1	-1	-1	-1	-1

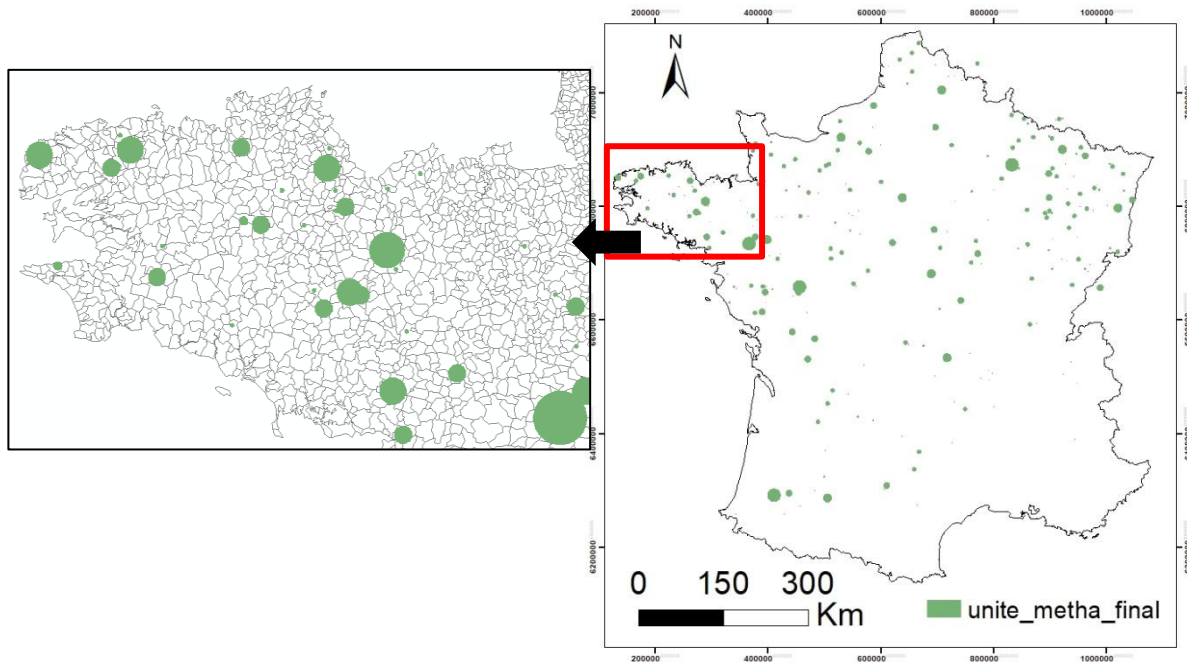


Figure I. 10: Carte de répartition des unités de méthanisation de tout type sur le territoire français avec leurs zones d'influence. (Construction du critère $I_{concurrence}$)

I.4.6.3. Construction de l'indicateur I_{gis}

Les trois derniers critères que nous avons présentés ont permis de décrire spatialement les possibilités d'implantations d'unités de méthanisation à partir des quantités de déchets agricoles produits en France (critère *Cheptel C*), des zones d'intérêt ($I_{compostage}$) ainsi que de l'accès concurrentiel à cette matière ($I_{concurrence}$). Nous définissons un nouvel indicateur qui présente le croisement de ces derniers critères et qui décrit le nombre d'unités de méthanisation d'une capacité de 200 kWe que nous pouvons implanter dans une commune. L'indicateur est défini alors de la façon suivante :

$$I_{gis} = C + I_{compostage} + I_{concurrence} \quad (\text{Equation I. 02})$$

Le croisement de ces trois critères (qui correspond à l'étape 6, cf. § I.4.2.) a nécessité plusieurs traitements en géomatique :

- ✓ la conversion de ces couches vecteur (de type polygone) au format raster (image) ; la résolution spatiale, *i.e.* une taille des pixels de 500x500 m². Le choix de la résolution spatiale des rasters résulte d'un compromis entre une bonne résolution spatiale et durée

du temps de calcul. Une fois le croisement réalisé, nous obtenons des pixels avec des valeurs de potentiel de biogaz différentes au niveau de la même commune.

- ✓ Ces pixels (raster) ont été convertis en polygones fractionnés en fonction des limites communales.
- ✓ Nous avons par la suite combiné les polygones contenus dans une même commune avant de sommer par commune les différentes valeurs de l'indicateur gisement.

I_{GIS} par commune a été calculé de la façon suivante : $I_{gis} = \sum \frac{i_{gis} \cdot S_{polygone}}{S_{commune}}$

Avec i_{gis} le critère calculé pour chaque polygone présent dans la commune,

$S_{polygone}$ et $S_{commune}$ les superficies des polygones et de la commune.

Le potentiel total de biogaz issu des déchets agricoles par commune sur tout le territoire français est présenté sur la Figure I. 11. Nous observons que cette carte ressemble énormément à la carte présentée au paragraphe I.4.5.2.2, *i.e.* la couche cheptel est le critère le plus important pour estimer le potentiel du biogaz issu des déchets d'agricultures. La carte présentée sur la Figure I. 11 montre le potentiel effectif des déchets d'élevage, exprimé en nombre d'unité de méthanisation d'une puissance de 200 kWe, dans une approche de valorisation basée sur la cogénération. Or, l'injection du bio-méthane dans le réseau gazier est plus intéressante du point de vue financier si l'unité de méthanisation est assez grande et proche d'un réseau gazier.

Qu'est ce qui détermine alors la voie de valorisation ? À savoir la cogénération ou le bio-méthane, et quelle est la voie appropriée pour chaque territoire pour la valorisation du biogaz ? Pour répondre à ces questions, nous avons croisé la couche « gisement » avec les couches du réseau gazier et des postes électriques comme nous l'expliquerons dans la section suivante.

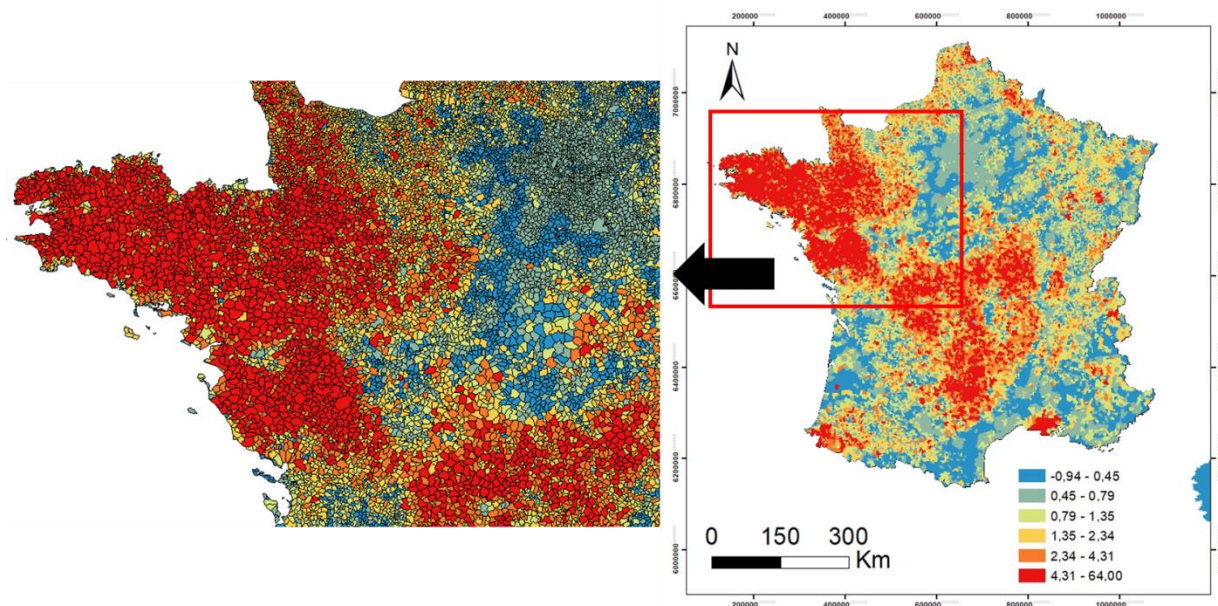


Figure I. 11: Carte de distribution du potentiel effectif en biogaz issu de la méthanisation des déchets d'élevage, exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kW qu'on peut installer par commune sur le territoire français

I.4.7. Croisement des données spatiales : détermination des potentiels de biogaz valorisables et non valorisables par les réseaux actuels (étapes 7 et 8)

I.4.7.1. L'accès au réseau gazier

L'injection du bio-méthane dans le réseau gazier est possible depuis fin 2011. Les futures lois visent à rendre obligatoire cette forme de valorisation pour les unités de méthanisation d'une puissance installée supérieure à 300 kW, situées dans une commune raccordée au réseau gazier (EurObserv-ER, 2016). Ce dernier est géré principalement par GRTgaz. Ce dernier a mis sur internet l'application « Réso'vert » qui permet de localiser un projet de méthanisation et d'estimer sa distance au réseau gazier. Le raccordement au réseau gazier nécessite un coût d'investissement assez important de la part de GRTgaz et des acteurs agricoles, ce qui explique la nécessité d'une étude de faisabilité et les tarifs de locations des différents ouvrages de raccordement assez élevés.

Les différentes opérations nécessaires pour injecter le bio-méthane dans le réseau gazier sont illustrées sur la Figure I. 12. La compression et l'épuration relèvent de la responsabilité de producteur, tandis que l'odorisation (pour des raisons de sécurité, par injection de THT), la régulation du débit, le comptage et le contrôle de la qualité de bio-méthane sont de la responsabilité de GRTgaz (GRTgaz, 2016b).

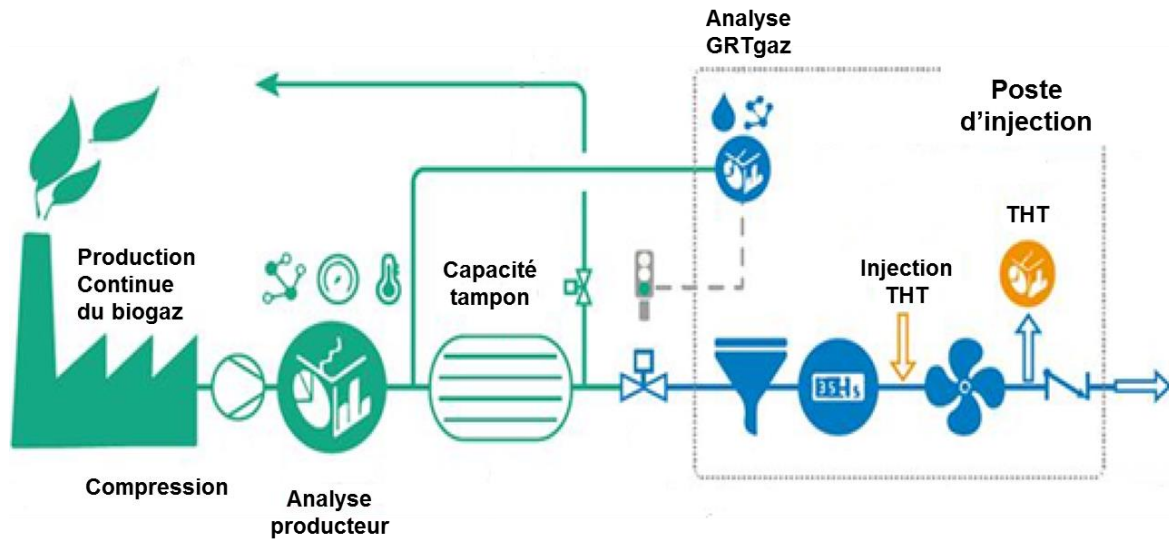


Figure I. 12: Les opérations nécessaires à l'injection du bio-méthane, figure adaptée à partir de (GRTgaz, 2016b)

Les coûts fixes de raccordement (comprenant l'extension de réseau, la location de poste de raccordement et l'analyse de la qualité du gaz) sont de l'ordre de 114 000 euros/an (Peri, 2010) ce qui rend cette forme de valorisation rentable qu'à partir d'un débit d'injection de l'ordre de 72 m³ de CH₄/h, soit l'équivalent de 300 kW (GRTgaz, 2016b) ; (Levasseur, 2012) ;(ADEME et al., 2011). Comme pour la cogénération, le prix de vente du bio-méthane à GRTgaz diminue en fonction du débit d'injection. Le prix passe de 9,5 c€/kWh pour un débit de 50 m³ de CH₄/h à 6,4 c€/kWh pour un débit de 350 m³ de CH₄/h (Levasseur, 2012). Le prix d'achat est garanti pendant 15 ans ce qui rend cette forme de valorisation stable.

La carte du réseau gazier est présentée en annexe I. 3. Le réseau en rouge représente le réseau de transport. Il est caractérisé par un débit d'écoulement et une pression très élevés, supérieur à 1000 Nm³/h et entre 40 et 70 bars respectivement, ce qui rend l'injection du bio-méthane dans ce réseau impossible. Des postes de détente sont installés tout au long de ce dernier réseau afin de baisser la pression à celle du réseau de distribution. Ce dernier réseau est présenté en annexe I. 3 en bleu. Il est caractérisé par un débit compris entre 300 et 1000 Nm³/h et une pression inférieure à 25 bars ce qui rend l'injection du bio-méthane après compression possible. Le réseau gazier est plus développé dans la région de l'Ile-de-France, le sud-est, l'est et le nord de la France. Nous observons que le réseau est moins dense dans la région de la Bretagne, Pays de la Loire et la Normandie.

Dans le sud-ouest de la France, le réseau est géré par TIGF (Transport et Infrastructures Gaz France) (TIGF, 2016). Ce dernier affirme qu'il vise à développer le secteur de méthanisation

dans les régions où il assure la distribution du gaz naturel en facilitant le raccordement des unités de méthanisation à son réseau. Aujourd'hui, le groupe TIGF travaille en collaboration avec les acteurs territoriaux sur le développement de quatre projets de méthanisation (Dallest, 2017).

Nous avons déterminé la zone d'influence du réseau en se basant sur la grille tarifaire de GRTgaz pour le raccordement (GRTgaz, 2016a). Ce document montre que la distance de branchement est de l'ordre de 100 m. Cette distance peut être étendue si cela n'apporte aucune complication supplémentaire. Dans notre modèle SIG, nous avons fixé la zone d'influence du réseau à (1+2) km. Le premier kilomètre correspond à la distance maximale de raccordement possible. Les 2 km restants correspondent à la distance de collecte des déchets d'élevage comme nous avons indiqué au paragraphe I.4.5.2. Au-delà de cette distance, nous considérons dans notre modèle que la valorisation du biogaz sous forme de bio-méthane injectable n'est pas envisageable. La Figure I. 13 montre la zone d'influence du réseau. Cette zone d'influence est notée dans les paragraphes suivants $Z_{in\ gaz}$.

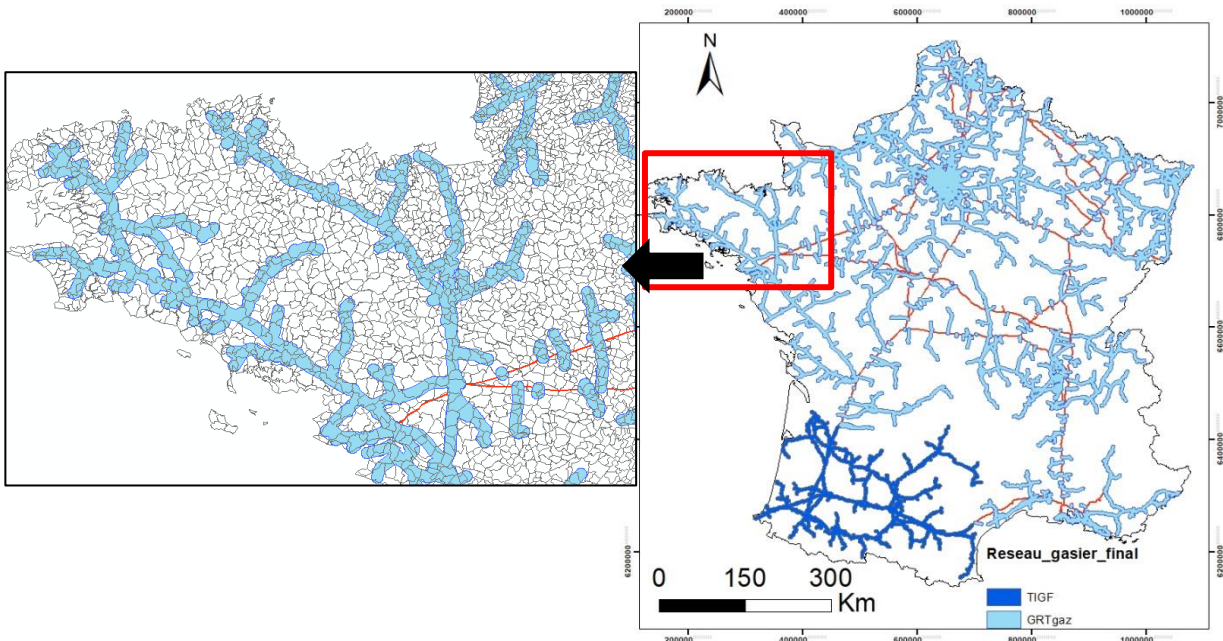


Figure I. 13: Carte du réseau de transport gazier et sa zone d'influence. En bleu les zones d'influences $Z_{in\ gaz}$ et en rouge le réseau sans possibilité d'injection

I.4.7.2. L'accès au réseau public d'électricité

Le réseau public d'électricité est constitué par un ensemble des conducteurs (lignes aériennes et câblages souterrains) et des postes électriques. Il existe deux types de réseau d'électricité :

un réseau de transport géré par RTE et un réseau de distribution géré principalement par ENEDIS. Le réseau de transport est caractérisé par des tensions très élevées (400, 225, 90 et 63 kV), afin de réduire les pertes d'énergie par effet de Joule en transportant l'électricité sur des longues distances. Ce réseau relie les grandes installations de production d'électricité (nucléaire et thermique) au réseau de distribution par le biais des postes électriques (CRE, 2017). Le réseau de distribution quant à lui est caractérisé par une tension plus faible (20 kV, 15 kV, 400 V et 230 V). Ce réseau permet l'acheminement d'électricité jusqu'aux particuliers.

Les postes électriques, ou autrement dit postes sources, comprennent des transformateurs (variations des niveaux de tensions), des organes d'aiguillage et de manœuvre des flux pour surveiller la sécurité du réseau. Il s'agit d'ouvrages assez coûteux et conséquents. Ces ouvrages sont distribués sur tout le territoire français et se situent particulièrement au niveau des points d'intersections des différents conducteurs ou en aval des producteurs d'électricité de grande taille et de taille moyenne. Ces postes électriques sont de type HTB/HTA (HTB = 225, 90, 63 ou 45 kV alors que HTA = 20 ou 15 kV).

Par ailleurs, les énergies renouvelables et particulièrement la cogénération à la ferme sont caractérisées par une puissance de production relativement faible. Ces sources ne sont pas actives toute l'année ce qui rajoute un paramètre en plus afin d'assurer un bilan d'électricité nul. En effet, étant donné que l'électricité est une forme d'énergie non stockable, la quantité d'électricité produite à n'importe quel instant devrait être égale à la quantité d'électricité consommée. Il est clair alors que l'injection à grande échelle de l'électricité renouvelable dans le réseau pourrait engendrer plusieurs problèmes au niveau de la stabilité de ce dernier, car il n'a pas été conçu pour fonctionner principalement avec des énergies renouvelables (Tran Khanh Viet, 2009).

Il est donc nécessaire d'évaluer la capacité d'accueil de ces sources renouvelables pour qu'elles ne causent pas une perturbation du réseau électrique. Le Schéma Régional de Raccordement au Réseau des Energies Renouvelables (S3REnR) s'inscrit justement dans ce cadre et vise à anticiper et organiser au mieux le développement des énergies renouvelables (EnR) par le biais de création d'ouvrages nécessaires tels que des postes électriques (Rte, 2014, Rte, 2015). Deux conditions sont nécessaires pour bénéficier de ce schéma de raccordement : une production d'électricité à partir d'une source renouvelable et une puissance de production supérieure à 100 kWe (Ministère-de-l'écologie, 2014). Les producteurs raccordés dans ce cadre payent les frais des installations mises en place pour les raccorder ainsi qu'une quote-part en fonction de leurs

puissances de production et des frais de la création de postes sources. La carte de distribution de ces postes électriques est présentée en annexe I. 3.

L'implantation des nouvelles unités de méthanisation destinées à une valorisation par cogénération dépend alors fortement de la distance par rapport à ces postes sources ainsi que de la capacité d'accueil de ces derniers. Dans ce modèle, nous ne prenons pas en considération la capacité d'accueil même si nous estimons qu'il s'agit d'un paramètre très important.

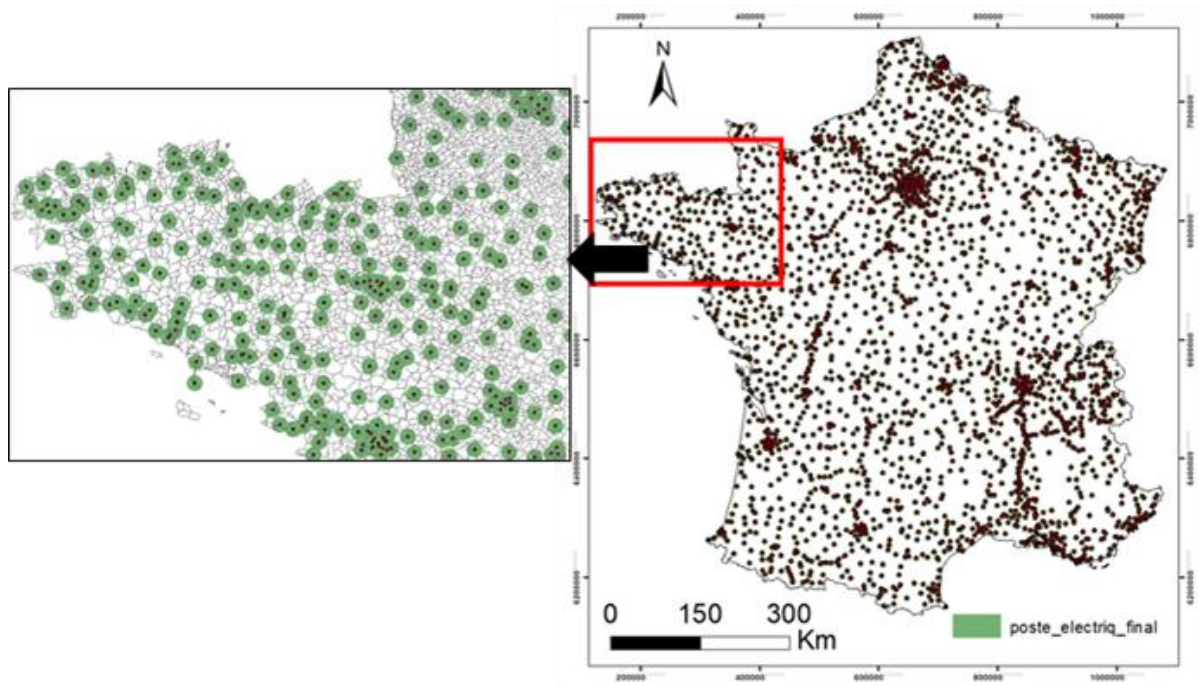


Figure I. 14: Carte de la distribution des postes électriques sur le territoire français (points matérialisés en marron) et des zones d'influence $Z_{in\ elec}$ (en vert)

Concernant la distance d'influence de chaque poste source, nous nous sommes basés sur l'étude réalisée par Paquet *et al.* (Paquet et al., 2013). Les auteurs ont rapporté que la distance maximale à un poste électrique pour que la cogénération soit rentable est de 3 km à cause des frais de raccordement. Nous avons alors définis une zone tampon d'un rayon de (3+2) km autour de chaque poste source (Figure I. 14). Les 2 km correspondent à la distance de collecte des déchets d'élevage comme nous avons indiqué au paragraphe I.4.5.2. Cette zone d'influence est notée dans les paragraphes suivants $Z_{in\ elec}$.

I.4.7.3. L'accès au réseau de chaleur

Le réseau de chaleur est présenté par l'association « Via sèva » comme le meilleur moyen pour utiliser les énergies renouvelables. Ce réseau permet de récupérer la chaleur produite par cogénération sous forme d'eau chaude à une température entre 70 et 180°C et une pression maximale de 6,1 atm à travers des canalisations spécifiques. L'eau chaude est par la suite utilisée dans les radiateurs, les planchers chauffants et pourrait alimenter les différents établissements en eau chaude. La température de retour varie entre 45 et 50 °C. Il s'agit alors d'un grand échangeur de chaleur.

Néanmoins, ce système présente un défaut majeur que sont les pertes de chaleur ce qui réduit le rendement de récupération. Afin de remédier à ce problème, les tuyaux acheminant l'eau chaude sont en acier ou en polyéthylène réticulé. Le choix du matériau se fait en fonction de la température de l'eau chaude, de la longueur du réseau et de diamètre des canalisations. Deux tuyaux sont disposés alors en parallèle (trajet aller-retour) (RETSscreen, 2012). Le rapport de l'ADEME (ADEME et al., 2011) rapporte qu'un réseau de chaleur dispersé se révèle peu intéressant à cause des pertes de chaleur ainsi que des coûts d'investissement assez élevés. Ce dernier rapport indique que pour une unité de cogénération de capacité de 170 kWe, le réseau ne doit pas excéder 260 m. Cette distance, relativement petite, limite la valorisation de la chaleur dans les projets de cogénération à la ferme à cause de la distance entre ces sites et les agglomérations comprenant des réseaux urbains de chaleur.

Un autre inconvénient est la difficulté de trouver des débouchés de chaleur pour toute l'année, car la cogénération à la ferme est généralement située loin des sites industriels. La consommation domestique de la chaleur est importante uniquement durant la saison hivernale. Or, il est nécessaire de valoriser la chaleur de la cogénération pour bénéficier de la prime d'efficacité énergétique (E-CUBE, 2015). Malheureusement, les études menées sur 22% des sites enquêtés ont montré que les revenus issus de la valorisation de chaleur sont inférieurs à leurs prévisions, ce qui reflète les difficultés de valorisation de cette forme d'énergie. Il est à noter qu'une part de l'ordre de 20% à 30% de la chaleur produite est exploitée durant la méthanisation, notamment pour chauffer le digesteur (ADEME et al., 2011). La chaleur pourrait également être utilisée sur l'exploitation au niveau des élevages hors sol, pour la production maraîchère sous serres et dans les ateliers de transformation (fromagerie, charcuterie).

Dans notre modèle, nous supposons qu'une partie importante de la chaleur pourrait être exploitée au niveau local de l'exploitation sans avoir besoin de mettre en place des grands

réseaux de chaleur. Nous avons donc fait le choix de ne pas considérer les réseaux de chaleur dans notre modèle SIG pour l'analyse finale multicritères.

I.4.7.4. Croisement des données spatiales

L'un des objectifs des étapes 7 et 8 de notre modèle SIG (cf. figure I. 6) est de déterminer le potentiel du biogaz à l'échelle des communes, issu des déchets d'agriculture, que le système énergétique actuel pourrait valoriser par cogénération ou sous forme de bio-méthane. Nous définissons alors un dernier indicateur I_f qui prend en considération l'indicateur gisement ainsi que les zones d'influence des débouchés de l'énergie sous forme d'électricité ou de bio-méthane. L'indicateur final (I_f) est calculé comme le montre l'équation (I. 03) :

$$I_f = \frac{Z_{in\ elec} + Z_{in\ gaz}}{S_{com}} * I_{gis} \quad (\text{Equation I. 03})$$

Où $Z_{in\ elec}$ est la zone d'influence des postes électriques situés sur le territoire de la commune ou autour de la commune ; $Z_{in\ gaz}$ est la zone d'influence du réseau gazier qui passe par la commune ou à côté de la commune ; S_{com} est la surface de la commune et I_{gis} est l'indicateur du gisement défini au paragraphe I.4.6.3. Le potentiel de biogaz valorisable est exprimé en unités de méthanisation qu'on peut installer sur ces territoires, **en plus des unités préexistantes**, d'une puissance de 200 kWe.

Les étapes des traitements géomatiques sont les suivants :

- ✓ combiner puis fusionner le réseau gazier et le réseau des postes électriques.
- ✓ fractionner les réseaux de valorisation en fonction des limites communales puis calculer la superficie de chaque polygone créé.
- ✓ « Récapituler » la somme des surfaces incluses dans les zones d'influence.

La cartographie de l'indicateur I_f est présentée sur la Figure I. 15.

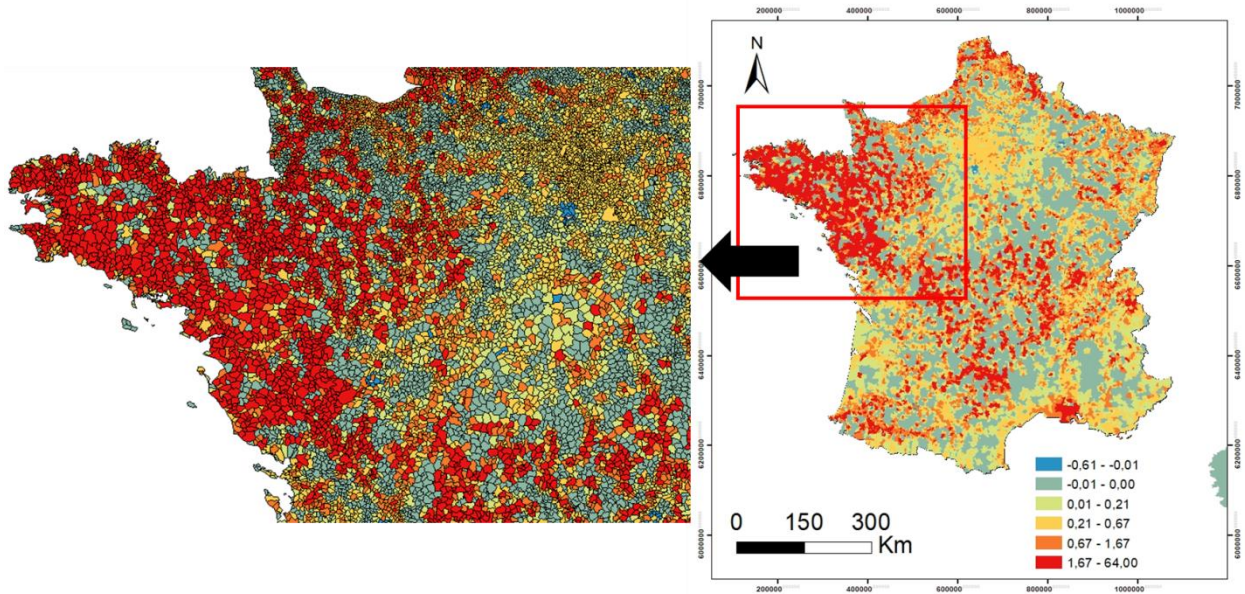


Figure I. 15: Carte issue du croisement de la couche I_{gis} avec la couche réseau gazier et du réseau électrique. Celle-ci met en évidence les zones agricoles pouvant valoriser leur biogaz par cogénération ou sous forme de bio-méthane ; le potentiel de ces zones est exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe qu'on peut installer par commune

La carte présentée sur la Figure I. 15 présente alors le potentiel en biogaz issu de la méthanisation des déchets agricoles valorisable par cogénération ou sous forme de bio-méthane. Sur cette figure, nous pouvons remarquer l'empreinte du réseau gazier ainsi que des postes électriques, notamment dans la région Centre et dans le nord-est de la France.

A titre d'exemple : Dirinon, commune d'une surface de 33 km² de la région Bretagne, dispose d'un potentiel en biogaz important équivalent à 21,7 unités de méthanisation. Ce potentiel est valorisable à 100% par cogénération ainsi que sous forme de bio-méthane, car cette commune est raccordée au réseau gazier et se situe à proximité d'un poste électrique. La commune Saint-Sulpice-des-Landes de la région Pays de la Loire est un autre exemple. Cette commune dispose d'un potentiel important également, équivalent à 10 unités de méthanisation. En revanche, les résultats de notre modèle SIG révèlent que seulement 46% de ce potentiel est valorisable.

En fait le cas de cette dernière commune n'est pas isolé. En effet, plusieurs communes disposent d'un potentiel important en biogaz issu des déchets agricoles mais ne peuvent pas le valoriser par cogénération ou sous forme de bio-méthane. La carte présentée sur la Figure I. 16 met en évidence ces zones éloignées des réseaux de valorisation. Le potentiel de ces zones en biogaz est exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe qu'on peut installer par commune.

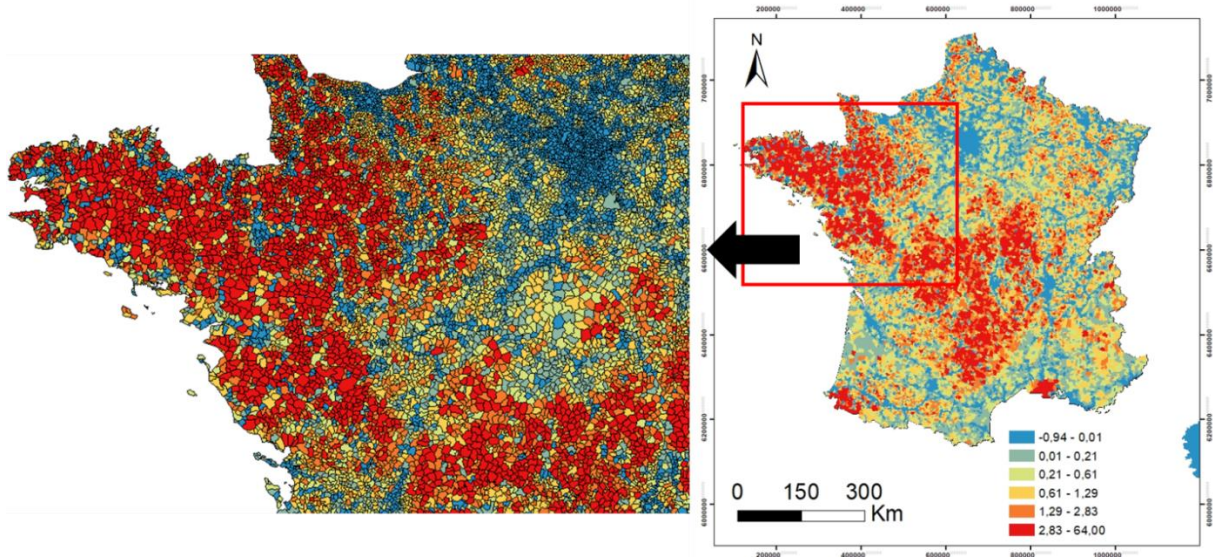


Figure I. 16 : Carte montrant les zones qui ne peuvent pas valoriser leur biogaz par cogénération ou sous forme de bio-méthane ; le potentiel de ces zones est exprimé en nombre d'unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe qu'on peut installer par commune

Cette carte (Figure I. 16) montre le potentiel du biogaz non-valorisable en France par les techniques actuelles. Nous constatons que bien que beaucoup de communes disposent d'un potentiel important en biogaz issu des déchets agricoles, ces communes sont trop éloignées des réseaux gaziers et électriques pour qu'elles puissent commercialiser leurs productions de biogaz sans les investissements trop onéreux de raccordement aux réseaux. . A titre d'exemple : la commune Hénanbihen, en Bretagne, dispose d'un potentiel de biogaz équivalent à 40 unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe. Or, 85% de ce biogaz n'est pas valorisable par le système de valorisation énergétique français actuel. La commune de Mauron (Bretagne), quant à elle, dispose d'un potentiel équivalent à 28,6 unités de méthanisation d'une capacité de 200 kWe. Or ce potentiel ne peut pas être valorisé par le système actuel.

Les résultats de notre modèle révèlent que le réseau gazier et le réseau des postes électriques, en l'état actuel, permettent de valoriser seulement 43% du potentiel total en biogaz issu des déchets agricoles. Cette partie valorisable correspond à 24867 unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe. Le potentiel valorisable est alors largement supérieur aux objectifs du plan EMAA. Ceci montre que les difficultés liées au raccordement des unités de méthanisation aux réseaux de valorisation n'est pas l'obstacle principale à l'évolution du secteur de méthanisation à la ferme en France.

La partie non-valorisable, quant à elle, correspond à 57% du potentiel total. Cette partie équivaut à 32926 unités de méthanisation d'une puissance de 200 kWe. En termes de production

d'énergie, ceci vaut celle produite par sept centrales nucléaires d'une puissance de 900 MWe à l'image de la centrale nucléaire de Fessenheim (implantée en Alsace en France). En termes de quantité d'émissions de Gaz à Effet de Serre (GES), cette partie correspond à 5046118 Nm³/h d'équivalent CO₂. Cette quantité de GES représente l'équivalent de 70% des émissions du transport routier en France en 2014 (Baude et al., 2017). Ces quantités sont colossales, ce qui montre la nécessité de valoriser cette partie de biogaz.

I.5. Synthèse sur la valorisation actuelle du biogaz d'origine agricole

Nous avons démontré que, malgré les aides publiques et les subventions de l'état apportées aux porteurs de projets de méthanisation à la ferme, les objectifs du plan EMAA semblent difficiles à atteindre. L'acceptabilité sociale des projets de méthanisation à la ferme est probablement l'un des facteurs qui limitent l'évolution de ce secteur en France. Nous avons tiré de la littérature quelques recommandations afin de remédier à ce problème. La disponibilité de la matière première de la méthanisation ainsi que la valorisation du biogaz ont été par la suite modélisées dans un SIG afin de développer un outil d'aide à la décision pour assurer une meilleure gestion et valorisation des déchets agricoles. Ce modèle nous a permis de délimiter les zones qui disposent d'un potentiel important en biogaz non valorisable par cogénération ou sous forme de bio-méthane. Ces zones disposent de 57% du potentiel total de la France en biogaz issu des déchets agricoles.

Notons que les effluents d'élevage peuvent être considérés comme des déchets ou comme des ressources. L'augmentation de la production d'effluents engendre une augmentation de leurs coûts de transport et une concurrence pour les terres d'épandage ce qui rend ces matières des déchets dont le traitement est onéreuse (Djaout et al., 2009). Or, ces effluents pourront être des sources de revenus pour les éleveurs à condition que le secteur de méthanisation soit assez développé. L'exploitation du digestat (avec ou sans traitements) pourrait non seulement réduire l'utilisation des nitrates inorganiques mais également faciliter le transport des effluents comme nous l'avons évoqué précédemment.

La Figure I. 17 montre le croisement de la couche ZES avec la carte présentée sur la Figure I. 16, afin d'illustrer la nécessité de développer le secteur de méthanisation dans ces zones ZES. Nous n'avons pas attribué de pondération à cette couche ZES car nous estimons que, quel que soit la rentabilité du secteur de méthanisation, il est nécessaire de le développer dans ces zones afin de respecter la directive *nitrates* qui est de réduire la pollution des eaux.

Nous constatons alors que dans beaucoup de cantons situés au nord et à l'ouest (Normandie, Bretagne, Pays de la Loire), le développement du secteur de méthanisation est impératif.

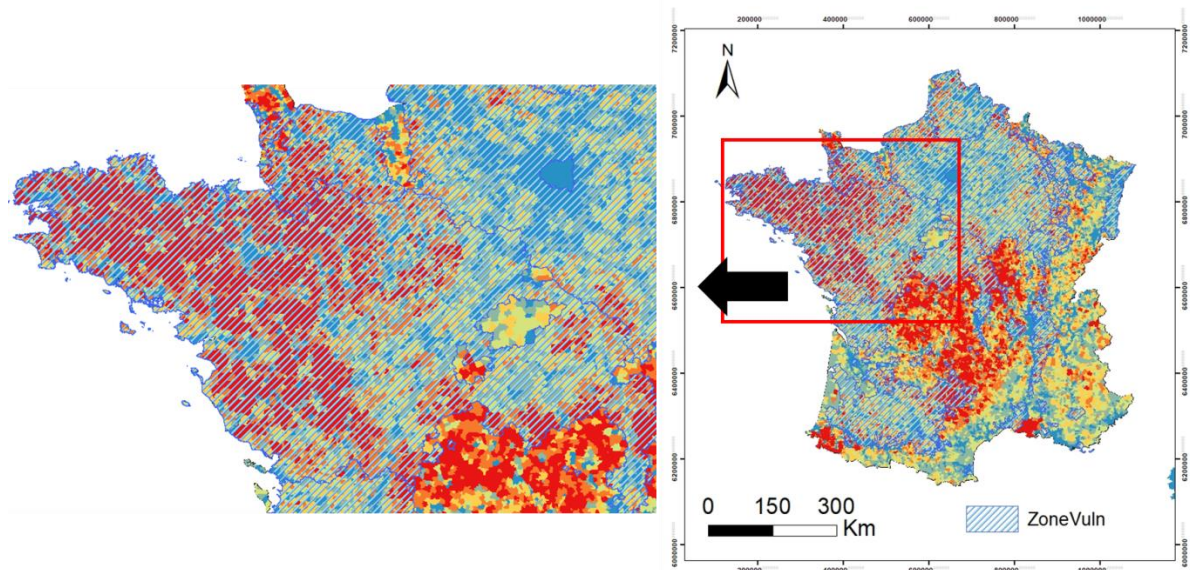


Figure I. 17: Carte de distribution des zones en excédent structurel (en bleu hachuré) en croisement avec les zones où le biogaz n'est pas valorisable par le système énergétique actuel. Le modèle actuel de la méthanisation présente alors plusieurs inconvénients qui limitent son développement, tout du moins dans les exploitations agricoles éloignées des réseaux de valorisation. Un des inconvénients majeurs est le raccordement des unités de méthanisation au réseau électrique ou au réseau gazier (*cf.* § I.4.7.1 et I.4.7.2). Le raccordement de ces unités au réseau nécessite la mise en place des lourds ouvrages, voire même de repenser le système énergétique actuel afin d'assurer sa stabilité.

Un autre inconvénient est que l'électricité produite est non stockable, ce qui présente un grand handicap pour notre système énergétique. La non-fiabilité financière des projets de méthanisation représente également un autre inconvénient du modèle actuel même si les bilans de comptabilité de nos jours n'attribuent pas de valeur monétaire aux impacts positifs ou négatifs sur l'environnement ou sur la santé humaine (Couturier, 2013).

Tous ces constats vont globalement dans le même sens, il est impératif d'améliorer la valorisation du biogaz, soit par un agrandissement raisonné des réseaux gazier et électrique, en se basant sur des modèles SIG comme le nôtre, soit en valorisant le biogaz par d'autres procédés de valorisation de types « décentralisés ».

I.6. Proposition d'une nouvelle méthode de valorisation du biogaz

Le réseau de REcherche COopérative sur les déchets et l'environnement (RECORD) (RECORD, 2014) a recensé différentes voies de valorisations de CO₂ à l'échelle industrielle ou encore au stade de la recherche, notamment par voie de transformation chimique ou par voie de transformation biologique. De même, Snoeckx et Bogaerts (Snoeckx and Bogaerts, 2017) ont cité différentes approches qui permettent la valorisation de CO₂ notamment la voie électrochimique. Néanmoins, la voie de la transformation chimique via la réaction de Reformage Sec du Méthane (RSM) se montre comme étant la voie la plus intéressante car elle permet de valoriser à la fois le CH₄ et le CO₂.

La réaction du RSM a fait l'objet de plusieurs études par voie thermique (Bradford and Vannice, 1999). La plupart de ces travaux visent à produire du gaz de synthèse, un mélange de H₂ et CO, dans un premier réacteur. Cette transformation nécessite une température élevée (supérieure à 700°C) et l'utilisation des catalyseurs spécifiques. Le gaz de synthèse est transformé par la suite dans un deuxième réacteur en hydrocarbures liquides via la réaction de Fischer-Tropsch.

La réaction du reformage sec de méthane a fait également l'objet d'étude par voie plasma (Malik et al., 1999) pour le même objectif, *i.e.* en vue de produire du gaz de synthèse. Or, quelques études, notamment (Zhou et al., 1998) et (Kozlov et al., 2000) ont montré la possibilité de transformer le biogaz en produits liquides oxygénés comme le méthanol et l'éthanol en utilisant un réacteur plasma. La technologie plasma n'est pas encore mûre mais elle pourrait offrir une alternative aux procédés de valorisation du biogaz déjà utilisés à l'échelle industrielle, et en particulier dans les zones rurales éloignées.

Transformer le biogaz en carburants liquides par voie de plasma présente plusieurs avantages :

- ✓ Premièrement, le plasma est un milieu à basse température et à pression atmosphérique hors équilibre thermodynamique, *i.e.* les électrons sont beaucoup plus chauds que les atomes et les molécules constituant le gaz. Les collisions inélastiques entre les électrons les plus énergétiques et les molécules de gaz transforment ces dernières en espèces excitées et radicaux libres, ce qui permet de développer des réactions radicalaires en chaînes.
- ✓ Deuxièmement, la mise en marche des réacteurs plasma atmosphériques est rapide et ne nécessite aucune préparation préalable car ils opèrent à basse température. En effet, dans les procédés plasma, la cinétique des réactions est gouvernée par l'énergie des électrons, ce qui n'est pas le cas avec les procédés thermiques classiques où le chauffage du gaz

jusqu'à des températures qui dépassent 700°C est indispensable pour avoir des rendements acceptables en gaz de synthèse «H₂ + CO» (Yun and Eli, 2004). Le plasma permet donc d'éviter la décomposition des produits chimiques instables à haute température.

- ✓ Troisièmement, l'énergie électrique requise pour alimenter le plasma peut être fournie par des éoliennes en dehors des périodes de pics de consommation.
- ✓ Quatrièmement, ce dispositif peut être complètement automatisé dans l'objectif de fonctionner dans des conditions optimales.
- ✓ Finalement, les carburants liquides sont une forme d'énergie stockable, facile à transporter et peuvent être une matière première pour l'industrie chimique. Cette technologie pourrait être également couplée avec la cogénération ou la voie de bio-méthane pour avoir la possibilité d'alterner la production notamment en dehors des heures de forte consommation d'électricité et du gaz.

L'unité plasma-catalyse à mettre en place, devrait être capable de traiter un débit du biogaz de l'ordre de 100 Nm³/h. L'efficacité énergétique de cette unité doit être de l'ordre de 58%, ceci sera expliqué au paragraphe III.5.4.

I.7. Référence

- ADEME 2015. Le compostage. ADEME.
- ADEME 2016. avis ademe methanisation. Méthanisation. ADEME.
- ADEME, AILE & SOLAGRO 2011. La méthanisation à la ferme : guide pratique pour les projets d'une puissance électrique inférieure à 500 kWe 2011 ed.: ADEME
- AGRESTE 2011. Recensement agricole 2010, France métropolitaine. In: AGRESTE (ed.) Recensement agricole 2010. AGRESTE.
- ATEE 2013. Expertise des conditions de rentabilité des filières biogaz. ATEE Club Biogaz.
- BASTIDE, G. 2013. Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation. ADEME.
- BATEL, S., DEVINE-WRIGHT, P. & TANGELAND, T. 2013. Social acceptance of low carbon energy and associated infrastructures: A critical discussion. *Energy Policy*, 58, 1-5.
- BAUDE, M., FRANÇOIS-XAVIER, D., MATHIEU, E., JÉROME, D. & CHARLOTTE, V. 2017. Chiffres clés du climat France et Monde. 2017 ed. http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits_editoriaux/Publications/Datalab/2016/chiffres-cles-du-climat-edition2017-2016-12-05-fr.pdf: Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer.
- BIOTEAU, T., BÉLINE, F., LAURENT, F., GIRAULT, R., TRETYAKOV, O., BORET, F. & BALYNSKA, M. 2013. Analyse spatialisée pour l'aide à la planification des projets de méthanisation collective. *Sciences Eaux & Territoires*, 34-41.
- BLAISONNEAU, L., CARLU, E. & FEUILLETTE, V. 2012. Les bio-méthane enjeux et solutions techniques. Les bioénergies. ENEA Consulting.

- BOLLON, J. 2012. Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation. Doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon.
- BOULINGUIEZ, B. & LE CLOIREC, P. 2011. Purification de biogaz: Élimination des COV et des siloxanes. Techniques de l'ingénieur (TI Editions), editor. Techniques de l'Ingénieur Sources d'énergie hors nucléaire. Paris: Lavoisier.
- BOURDIN, S. & RAULIN, F. 2017. Economie circulaire et effets de proximités: analyse du discours des acteurs de la méthanisation dans le Grand-Ouest français.
- BRADFORD, M., C, J & VANNICE, M. A. 1999. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41, 1-42.
- CASTRO, L., ESCALANTE, H., JAIMES-ESTEVEZ, J., DIAZ, L. J., VECINO, K., ROJAS, G. & MANTILLA, L. 2017. Low cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. *Bioresour Technol*, 239, 311-317.
- CÉCILE, J. 2017. Méthanisation La hausse des tarifs d'achat fera-t-elle redécoller le biogaz ? <http://www.web-agri.fr>.
- COLOMBANI, A. & REN, Y. 2014. Aides d'État: la Commission autorise la loi allemande EEG de 2014 sur les énergies renouvelables. In: EUROPEENNE, C. (ed.). Europe Direct.
- COUTURIER, C. 2013. Méthanisation agricole: quelle rentabilité selon les projets? *Sciences Eaux & Territoires*, 72-77.
- CRE 2017. Description générale - Réseaux publics d'électricité - Réseaux - CRE. CRE.
- DALLEST, C. 2017. TIGF, accélérateur de la Transition Energétique à travers le projet de méthanisation Méthalayou. 2017 ed.: TIGF.
- DEGUEURCE, A., CAPDEVILLE, J., PERROT, C., BIOTEAU, T., MARTINEZ, J. & PEU, P. 2016. Fumiers de bovins, une ressource à fort potentiel pour la filière de méthanisation en France? *Sciences Eaux and Territoires: la Revue du IRSTEA*, 9 p.
- DJAOUT, F., PHILIPPE, L. G. & MÉLANIE, T. 2009. Comment appliquer la directive nitrates et à quel coût ? Une modélisation spatiale du marché de l'épandage. *Economie & prévision*, n°188, p. 43-60.
- E-CUBE, S. C. 2015. *Synthese_etude_etat_lieux_biogaz*. In: ADEME (ed.) Les freins à lever pour consolider une filière prometteuse. ademe.
- EDF La cogénération. In: COGÉNÉRATION, L. (ed.). <https://www.edf.fr/media/display/32756>.
- EUROBSERV-ER 2012. Systèmes solaires le journal des énergies renouvelables Biogas barometer ee december.
- EUROBSERV-ER 2016. *Observ-ER-Barometre-Electrique-2016-Chap-06-Biogaz*. In: EUROBSERV, E. (ed.) FILIÈRE BIOGAZ. EurObserv, ER.
- EUROBSERVER 2014. *Biogas-Barometer-2014*. Barometer. EurObservER.
- FAUSTINE, L. 2015. Optimisation fonctionnelle et spatiale de scénarios de méthanisation centralisée selon une approche systémique territoriale couplée à l'analyse du cycle de vie. Université de Rennes 1.
- GREENEA 2017. Will biogas sector face the risk of production overcapacity against shortage of feedstock? : Greenea.
- GRTGAZ 2016a. Grille tarifaire pour le raccordement d'une installation de production de bio-méthane. 2016 ed.: GRTgaz.
- GRTGAZ 2016b. Injectez votre bio-méthane dans le réseau de transport. GRTgaz.
- HÖHN, J., LEHTONEN, E., RASI, S. & RINTALA, J. 2014. A Geographical Information System (GIS) based methodology for determination of potential biomasses and sites for biogas plants in southern Finland. *Applied Energy*, 113, 1-10.
- KHAN, M. D., KHAN, N., NIZAMI, A. S., REHAN, M., SABIR, S. & KHAN, M. Z. 2017. Effect of co-substrates on biogas production and anaerobic decomposition of pentachlorophenol. *Bioresour Technol*, 238, 492-501.
- KOZLOV, K., MICHEL, P. & WAGNER, H.-E. 2000. Synthesis of organic compounds from mixtures of methane with carbon dioxide in dielectric-barrier discharges at atmospheric pressure. *Plasmas and Polymers*, 5, 129-150.

- KRESS, P., NAGELE, H. J., OECHSNER, H. & RUILE, S. 2017. Effect of agitation time on nutrient distribution in full-scale CSTR biogas digesters. *Bioresour Technol*, 247, 1-6.
- LECLOIREC, P. 2003. Adsorption en Traitement de l'air, Ed. Techniques Ingénieur.
- LENG, G., ZIEGIER, U., MEIOCHE, N., PARAKH, D., SHERIFF, F., BOURQUE, K., POIRIER, J., ANDERSON, T. & RICHARD, A. 2006. Logiciel RETScreen. Ministre de Ressources naturelles.
- LEVASSEUR, P. 2012. Méthanisation agricole : production d'électricité ou injection du biométhane ? Environnement. IFIP - Institut du porc.
- LEVASSEUR, P., AUBERT, P., BERGER, S., CHARPIOT, A., DAMIANO, A., MEIER, V. & QUIDEAU, P. 2011. Développement d'un calculateur pour déterminer l'intérêt technico-économique de la méthanisation dans les différents systèmes de productions animales: Méthasim. *Innovations Agronomiques* (17), 241-253.(2011).
- LEVY, C. 1996. Les techniques de cogénération. *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, 6, B8910. 1-B8910. 24.
- LI, Y., LIU, C., WACHEMO, A. C., YUAN, H., ZOU, D., LIU, Y. & LI, X. 2017. Serial completely stirred tank reactors for improving biogas production and substance degradation during anaerobic digestion of corn stover. *Bioresour Technol*, 235, 380-388.
- LIGER. 2016. 11,5 Millions d'€ pour le développement durable. Le Télégramme.
- LIU, S., TEO, W. K., TAN, X. & LI, K. 2005. Preparation of PDMS_{vi}-Al₂O₃ composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams. *Separation and Purification Technology*, 46, 110-117.
- LIU, Y., ZHU, Y., JIA, H., YONG, X., ZHANG, L., ZHOU, J., CAO, Z., KRUSE, A. & WEI, P. 2017. Effects of different biofilm carriers on biogas production during anaerobic digestion of corn straw. *Bioresour Technol*, 244, 445-451.
- LOCMINÉ. 2016. LIGER et la biométhanisation // Le biogaz du Territoire. Liger.fr [Online]. 2016].
- MALIK, M. A., MALIK, S. A. & JIANG, X. 1999. Plasma reforming of natural gas to more valuable fuels. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 8, 166-178.
- MAURER, M. 2004. Le BIOGAZ en Alsace: Potentiel, étude économique. 123.
- MINISTÈRE-DE-L'ÉCOLOGIE 2014. Décret n° 2014-760 du 2 juillet 2014 modifiant le décret n° 2012-533 du 20 avril 2012 relatif aux schémas régionaux de raccordement au réseau des énergies renouvelables prévus par l'article L. 321-7 du code de l'énergie In: LA MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, D. D. D. E. D. L. É. (ed.). France: <https://www.legifrance.gouv.fr>.
- MINISTÈRE-ÉCOLOGIE & MINISTÈRE-AGRICULTURE 2013. Le plan Energie Méthanisation Autonomie Azote In: MINISTÈRE-ÉCOLOGIE & MINISTÈRE-AGRICULTURE (eds.).
- ONEMA 2016. Bilan de la mise en œuvre de la directive nitrates en France (2012-2015). ONEMA.
- PAQUET, J., VINCENT, G. & VINCENT, N. 2013. Définition d'un outil cartographique d'aide à la décision dans le domaine de la méthanisation. Mémoire online: Armorgreen
- Université Rennes 2 Haute Bretagne.
- PERI, G. 2010. Expertise de la rentabilité des projets de méthanisation rurale. ADEME, méthanisation, 130.
- RAULIN, F. & BOURDIN, S. 2016. Vers la construction d'un outil d'aide à la décision multicritères spatialisé pour l'économie circulaire et la transition énergétique. Actes SIG 2016, Conférence francophone des utilisateurs Esri. Versailles: SIG 2016.
- RECORD 2014. Les filières de valorisation du CO₂. Etat de l'art et avis d'experts. Cas des activités de traitement et valorisation des déchets. 2014 ed.: RECORD.
- REINERT, M. 1986. Un logiciel d'analyse lexicale. *Les cahiers de l'analyse des données*, 4, 471-484.
- RETSCREEN 2012. Logiciel RETScreen Manuel de l'utilisateur en ligne, Modèle pour projets de cogénération. Cogénération. 2012 ed. Canada.
- RTE 2014. Schéma régional de raccordement au réseau des énergies renouvelables de la région Languedoc-Roussillon. REGION LANGUEDOC-ROUSSILLON: Rte.
- RTE 2015. Schéma régional de raccordement au réseau des énergies renouvelables de la région Bretagne. Rte.

- SANDRA, S., ALÇADA-ALMEIDA, L. & DIAS, L. C. 2014. Biogas plants site selection integrating Multicriteria Decision Aid methods and GIS techniques: A case study in a Portuguese region. *Biomass and Bioenergy*, 71, 58-68.
- SLIZ-SZKLINIARZ, B. & VOGT, J. 2012. A GIS-based approach for evaluating the potential of biogas production from livestock manure and crops at a regional scale: A case study for the Kujawsko-Pomorskie Voivodeship. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 752-763.
- SNOECKX, R. & BOGAERTS, A. 2017. Plasma technology—a novel solution for CO₂ conversion? *Chemical Society Reviews*, 46, 5805-5863.
- SOES 2017a. Tableau de bord : biogaz pour la production d'électricité Deuxième trimestre 2017. In: [HTTP://WWW.STATISTIQUES.DEVELOPPEMENT-DURABLE.GOUV.FR](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr) (ed.).
- SOES 2017b. Tableau de bord : biométhane injecté dans les réseaux de gaz Deuxième trimestre 2017. In: [HTTP://WWW.STATISTIQUES.DEVELOPPEMENT-DURABLE.GOUV.FR](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr) (ed.).
- TAMALI, M. 2013. Système d'Information Géographique. Université de Béchar | FS&T (ENERGARID Lab./SimulIA).
- TIGF 2016. Annuaire des communes du Sud-Ouest concernées. 2016 ed.: TIGF.
- TRAN KHANH VIET, D. 2009. Interconnexion des sources d'énergie renouvelable au réseau de distribution électrique. Université du Québec à Trois-Rivières.
- VALENTI, F., PORTO, S., CASCONI, G. & ARCIDIACONO, C. 2017. Potential biogas production from agricultural by-products in Sicily: a case study of citrus pulp and olive pomace. *Journal of Agricultural Engineering*, 48.
- WALKER, G. & DEVINE-WRIGHT, P. 2008. Community renewable energy: What should it mean? *Energy Policy*, 36, 497-500.
- WELKO, DESPLATS, R. & HEYBERGER, A. 2015. Les installations de traitement des ordures ménagères en France. *Traitement des déchets*. 2015 ed. Angers: DEME.
- YUN, H. H. & ELI, R. 2004. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. 48, 297-345.
- ZHOU, L., XUE, B., KOGELSCHATZ, U. & ELIASSON, B. 1998. Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas. *Energy & Fuels*, 12, 1191-1199.

Chapitre II. Etat de l'art et objectifs de l'étude

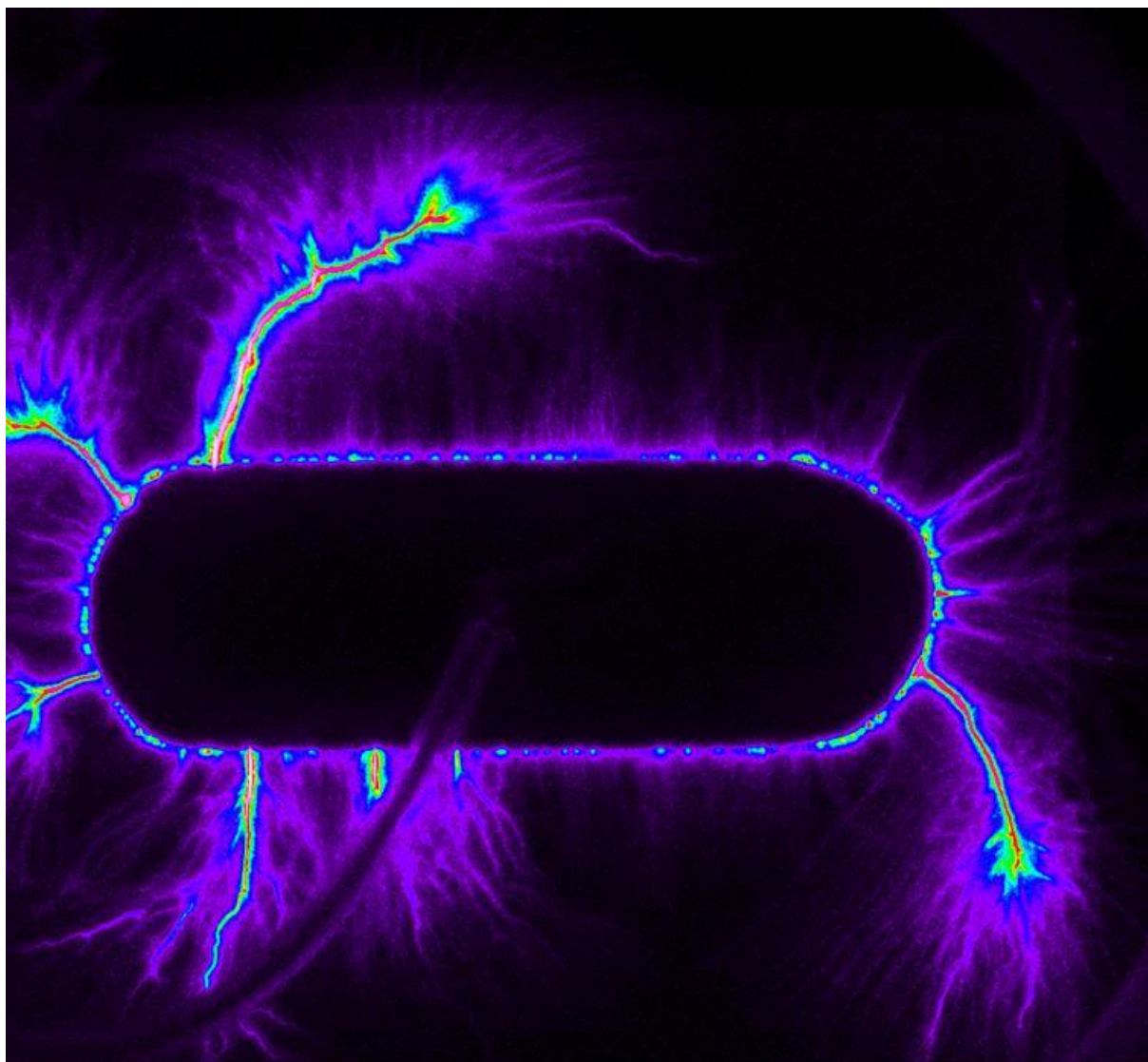


Image de l'alternance positive dans une SDBD (Allegraud, 2008)

II.1. Introduction

Le Reformage à Sec du Méthane (RSM) par voie plasma-catalyse peut être une alternative aux procédés actuels de valorisation du biogaz, à savoir la cogénération et l'injection du biométhane dans le réseau gazier, particulièrement dans les zones rurales. En effet, ce procédé « plasma-catalyse » permet de réaliser la réaction faisant intervenir le méthane et le dioxyde de carbone comme réactifs à température ambiante et à pression atmosphérique.

Ce chapitre, essentiellement bibliographique, débute par une brève introduction sur les plasmas froids et leurs applications. Par la suite, nous aborderons les mécanismes d'amorçage d'un plasma atmosphérique de Décharge à Barrière Diélectrique (DBD). Nous passerons ensuite en revue les grandes lignes du RSM par voie plasma à partir de quelques exemples issus de la littérature. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous traiterons la thématique portant sur l'interaction plasma-catalyse et nous introduirons le procédé Fluidized Spray Plasma (FSP) qui sera utilisé par la suite pour élaborer des catalyseurs à base de métaux de transition destinés au RSM.

II.2. Une brève histoire des plasmas froids

II.2.1. Définition

Le terme plasma a été introduit pour la première fois en 1923 par deux scientifiques américains, Irving Langmir et Levi Tonks. Ce terme a été utilisé par la suite pour désigner un milieu globalement neutre mais constitué de particules chargées : électrons, ions, radicaux libres et de molécules excitées (Dubus, 2009).

Les plasmas hors-équilibre, autrement dits plasmas froids, sont caractérisés par une température des électrons supérieure à celle des particules lourdes. Dans ce cas, on parle d'un plasma froid car les particules lourdes restent à une température proche de la température ambiante. En revanche, lorsque les interactions entre les particules augmentent, conduisant à une agitation thermique et à un échauffement des particules. La température des particules lourdes peut alors atteindre jusqu'à 20000K. On parle donc d'un plasma en équilibre thermodynamique, autrement dit plasmas thermiques (Raizer, 1991).

II.2.2. Applications des plasmas froids

L'étude des plasmas froids relève de plusieurs champs disciplinaires, ce qui rend leur étude complexe et leurs domaines d'applications variés. Cette discipline rassemble de nombreux domaines de recherche, tels que l'électrodynamique, la dynamique des fluides, le transfert de chaleur, la physique statistique, la thermodynamique, la physique atomique et moléculaire, les sciences des matériaux et de la surface, la chimie, le génie chimique, le génie électrique, et même récemment la biologie. Ceci rend cette technologie et la gamme de ses applications particulièrement attractives à condition de comprendre et de maîtriser la cinétique et les interactions des plasmas avec la matière (Adamovich et al., 2017).

Les plasmas froids peuvent développer un environnement chimique riche à des températures proches de la température ambiante, ce qui explique la large gamme des applications envisagées par ce type de plasmas. A titre d'exemple, l'ensemble de l'industrie de la microélectronique a fait d'énormes progrès grâce aux interactions plasma-surface qui permettent la fabrication de microprocesseurs avec une résolution nanométrique. Les applications des plasmas s'étendent maintenant aux liquides et aux tissus vivants, ce qui a permis l'émergence des nouveaux domaines d'applications comme l'agriculture et la médecine. La synthèse de nanomatériaux dans les plasmas poussiéreux ainsi que la possibilité d'amorcer un plasma froid dans des liquides élargissent encore plus la gamme d'applications de ce type de plasma (Adamovich et al., 2017).

Il est possible d'amorcer un plasma froid à basse pression mais également à pression atmosphérique. Les plasmas froids atmosphériques offrent la possibilité de s'affranchir des systèmes de pompes encombrants et onéreux. Les décharges couronnes, arc glissant et les Décharges à Barrière Diélectrique (DBD) sont les plasmas atmosphériques les plus étudiés dans la littérature. Dans notre étude, nous nous concentrons sur les DBDs.

II.2.3. Les Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)

Les DBDs ont été parmi les premiers réacteurs plasma utilisés pour la génération de l'ozone par Siemens (Siemens, 1857). La simplicité technique de ces décharges ainsi que la facilité d'adaptation des prototypes de laboratoire à de grandes installations industrielles ont créé un intérêt particulier pour étudier ces réacteurs. Un réacteur DBD est constitué de deux électrodes alimentées par un générateur de haute tension. Le passage à l'arc électrique est empêché grâce à un isolant (ou deux isolants) placé (s) entre les deux électrodes. Cette barrière diélectrique

permet également d'assurer une meilleure distribution spatiale du plasma (Eliasson and Kogelschatz, 1991).

La simplicité de conception, en plus de l'intérêt de travailler à la pression atmosphérique, font des DBDs l'un des types de réacteur les plus utilisés dans l'industrie. A titre d'exemple, la gamme d'applications couvre : le traitement de surface, le traitement des gaz, la désinfection, la désodorisation, lampes à excimère, lasers CO₂ ainsi que le contrôle du flux d'air. A ce jour, le traitement de l'eau (production d'ozone) et les panneaux d'affichage plasma sont toujours les domaines d'applications les plus importants (Gibalov and Pietsch, 2012).

Pour répondre aux contraintes de ces différentes applications, de très nombreuses géométries de DBDs ont été imaginées. Dans toutes les configurations, il existe une ou deux barrières diélectriques, en contact ou non avec les électrodes (Figure II. 1).

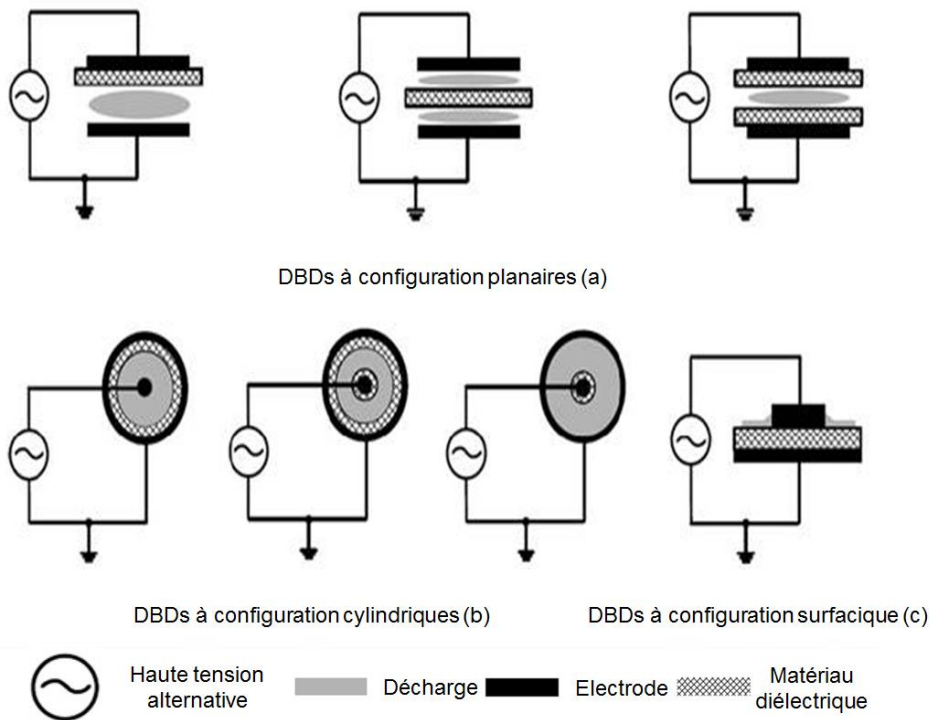


Figure II.1: Différentes configurations de décharges à barrières diélectriques. Figure adaptée à partir de l'article de Vandembroucke (Vandembroucke et al., 2011)

Lorsque les deux électrodes sont en contact avec la même barrière diélectrique, le plasma se développe alors le long de la surface isolante (Figure II. 1-c) ; dans ce cas, on parle de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive (SDBD). Le transfert de charges se fait alors dans des canaux distincts (micro-décharges) qui apparaissent sur la surface diélectrique dans l'espace adjacent à la surface du diélectrique et parallèle à la direction de l'écoulement du gaz. Actuellement, il

existe deux géométries de SDBD couramment utilisées : mono-face et double-face (Brandenburg, 2017) . Dans une SDBD mono-face, l'une des électrodes couvre entièrement un côté de la barrière diélectrique tandis qu'une deuxième électrode, plus fine, est appliquée de l'autre côté. Dans la SDBD double-face, deux électrodes étroites sont appliquées des deux côtés de la barrière diélectrique.

Eliasson et Kogelschatz (Eliasson and Kogelschatz, 1991), et Gibalov et Pietsch (Gibalov and Pietsch, 2000) et (Gibalov and Pietsch, 2012) ont étudié les trois configurations possibles des DBDs (planaires, cylindriques et surfaciques). Dans la configuration de DBDs cylindriques et planaires, les micro-décharges jouent le rôle d'un pont entre les deux électrodes séparées par le gaz et un (ou deux) diélectrique (s) ; le volume de plasma est défini par l'espace entre les deux électrodes. En revanche, dans les SDBDs, il n'existe pas d'espace entre l'électrode et le diélectrique. Une augmentation de la tension entraîne une expansion de la zone de décharge sur la surface de la couche diélectrique où le transfert de charges a lieu. Dans ce cas, la probabilité que les espèces actives réagissent sur la surface du diélectrique est plus importante que dans le cas de DBDs cylindriques. Ceci pourrait interrompre les réactions en chaîne de subdivisions radicalaires dans le volume du plasma conduisant généralement à la formation de noir de carbone.

La SDBD a été utilisée par le passé pour étudier l'élimination de l'acétylène ou la production d'ozone (Allegraud, 2008). Bien qu'aucune différence n'ait été constatée entre les performances de la SDBD mono-face et celles de la SDBD double-face pour l'élimination de l'acétylène, la géométrie double-face a montré de meilleures performances dans la production d'ozone. De plus, la SDBD a montré une meilleure performance que la DBD cylindrique dans l'élimination de l'acétylène. Ces auteurs ont attribué cet effet à l'interaction des micro-décharges avec la surface du diélectrique sur toute sa longueur ce qui permet non seulement de faciliter l'initiation du plasma, mais aussi d'améliorer l'utilisation de l'oxygène atomique formé durant la phase "On" du plasma. Dans ce travail de thèse, nous utilisons la géométrie SDBD double-face.

II.2.4. Physique d'une DBD

L'amorçage et la phase plasma dans les DBDs est un phénomène complexe qui a fait l'objet de nombreuses études (Eliasson and Kogelschatz, 1991), (Fridman et al., 2005), (Allegraud, 2008, Allégraud, 2008), (Gibalov and Pietsch, 2012) et (Wang et al., 2017b).

Généralement pour étudier expérimentalement les mécanismes d'amorçage d'un plasma DBD, on applique une tension pulsée sur une pointe métallique pour obliger la micro-décharge à se produire à un moment donné et à un endroit précis. L'étude de l'amorçage d'un plasma nécessite l'utilisation de moyens d'acquisition rapides et de grandes résolutions compte tenu du fait que les décharges sont de très courte durée et faible luminosité. La plupart des études utilisent des caméras iCCD qui permettent d'obtenir une bonne résolution spatio-temporelle. En revanche, la propagation des streamers dans un système libre, c'est-à-dire sans contraintes spatio-temporelles, est beaucoup plus compliquée à étudier.

II.2.4.1. Mécanismes d'amorçage d'un plasma dans un réacteur DBD

L'amorçage du plasma débute par l'accélération des électrons primaires par le champ électrique appliqué. Ce champ est obtenu en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes. Les quelques électrons primaires, quant à eux, sont présents naturellement dans le gaz et résultent des radiations cosmiques, de la photoémission des surfaces et du détachement des ions négatifs. Ces électrons acquièrent de l'énergie tant qu'ils ne rentrent pas en collision avec une molécule de gaz. Les électrons dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie d'ionisation du gaz produisent d'autres électrons via des collisions d'impact électronique. Ces électrons seront à leurs tours accélérés par le champ appliqué pour ioniser d'autres molécules. Ces ramifications des électrons est appelée une avalanche électronique (Figure II, 2 a).

A basse pression (de l'ordre du mbar), la physique de la décharge est décrite par la théorie de Townsend. Cette dernière repose sur la multiplication d'avalanches électroniques avec comme source d'électrons secondaires l'émission par impact à la cathode. Cette théorie a été mise en défaut à pression atmosphérique pour plusieurs raisons (Allegraud, 2008). Par exemple :

- ✓ La tension de claquage des filaments est indépendante ou peu dépendante du matériau des électrodes ce qui ne permet pas de confirmer la provenance des électrons secondaires par émission à la cathode.
- ✓ La deuxième raison est la durée de vie des filaments (quelques dizaines de nanosecondes) qui est trop courte pour que les ions puissent dériver jusqu'à la cathode et générer des électrons secondaires.

A pression atmosphérique, la physique de la décharge est régie par la théorie des streamers. Notons que la tension appliquée qui permet aux électrons d'acquérir l'énergie d'ionisation est appelée la tension de claquage. Cette tension est liée à la pression du gaz et à la distance inter-

électrodes par la loi de Paschen (Paschen, 1889). Les électrons résultants de l'avalanche électronique, fortement accélérés par le champ appliqué, se séparent des ions positifs relativement lourds (Figure II. 2, b). Cette séparation engendre un champ électrique, dit induit, qui s'oppose au champ appliqué et dont l'intensité augmente à cause de l'augmentation du nombre d'électrons et des ions positifs.

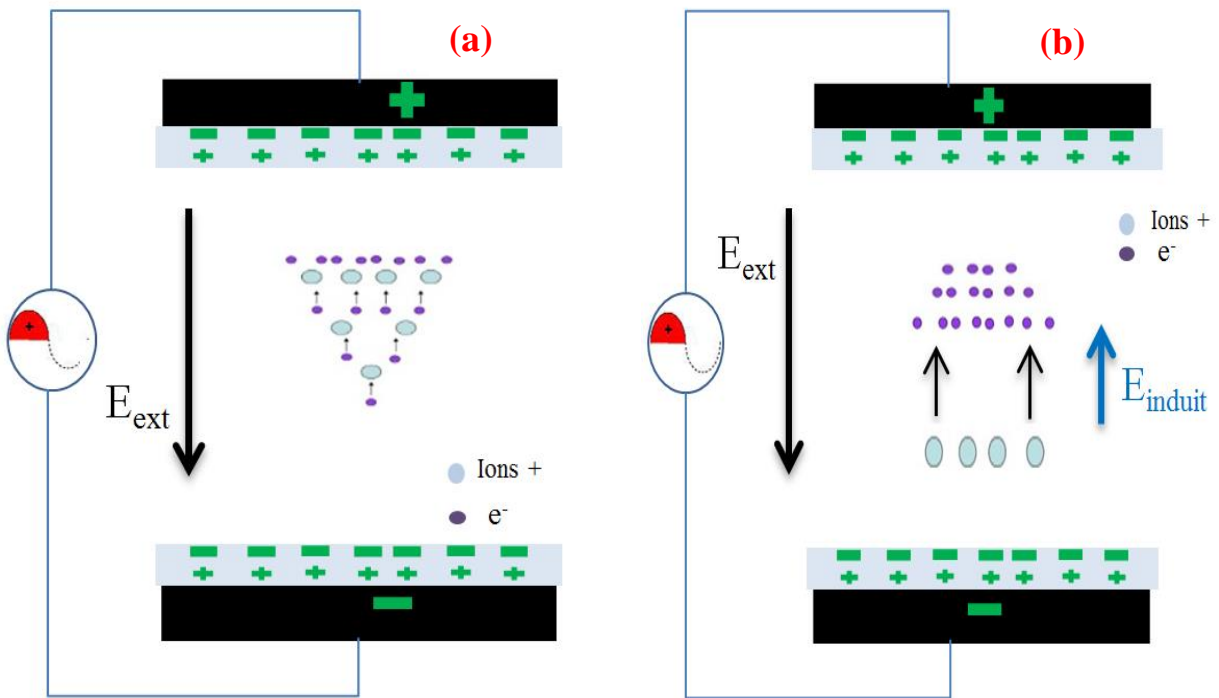


Figure II. 2 : Représentation d'une avalanche électronique (a) ainsi que la séparation des électrons des ions positifs ce qui conduit à la formation d'un champ induit opposé au champ appliqué (b). Figures inspirées de (Guaïtella, 2006)

Lorsque l'avalanche électronique génère 10^8 électrons, le champ induit devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué (critère de Meek) et l'avalanche se transforme en streamer, *i.e.* une onde d'ionisation. Notons que ce ne sont pas les ions positifs qui se propagent, mais il s'agit d'une onde d'ionisation. Car à cette échelle de temps, les charges positives sont considérées comme immobiles par rapport aux électrons. Lorsque le streamer arrive à l'anode, un canal conducteur, globalement neutre mais constitué d'électrons et d'ions, se forme entre les deux électrodes d'un rayon d'environ $100 \mu\text{m}$ (micro-décharges) (Vandenbroucke et al., 2011). Les électrons s'accumulent sur la surface du diélectrique créant un écran ce qui affaiblit localement le champ électrique appliqué. Ceci éteint les micro-décharges ce qui explique leur courte durée de vie (Gibalov and Pietsch, 2012). Notons que ces mécanismes de transformation

de l'avalanche en streamer et de propagation de ce dernier sont valables quand le critère de Meek est atteint à proximité de la cathode (Fridman et al., 2005). Le streamer dans ce cas est appelé streamer négatif car il se propage dans le même sens que les électrons.

Lorsque le critère de Meek est atteint à proximité de l'anode, le streamer se propage dans le sens inverse des électrons pour atteindre la cathode. Dans ce cas, on parle de streamer positif. Il est à noter que ce type de streamer apparaît en premier, quelques nanosecondes avant l'apparition du streamer négatif, et se manifeste plus fréquemment que ce dernier (Gibalov and Pietsch, 2012). Les lignes du champ induit au niveau de la tête positive renforcent localement le champ appliqué, ce qui augmente fortement l'accélération des électrons présents entre la tête positive du streamer et la cathode (Figure II. 2, a). La valeur du champ réduit en tête positive de streamer dans ce cas est de l'ordre de plusieurs centaines de Td ($1\text{Td}=10^{23}\text{ V.m}^2$), alors que le champ réduit à l'intérieur du canal est généralement de l'ordre de 20 Td (Redolfi, 2007). Ces électrons très énergétiques ionisent les molécules ce qui permet d'intensifier l'avalanche à la tête positive du streamer. Ainsi, étant positive, cette tête du streamer est une zone attractrice des électrons.

Ces électrons attirés par la tête positive du streamer peuvent être produits par photo-ionisation. Dans l'air par exemple, le rayonnement UV émis par les molécules d'azote excitées, suite à des collisions par impact électronique, peut être absorbé par les molécules d' O_2 , ce qui crée de nouveaux électrons par photo-ionisation (Figure II. 3, b) (Wang et al., 2017b). Ces électrons, appelés électrons secondaires, dérivent sous l'effet du champ local renforcé à la tête positive du streamer, et viennent neutraliser les charges positives dans la tête du streamer laissant derrière eux une nouvelle tête positive et des espèces excitées. De nouveau la photo-ionisation crée des nouveaux électrons qui seront attirés vers la tête positive du streamer laissant derrière eux une zone positive ; et c'est ainsi que la tête positive du streamer se propage vers la cathode. Notons que ce mécanisme de propagation du streamer positif conduit à des valeurs de vitesse de propagation de l'ordre de 10^8 m.s^{-1} , une valeur de trois ordres de grandeur supérieurs à la vitesse de dérive des électrons d'une avalanche, qui sont généralement de l'ordre de 10^5 m.s^{-1} (Gibalov and Pietsch, 2012).

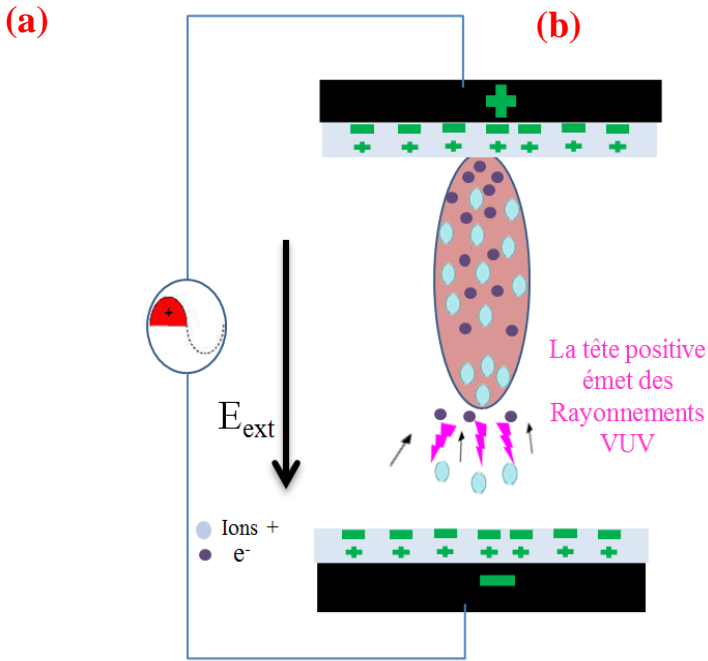


Figure II. 3: Représentation du renforcement local du champ appliqué par le champ induit (a), ainsi qu'une schématisation de la photo-ionisation comme phénomène source des électrons secondaires (b). Figures inspirées de (Guaitella, 2006)

Dans la littérature, d'autres travaux émettent l'hypothèse que les électrons secondaires sont produits par photoémission à partir de la surface de la cathode (Bhoj and Kushner, 2004). En effet, le travail de sortie nécessaire pour arracher des électrons de surface, pour la quasi-totalité des métaux, varie entre 4 eV et 6 eV, alors que la photo-ionisation nécessite une énergie supérieure à 12,2 eV et 15,6 eV pour ioniser l'oxygène atomique et l'azote atomique, respectivement. Ces deux phénomènes peuvent coexister mais la photoémission à la cathode serait le phénomène prépondérant. Ceci ne change rien aux mécanismes de propagation d'un streamer que nous avons expliqué au-dessus. Wang *et al.* (Wang et al., 2017b) considèrent que la photo-ionisation ne joue pas un rôle important dans la propagation d'un streamer. Cependant, elle favorise le développement de la décharge dans les zones caractérisées par un champ électrique élevé, plus précisément dans les zones difficiles d'accès pour les électrons du streamer principal.

II.2.4.2. L'importance de la barrière diélectrique

L'utilisation d'une barrière diélectrique a pour objectif d'empêcher la formation d'un arc électrique. La DBD est obligatoirement alimentée par un courant alternatif ou par une alimentation pulsée sinon elle s'éteint. En effet, le dépôt de charges sur la barrière diélectrique,

lié à l'arrivée des électrons à la surface de la barrière diélectrique côté anode et à l'accumulation d'ion positifs côté cathode, crée un écran sur la barrière ce qui affaiblit localement le champ électrique appliqué (Figure II. 4). Ceci éteint les micro-décharges, ce qui explique leur courte durée de vie (Gibalov and Pietsch, 2012) comme évoqué précédemment. L'amorçage de streamers en configuration DBD ne se fait pas toujours au même endroit. Ceci présente un autre intérêt de l'utilisation d'une barrière, car ceci permet une bonne répartition spatiale des streamers.

Le comportement de la DBD dépend de la configuration géométrique du réacteur (planaire, cylindrique ou surfacique). En effet, la structure de la décharge et les caractéristiques quantitatives, telles que l'intensité du champ électrique et la densité électronique, dépendent de la configuration du réacteur (Gibalov and Pietsch, 2012). La séquence des phases de décharge (*cf.* § II.2.4.1) (avalanche, streamer, micro-décharge) est la même dans toutes les configurations.

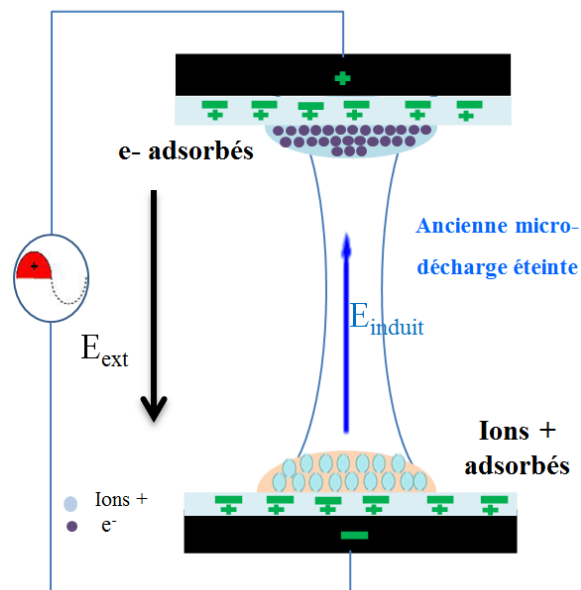


Figure II. 4: Représentation du dépôt des charges sur la barrière, ce qui conduit à écranter le champ appliqué et cause l'extinction de la micro-décharge, figure adaptée à partir de (Guaitella, 2006)

Dès que l'alimentation change de polarité, les charges déposées sur la barrière renforcent le champ appliqué et se comportent comme des éléments déclencheurs pour les nouvelles avalanches électroniques. Ce phénomène est appelé effet mémoire (Fridman et al., 2005). Allegraud *et al.* (Allegraud, 2008) et Gibalov et Pietsch (Gibalov and Pietsch, 2012) ont montré que le temps de résidence des charges sur la barrière diélectrique influe sur les caractéristiques

de la décharge. Cette influence se traduit notamment par une diminution de la tension de claquage.

II.2.4.3. Le cas d'une DBD remplie avec un lit fixe de catalyseurs solides

Les réacteurs DBDs sont parfois remplis de particules solides diélectriques. Ces particules sont utilisées comme supports pour des métaux de transition jouant le rôle d'un catalyseur hétérogène. Appréhender l'influence que peuvent avoir ces particules sur l'amorçage et le comportement du plasma est indispensable pour expliquer les différences de performances entre ces particules. Récemment, ce domaine de recherche a connu une importante avancée grâce à des études de simulation basées sur des modèles 2D auto-cohérents qui ont été validés par des résultats expérimentaux (Kim and Ogata, 2011), (Kruszelnicki et al., 2017) et (Wang et al., 2017b).

Les résultats de simulation révèlent que l'amorçage d'un plasma dans un réacteur DBD rempli de billes de constante diélectrique égale à 5 (SiO_2) passe par trois étapes : Réamorçages positifs, micro-décharges filamenteuses et des ondes d'ionisation de surface (Wang et al., 2017b). D'après cette dernière étude, le streamer positif amorcé entre les diélectriques (billes de SiO_2 et couche diélectrique sur l'électrode reliée à la haute tension) se transforme en micro-décharge filamenteuse. L'accumulation locale des charges sur la surface du diélectrique crée une composante de champ électrique parallèle à la surface de ce dernier, et conduit à la formation d'une onde d'ionisation de surface. Cette décharge surfacique se propage sur la surface de la bille et saute vers la bille voisine, ce qui permet d'établir une micro-décharge filamenteuse entre les billes (Figure II. 5). Dans ce cas, le streamer traverse l'espace inter-électrodes avec une vitesse de l'ordre de 3×10^7 cm/s. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats de Butterworth et Allen (Butterworth and Allen, 2017).

Les calculs de Wang *et al.* (Wang et al., 2017b) ont montré également qu'en utilisant des billes caractérisées par une constante diélectrique élevée (supérieure à 1000 tel que BaTiO_3), les micro-décharges filamenteuses entre ces billes sont plus rapides que dans le premier cas ($\epsilon_r=5$) et que la décharge surfacique n'a pas lieu (Figure II. 6). Les auteurs ont pu valider ces résultats qualitativement en observant par une caméra iCCD les émissions de lumière.

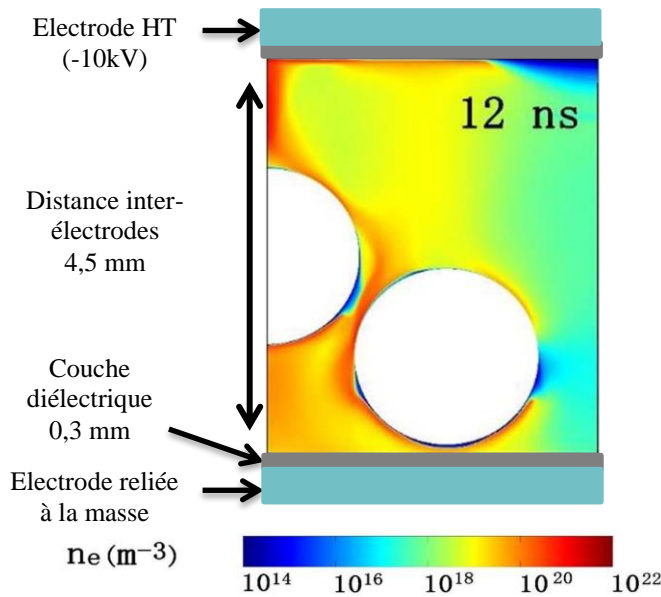


Figure II. 5: La distribution de la densité électronique après 12 ns dans un réacteur DBD rempli de billes de constante diélectrique $\epsilon_r=5$. Figure adaptée à partir de l'article de Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2017)

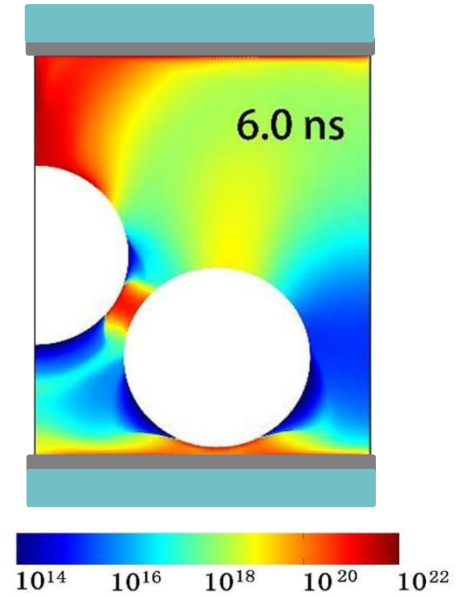
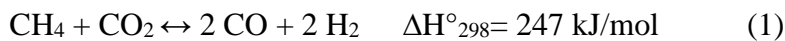


Figure II. 6: La distribution de la densité électronique après 6 ns dans un réacteur DBD rempli de billes de constante diélectrique $\epsilon_r=1000$. Figure adaptée à partir de l'article de Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2017)

II.3. Reformage à Sec du Méthane (RSM)

Historiquement, la réaction du RSM a été étudiée dans l'objectif de produire le gaz de synthèse (H_2+CO) :



Le gaz de synthèse est utilisé par la suite comme réactif dans la réaction de Fischer-Tropsch pour produire le méthanol ou des carburants liquides à longues chaînes (Bradford and Vannice, 1999).

Il existe également d'autres types de reformage qui permettent la production du gaz de synthèse notamment le vapo-reformage (2) et le reformage par oxydation partielle (3).



Le reformage à sec (réaction 1) est plus endothermique que la réaction (2), mais reste plus attractif car il permet de transformer simultanément deux gaz à effet de serre en gaz de synthèse. De nombreuses études se sont focalisées sur la transformation du biogaz à l'aide de réacteurs

plasmas (Petitpas et al., 2007), (Tao et al., 2011) et (Snoeckx and Bogaerts, 2017). Les réacteurs plasmas les plus rapportés dans la littérature sont : les Décharges à Barrière Diélectriques (DBDs) (Yap et al., 2018), (Mei et al., 2017b), (Zeng et al., 2015), les plasmas luminescents à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Glow Discharge APGD) (Long et al., 2008) et les décharges couronnes (Aziznia et al., 2012), (Nguyen et al., 2015). D'autres types de réacteurs plasmas ont également été utilisés, par exemple : arc glissant (GA) (Allah and Whitehead, 2015), (Xia et al., 2017) et micro-ondes (MW) (Shen et al., 2011). Des schémas représentatifs de ces derniers réacteurs sont donnés en annexe II. 1. Pour plus de références, nous recommandons les deux revues suivantes : (Tao et al., 2011) et (Snoeckx and Bogaerts, 2017).

Les décharges couronnes ont montré une efficacité énergétique relativement faible. Ces décharges sont caractérisées par un volume réactif limité aux alentours de l'électrode de forte courbure. Par conséquent, même si la température électronique est estimée entre 3 et 5 eV, cela ne permet pas d'avoir une bonne efficacité énergétique du procédé.

En revanche, les Arcs Glissants sont des plasmas prometteurs pour le RSM, car ils ont montré une efficacité énergétique de l'ordre de 28% ce qui comparable à celle de la voie thermique (58%), même si le taux de conversion ne dépasse pas 40%. Ceci est dû probablement aux caractéristiques intrinsèques de ce type de plasma notamment la température du gaz assez élevée (2000-3000°C). Néanmoins, l'utilisation de ce réacteur dans les laboratoires reste limitée à cause de la non-homogénéité de la zone réactive mais également à cause des flux importants des réactifs (environ 1L/min) qu'il faut injecter en continu pour éviter la formation d'un arc électrique permanent. Ceci limite le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur ce qui complique davantage le contrôle de la transformation pour l'orienter vers la formation d'un produit donné.

Le plasma luminescent est un type d'un plasma APGD. Long *et al.* (Long et al., 2008) ont étudié ce plasma, alimenté en courant alternatif avec une fréquence égale à 20 kHz, en ajoutant du N₂ au mélange réactif, CH₄ et CO₂, pour générer une décharge stable. Les taux de conversion de CH₄ et de CO₂ ont atteint respectivement 46% et 34% (pour une puissance injectée égale à 770 W et un débit total égal à 1 m³/h) correspondant à un coût énergétique de 3,57 eV/molécule transformée. Le couplage de ce plasma avec un lit de catalyseur (Ni/γ-Al₂O₃) situé en post-décharge a amélioré le processus. Les taux de conversion de CH₄ et de CO₂ ont augmenté respectivement de 14% et 6%. Les rendements en H₂ et CO ont augmenté respectivement de 18% et 11%, ce qui correspond à un coût énergétique égal à 2,8 eV/molécule transformée. Ces

performances sont liées aux caractéristiques du plasma APGD, plus particulièrement à la densité électronique importante (de l'ordre de 10^{12} cm^{-3}) et la température électronique moyenne relativement faible (de l'ordre de 2 eV). Cependant, aucun produit liquide n'a été détecté. Plus d'études doivent être réalisées pour confirmer ces résultats et étudier la capacité de ce réacteur à traiter des volumes plus importants.

Les décharges nano-pulsées ont montré une bonne efficacité énergétique. Ghorbanzadeh *et al.* (Ghorbanzadeh et al., 2009) ont étudié le RSM avec ce réacteur en utilisant des courtes impulsions dans le but d'éviter la formation d'un arc ; les produits formés étaient principalement constitués de gaz de synthèse et d'hydrocarbures C2. La meilleure efficacité (55%) a été obtenue avec un débit d'alimentation égal à 120 mL/min et un rapport $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.

Les DBDs restent de loin le type de réacteur plasma le plus utilisé pour étudier le RSM. Néanmoins, le coût énergétique de la transformation en utilisant ce type de réacteur se situe entre 20 et 100 eV/molécule ; ce coût est 5 fois plus élevé que celui qu'il devrait avoir pour que le procédé soit compétitif à l'échelle industrielle (*cf.* § IV.3.4).

Ozkan *et al.* (Ozkan et al., 2015) ont, quant à eux, conçu un réacteur cylindrique multi-électrodes afin de traiter des débits importants de biogaz. Seule l'électrode intérieure était reliée à la masse tandis que les autres électrodes étaient reliées à la haute tension (Figure II. 7). Le plasma se forme alors dans le volume situé entre l'électrode intérieure et les autres électrodes. Le débit total des réactifs était fixé à 1920 ml/min avec 93,75% de l'alimentation en gaz plasmagène (argon ou hélium). Les auteurs ont affirmé que le taux de conversion ainsi que l'efficacité énergétique étaient plus importants en présence de gaz plasmagène. Ils ont constaté également qu'en présence d'argon, un aspect filamentaire dominait le plasma et favorisait la conversion de CO_2 . Les auteurs ont attribué l'augmentation du taux de conversion de CO_2 à la fonction de distribution d'énergies d'électrons. Dans un plasma filamentaire le nombre d'électrons chauds est relativement faible. Par contre, la queue de cette fonction, supposée Maxwellienne, s'étend vers des électrons avec une énergie plus élevée ce qui favorise la dissociation de CO_2 par impact électronique, cette dissociation étant caractérisée par une énergie de seuil relativement élevée. En présence d'hélium, le plasma filamentaire se transforme en plasma luminescent et favorise la conversion de CH_4 . Cette augmentation du taux de conversion de CH_4 a été attribuée à un nombre élevé d'électrons suffisamment chauds pour dissocier le CH_4 , cette dissociation étant caractérisée par un seuil d'énergie relativement faible.

Les principaux produits de la réaction étaient le gaz de synthèse ainsi que l'éthylène et l'éthane. Nous notons que la meilleure efficacité obtenue en utilisant ce réacteur était 8,3%.

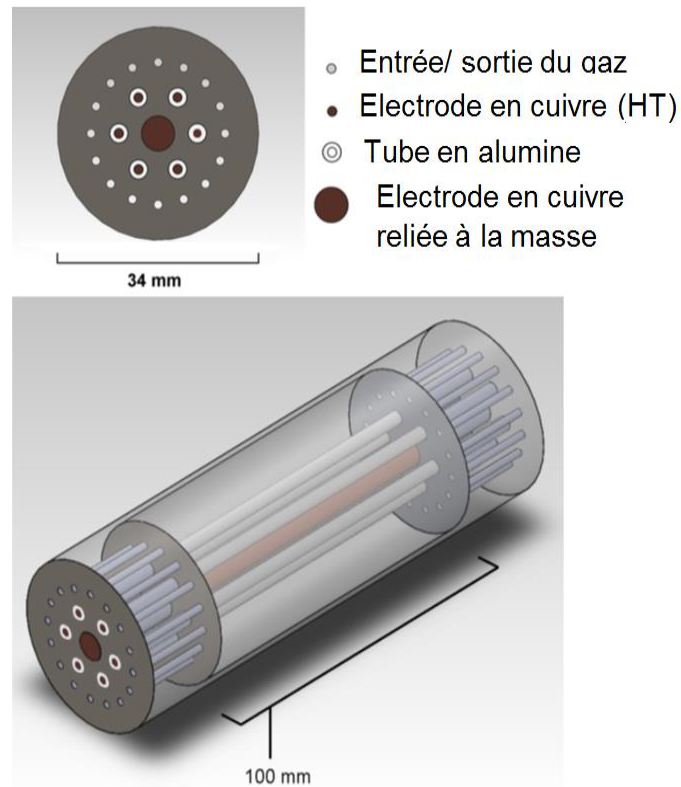


Figure II. 7: Schéma du réacteur cylindrique multi-électrodes. Figure adaptée à partir de l'article de Ozkan *et al.* (Ozkan et al., 2015)

Dans la section suivante, nous définissons un catalyseur hétérogène et nous ferons une courte synthèse bibliographique sur le couplage plasma-catalyse pour le RSM.

II.4. Couplage plasma-catalyse

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gazeuse, qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Il permet parfois également d'orienter cette réaction vers la formation de certains produits. En catalyse hétérogène, le catalyseur a une phase différente de celle des réactifs et des produits. Par exemple dans le cas du RSM, le catalyseur est solide alors que les réactifs et les produits sont des gaz et des liquides. Le catalyseur hétérogène est très souvent constitué d'une phase active dispersée sur un support solide. La phase active peut être par exemple des particules d'un métal noble ou d'un métal de transition.

La combinaison plasma-catalyse affecte le processus qui se produit dans la phase gazeuse et sur la surface du catalyseur par l'abaissement de la barrière thermodynamique de la réaction et l'introduction des réactions chimiques sous effet plasma. Plusieurs études ont rapporté que cette combinaison peut améliorer les caractéristiques de procédés et développer un effet de synergie (Istadi and Amin, 2006), (Neyts et al., 2015), (Whitehead, 2016) ; (Kim et al., 2015) ; (Chung and Chang, 2016) ; (Snoeckx and Bogaerts, 2017). On entend par effet de synergie, l'amélioration du taux de conversion obtenue par l'association d'un plasma et d'un catalyseur par rapport à la somme des effets individuellement obtenus par chaque technique.

Un exemple de cet effet de synergie a été constaté dans notre laboratoire (LSPM), dans le cadre de la thèse de Jia (JIA, 2013), concernant la dégradation de l'acétaldéhyde ; le catalyseur utilisé était un oxyde mixte Ag/TiO₂/SiO₂ nanostructuré préparé par voie Sol-gel (Jia et al., 2013). Le taux de dégradation de l'acétaldéhyde est passé de 50% à 97% en utilisant ce dernier catalyseur pour la même énergie spécifique de 150 J/L. Ce couplage a permis également de doubler la sélectivité en CO_x (60%).

En revanche, les mécanismes de fonctionnement de ce couplage restent encore inexpliqués. Les revues qui synthétisent l'état de l'art du couplage plasma-catalyse sont nombreuses, et ont pour objectif de décortiquer les mécanismes de fonctionnement de ces catalyseurs, mais également de comprendre les effets que ces catalyseurs peuvent exercer sur le plasma et réciproquement afin de développer un effet de synergie. La Figure II. 8 représente quelques effets d'un catalyseur sur le plasma et résume les points listés ci-dessous.

- ✓ Le champ électrique peut être renforcé par la rugosité, la porosité ou la présence d'une distorsion géométrique dans le réacteur. Dans le cas général cet effet est purement physique et il ne dépend pas de l'activité spécifique du catalyseur.
- ✓ Des micro-décharges peuvent être formées dans le volume des pores du catalyseur. En effet, le champ électrique à l'intérieur des pores est plus important. Cela pourrait permettre la présence d'espèces oxydantes de courte durée de vie pouvant participer à la transformation des réactifs.
- ✓ Un changement du comportement de la décharge peut être observé : la présence d'une surface isolante engendre une expansion de la décharge car les streamers se propagent le long de la surface (*cf.* § II.2.4.3).

- ✓ La présence d'un catalyseur pourrait permettre également d'augmenter le temps de séjour de certaines espèces réactives dans le réacteur en les retenant sur sa surface par adsorption. Cette dernière est proportionnelle à la porosité du catalyseur.

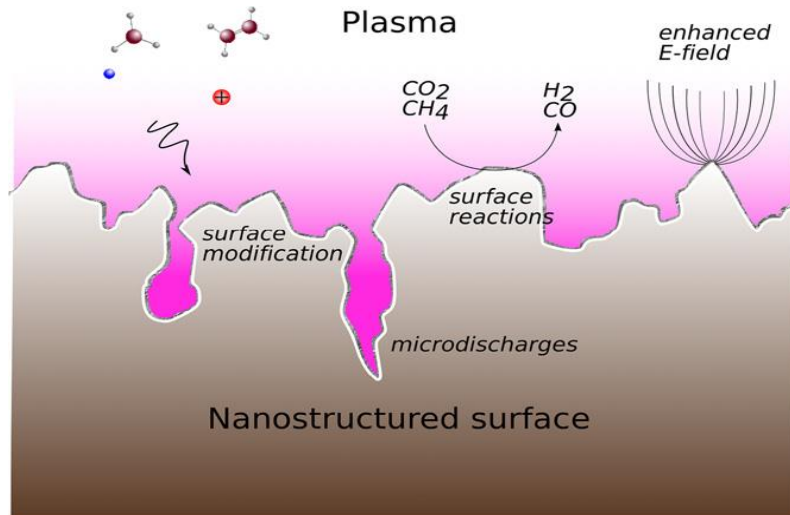


Figure II. 8: Représentation des différents effets de la présence d'un catalyseur sur le comportement du plasma. Figure adaptée à partir de (Neyts and Bogaerts, 2014)

De même, l'influence qu'un plasma pourrait exercer sur un catalyseur est résumée dans les points suivants :

- ✓ Changements des propriétés physico-chimiques du catalyseur :
 - Une augmentation de la probabilité d'adsorption de certains polluants ou espèces réactives sur la surface du catalyseur a été constatée (Rousseau et al., 2004) ; (Blin-Simiand et al., 2005) ; (Van Durme et al., 2008). Cette augmentation affecte de manière directe les concentrations des différentes espèces présentes dans le réacteur. La cause de l'augmentation de la probabilité d'adsorption n'est pas encore certaine mais plusieurs auteurs l'attribuent à l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur par le plasma due à une amélioration de la dispersion du catalyseur sur la surface du support (Hua et al., 2010) ; ((Rahemi et al., 2013) ; (Xu et al., 2009). Cette amélioration de la dispersion du catalyseur peut être attribuée à la fragmentation des particules du catalyseur par bombardement par les espèces actives du plasma (Taghvaei et al., 2017).
 - Le degré d'oxydation du catalyseur peut aussi être modifié sous l'effet du plasma. En effet, la haute tension et l'oxygène naissant peuvent oxyder les particules du catalyseur. Tu *et al.* (Tu et al., 2011) ont démontré qu'il est également possible de réduire le

NiO/Al₂O₃ afin d'obtenir le Ni/Al₂O₃ en le traitant par un plasma DBD de CH₄ pur. Le changement de degré d'oxydation du catalyseur peut être envisagé alors dans les deux sens, .i.e. oxydation ou réduction.

- La diminution de la formation des suies a pour effet de prolonger la durée de vie du catalyseur. Cette diminution est liée à la bonne dispersion des particules du catalyseur sur la surface du support quand elles sont traitées par plasma. Cette bonne dispersion pourrait limiter les agglomérats de particules, ce qui permet d'avoir des particules de catalyseurs de relativement petites tailles. Cette petite taille pourrait affaiblir la force motrice de diffusion du carbone (Zhang et al., 2015b).
 - ✓ La formation de points chauds : l'amélioration de l'activité catalytique du catalyseur en présence du plasma pourrait être attribuée à la formation de points chauds sur la surface du catalyseur au voisinage des régions de structure à forte courbure (un exemple : les pores). Ces points chauds sont des régions dans lesquelles la température est localement très importante à cause de la formation de micro-décharges. Cela peut activer le catalyseur thermiquement localement.
 - ✓ L'activation du catalyseur par irradiation des photons : les photons présents dans le milieu plasma peuvent éventuellement activer le catalyseur si celui-ci peut développer un mécanisme photo-catalytique ; l'exemple le plus connu de ce type de catalyseurs est le TiO₂.
 - ✓ L'abaissement d'énergie d'activation : ce phénomène est attribué à la présence d'espèces excitées très réactives qui engendrent un abaissement de la barrière d'activation.

Pour plus d'informations, nous renvoyons le lecteur aux revues suivantes : (Neyts and Bogaerts, 2014),(Neyts et al., 2015) et (Whitehead, 2016).

II.4.1. Catalyseurs utilisés lors du couplage plasma-catalyse pour le RSM

Malheureusement, la notion d'un catalyseur universel est inconcevable. Uniquement quelques propriétés communes ont été constatées dans la plupart des catalyseurs qui ont permis d'améliorer les performances d'un procédé (thermique ou autre) telles que :

- ✓ Une surface spécifique importante peut améliorer l'activité catalytique, car cette surface déterminera le nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur.

- ✓ La taille nanométrique de dépôt du catalyseur sur le support ainsi qu'une bonne dispersion de ce dépôt permettent d'améliorer l'activité catalytique en augmentant la surface spécifique. La taille nanométrique permet également de réduire la force motrice de diffusion du carbone et donc d'allonger la durée de vie du catalyseur et de développer sa résistance contre le dépôt de suies (Zhang et al., 2015b) (si présence de sources de carbone dans le réacteur).
- ✓ Plus les réactifs ou les molécules excitées passent de temps sur la surface du catalyseur (durée d'adsorption) plus leur durée de vie est importante ; par conséquent, la probabilité qu'ils interagissent avec les autres molécules dans la phase gazeuse est importante. Cependant, les produits formés par ces interactions ne devront pas être fortement liés à la surface du catalyseur pour qu'ils puissent désorber et libérer les sites actifs. Il faut alors trouver la valeur optimale de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur. Ceci est connu sous le nom de principe de Sabatier (Guisnet and Naccache, 2004). L'adsorption dépend de la nature de l'adsorbat ainsi que de celle de l'adsorbant, la taille et la morphologie du catalyseur.

Aujourd'hui encore, la seule méthode disponible pour choisir le bon catalyseur est la méthode empirique. Ceci explique le nombre important d'études publiées qui ont testé différentes combinaisons de catalyseurs couplés avec un plasma pour le RSM telles que : Ni/ γ -Al₂O₃ (Tu et al., 2011) ; (Zeng et al., 2018), Ni/SiO₂ (Zheng et al., 2014), Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ (Zheng et al., 2015), Ni-Fe/SiO₂ (Zhang et al., 2015a), Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ (Zhang et al., 2010), Ni/TiO₂, Ni/MgO (Mei et al., 2017a), NiFe₂O₄, NiFe₂O₄/SiO₂ (Zhang et al., 2015b), LaNiO₃ et LaNiO₃/SiO₂ (Zheng et al., 2014), Mn/ γ -Al₂O₃ (Ray et al., 2017b), Cu/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃ (Zeng et al., 2015), La₂O₃/ γ -Al₂O₃ (Yap et al., 2018), Ag/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃ (Sentek et al., 2010), Fe/ γ -Al₂O₃ et Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ (Krawczyk et al., 2014). D'autres supports ont été également utilisés tels que : BaTiO₃, la laine de quartz (Gallon et al., 2012) etc. Il existe également d'autres systèmes catalytiques basés sur des zéolithes, par exemple : 3A (Gallon et al., 2012), A4 (Nguyen and Kim, 2015), NaX, Na-ZSM-5 (Eliasson et al., 2000) et NaY (Krawczyk et al., 2014).

Mei *et al.* (Mei et al., 2017a) ont étudié l'influence de la nature du support sur l'activité catalytique du nickel dans un réacteur DBD cylindrique pour le RSM. Pour cela, ils ont testé quatre supports : γ -Al₂O₃, MgO, SiO₂ et TiO₂. Le nickel a été déposé sur quatre supports, introduit dans un second temps dans la DBD l'un après l'autre. Les auteurs ont affirmé que le

couplage de Ni/ γ -Al₂O₃ avec le plasma a permis d'avoir les meilleurs taux de conversion (44,1% pour le CH₄ et 26,2% pour le CO₂). Cet effet a été attribué à la surface spécifique de l'alumine (plus importante que celle des autres supports), à la bonne dispersion du Nickel sur l'alumine, à la petite taille des particules du Nickel sur la surface de l'alumine ainsi qu'à la haute réductibilité du Nickel déposé sur l'alumine. Il est à noter que l'écart le plus important au niveau des taux de conversion des deux réactifs, en utilisant ce dernier catalyseur et dans le cas d'un plasma seul, a été constaté à haute puissance (72 kJ/L) et il était de l'ordre de 2% pour les deux réactifs. De plus, les auteurs n'ont pas signalé la formation de produits liquides.

Zheng *et al.* (Zheng et al., 2015) ont, quant à eux, élaboré plusieurs catalyseurs destinés au RSM par voie plasma-catalyse. Ces catalyseurs ont été classés par ordre décroissant en terme d'amélioration de taux de conversion comme suivant : NiFe₂O₄#SiO₂ > NiFe₂O₄ > NiFe₂O₄/ γ -Al₂O₃ > Ni-Fe/SiO₂ > Ni/ γ -Al₂O₃ > Plasma seul. Les nanoparticules de NiFe₂O₄, d'une taille d'environ 10 nm, déposées dans les pores de particules solides de SiO₂ (NiFe₂O₄#SiO₂) ont montré alors les meilleures taux de conversion et la meilleure sélectivité en gaz de synthèse. Ce catalyseur a montré également la meilleure résistivité au dépôt de carbone. Nous notons que la température du lit de catalyseurs était de 313 K à une puissance égale à 40W et elle augmentait en fonction de la puissance jusqu'à atteindre 540 K à une puissance égale à 240 W. L'amélioration de taux de conversion a été constatée sur toute la plage de la puissance étudiée. Dans le cas de NiFe₂O₄#SiO₂, l'amélioration du taux de conversion par rapport au plasma seul était égale à 22% et 19% pour le CH₄ et le CO₂ respectivement à une puissance égale à 60 W.

Afin d'activer les catalyseurs, d'autres chercheurs ont tenté de coupler le plasma-catalyse avec la haute température (Zhang et al., 2010, Yap et al., 2018). Yap *et al.* (Yap et al., 2018) ont élaboré plusieurs particules du type La₂O₃/ γ -Al₂O₃, avec différentes teneurs en oxyde de Lanthanum, qu'ils ont par la suite utilisé dans un réacteur DBD cylindrique, alimenté en courant alternatif avec une fréquence égale à 800Hz et une puissance de 8 W, à température ambiante et ensuite à 300°C. A température ambiante, la nature ou la teneur du catalyseur n'avait pas d'effet sur le RSM. En revanche, en utilisant 10% de La₂O₃/ γ -Al₂O₃ à 300°C, le taux de conversion de méthane est passé de 33,4% à 47,6% alors que le taux de conversion de CO₂ est passé de 11,8% à 10,0%. Cet effet a été expliqué par le mécanisme de Mars et Van Krevelen (Yap *et al.*, 2018). En effet, l'oxygène naissant provenant de la dissociation de CO₂ dans la phase gazeuse remplacera l'oxygène du catalyseur qui a réagi avec le méthane. Il est à noter que cet effet a (probablement) permis de réduire le coût énergétique de la transformation de 60,9 à 52,3 eV/molécule et que leur système d'analyse n'a pas permis de détecter les produits

liquides oxygénés. De même Zhang *et al.* (Zhang et al., 2010) ont chauffé leur réacteur DBD à 450°C pour activer le Cu-Ni/Al₂O₃ pour former du gaz de synthèse. Le taux de conversion de CH₄ est passé de 13% (plasma seul) à 69% (plasma + température + catalyseur).

II.4.2. RSM par voie plasma-catalyse en vue de produire des carburants liquides

Récemment, un intérêt particulier a été porté à la transformation du biogaz en carburants liquides dans un seul réacteur (Snoeckx et al., 2017b). Le point commun entre la quasi-totalité des travaux est l'utilisation d'un réacteur DBD cylindrique couplé à un catalyseur hétérogène dans l'objectif d'orienter la transformation du biogaz vers la formation des carburants liquides.

Zhang *et al.* (Zhang et al., 2003) ont étudié l'influence du rapport CH₄/CO₂ sur la distribution des produits liquides et gazeux. Les produits liquides ont été piégés dans une enceinte refroidie par un mélange d'eau et de glaçons. Ces auteurs ont identifié dans la partie liquide : le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique et l'acide propanoïque. La sélectivité la plus élevée en acide acétique a été obtenue avec un flux réactif contenant 66,8% de méthane. Krawczyk *et al.* (Krawczyk et al., 2014) ont, quant à eux, chauffé la DBD à T=240°C dans le but d'activer le catalyseur. Ils ont également identifié le méthanol et l'éthanol dans le flux gazeux à la sortie de la DBD. Ils ont constaté que ces deux derniers produits ont été obtenus avec une sélectivité plus importante dans une DBD sans lit de catalyseurs, 2,3% et 1,1% respectivement ; alors qu'en utilisant Fe/Al₂O₃, les sélectivités en méthanol et éthanol étaient respectivement 1% et 0,3%. En utilisant des zéolites (NaY et Na-ZSM-5), les auteurs n'ont pas constaté la formation du méthanol.

Dans l'étude menée par Scarduelli *et al.* (Scarduelli et al., 2011), les auteurs ont rapporté la formation de produits liquides avec un rendement de 20% à partir du RSM, dans une DBD cylindrique, à des puissances égales à 15 et 20 W. Le rendement en produits oxygénés par contre ne représente que 1%. Le reste de la phase liquide est constitué d'eau et d'une large variété d'hydrocarbures fortement ramifiés, principalement par des groupements méthyles.

Scapinello *et al.* (Scapinello et al., 2014) ont rapporté une augmentation de la sélectivité en acide formique en utilisant des électrodes en cuivre et en nickel au lieu d'électrodes en acier inoxydable. Les auteurs ont proposé l'hydrogénation de CO₂ sur la surface des électrodes comme mécanisme de formation de l'acide formique. Par contre, le taux de conversion des deux réactifs était indépendant de la nature des électrodes.

Wang *et al.* (Wang et al., 2017a) ont testé une nouvelle géométrie de DBD cylindrique. Ils ont installé une deuxième paroi sur le diélectrique servant de conduite pour l'eau. L'eau a été reliée

à la masse par la suite servant ainsi d'électrode mais également à maintenir le réacteur à 30°C pour privilégier la formation des produits liquides. Ils ont constaté que l'utilisation d'un catalyseur pourrait changer la sélectivité en produits liquides. Les produits oxygénés qu'ils ont identifiés sont les suivants : acide acétique, méthanol, éthanol, acétone et le formaldéhyde et des traces d'acide formique, de propanol et de butanol. Le modèle cinétique qu'ils ont développé leur a permis de proposer quelques mécanismes pour expliquer la formation du méthanol, de l'éthanol et l'acide acétique. Ces auteurs ont rapporté que la réaction qui fait intervenir le CO₂ excité et le radical H pourrait être une des principales voies de production des radicaux OH. Ce radical est très important pour les mécanismes de formation des produits oxygénés. En effet, le méthanol, par exemple, peut être formé par le biais de la réaction de recombinaison qui fait intervenir CH₃ et OH. L'acide acétique, quant à lui, pourrait être produit via une recombinaison de CO et CH₃ pour former CH₃CO, suivie par une deuxième réaction de recombinaison entre cette dernière espèce et le radical OH.

Un résumé des résultats majeurs des articles cités ci-dessus, traitant le RSM par voie de plasma-catalyse, est synthétisé dans le Tableau II. 1. Nous avons calculé le coût énergétique (*cf.* § IV.3.4.) en se basant sur les meilleurs résultats rapportés dans ces études. Dans notre calcul, nous ne prenons pas en considération l'apport d'énergie pour chauffer le mélange réactif. Donc, dans ces études, le coût énergétique devrait être relativement plus important. Nous observons que les valeurs du coût énergétique calculées sont fortement dispersées. Ces valeurs varient entre 8,3 et 527 eV/molécule transformée. Cependant, une valeur moyenne du coût énergétique entre 50 et 60 eV/molécule transformée est rapportée par plusieurs études. Nous notons également que les études qui ont rapporté la formation des produits liquides sont relativement peu nombreuses.

Tableau II. 1: Aperçu de quelques articles recensés dans la littérature et focalisés sur le reformage sec du méthane par voie plasma-catalyse.

Références	Système	Gaz vecteur	Débit total et d'autres conditions	Puissance (W)	Taux de conversion CH ₄	Taux de conversion CO ₂	Coût énergétique (eV/molécule transformée)	Produits liquides
(Sentek et al., 2010)	DBD+Pd/Al ₂ O ₃ , Ag/Al ₂ O ₃	Ar (50%)	33ml/min, 1,2 atm, T=240°C	18-19	33%	20%	107,6	Méthanol et éthanol ont été identifiés dans le flux gazeux
(Zhang et al., 2010)	DBD+Cu-Ni/Al ₂ O ₃	Ar (50%)	60ml/min, 1 atm, 450°C	60	69%	75%	103,8	-
(Tu et al., 2011)	DBD+Ni/Al ₂ O ₃	-	50ml/min	79	6%	4%	527	-
(Gallon et al., 2012)	DBD+ Laine de quartz	-	50ml/min	30	27%	10%	54,1	-
(Zheng et al., 2014)	DBD+ LaNiO ₃ @SiO ₂	-	40ml/min	150	88,3%	77,7%	75,4	-
(Krawczyk et al., 2014)	DBD+Fe/Al ₂ O ₃	Ar (50%)	33ml/min, 1,2 atm, T=240°C	18-20	33,9%	17,5%	116,8	Méthanol et éthanol ont été identifiés dans le flux gazeux
(Zheng et al., 2015)	DBD+NiFeO ₄ @SiO ₂	-	40ml/min	160	80%	70%	89	-
(Zeng et al., 2015)	DBD+Ni/Al ₂ O ₃	-	50ml/min	7,5	19,6%	9%	17,5	-
(Mei et al., 2017a)	DBD+Ni/Al ₂ O ₃	-	50ml/min	60	44%	26,2%	57,1	-
(Ray et al., 2017b)	DBD+Ni-Mn/Al ₂ O ₃	-	30 ml/min	3,2	28,4%	15%	8,3	-
(Yap et al., 2018)	DBD+La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	He (75%)	40ml/min, CH ₄ /CO ₂ =0,5, T=300°C	8	32,2%	10,2%	146,4	-
(Zeng et al., 2018)	DBD+NiK/Al ₂ O ₃	-	50ml/min, CH ₄ /CO ₂ =1,3, T=160°C	16	31,6%	22,8%	25,5	-
(Zhang et al., 2003)	DBD	-	60 ml/min	100	58%	28%	64,7	méthanol, éthanol, propanol, a.acétique, a.propanoïque, a.butanoïque
(Scarduelli et al., 2011)	DBD	-	-	15-20	-	-	-	Produits oxygénés, hydrocarbures ramifiés
(Wang et al., 2017a)	DBD	-	40ml/min	10	18%	15%	25,3	a.acétique, méthanol, éthanol, acétone, formaldéhyde, propanol, a.formique, butanol

II.5. Diagnostic des DBDs

Un plasma est caractérisé par de nombreux paramètres tels que la température électronique, la densité électronique, la densité des radicaux ainsi que les différentes populations des espèces excitées. L'objectif du diagnostic est de mesurer ces paramètres afin de déterminer les caractéristiques du plasma et les mécanismes induits par la décharge.

Plusieurs techniques optiques sont utilisées dans les plasmas afin de déterminer leurs propriétés. Le diagnostic le plus répandu est la Spectroscopie Optique d'Emission (SOE) qui permet d'estimer les températures de gaz et électronique ainsi que les densités des espèces excitées. Nous notons cependant que la SOE a des limites ; à titre d'exemple, cette méthode permet de détecter uniquement les espèces de longue durée de vie (de l'ordre de 10^{-8} s). Si l'interprétation des résultats est relativement facile à basse pression, à plus haute pression des phénomènes perturbent le diagnostic (quenching, auto-absorption, élargissement de raie...) ce qui rend le diagnostic des décharges à pression atmosphérique difficile. Il est possible de corriger les mesures afin de prendre en considération ces phénomènes mais cela nécessite le développement de modèles complexes.

De plus, dans une DBD, l'intensité de la lumière émise est relativement faible à cause notamment de l'aspect filamentaire de la décharge et de sa courte durée de vie. Pour pallier ce problème, il faudrait alors accumuler plusieurs acquisitions au même endroit pour améliorer le rapport signal/bruit (Chen et al., 2017). Cette méthode impose une très bonne reproductibilité des phénomènes. Or, l'amorçage d'une micro-décharge se fait d'une manière aléatoire. Une solution consiste à utiliser des électrodes avec des pointes (Abdelaziz et al., 2016) pour obliger les streamers à se former à partir des mêmes points. Dans la littérature, rares sont les études qui ont publié des résultats de diagnostic des DBDs pour le RSM (Wang et al., 2017a) ; (Ray et al., 2017a). Wang *et al.* ont identifié par SOE dans leurs DBD les espèces CH, C₂, CO₂⁺, CO₂, CO, H_α et O, tandis que Ray *et al.* ont détecté les espèces CO, CH, CO₂⁺ et OH. Ces informations sont indispensables pour développer et valider des modèles numériques qui mettent en évidence les différents mécanismes qui gouvernent la transformation du biogaz dans un plasma.

D'autres méthodes de caractérisation ont été appliquées aux DBDs ces dernières années, telles que la spectroscopie d'absorption par diodes laser (Boisvert et al., 2017). Le principe des mesures par absorption repose sur la loi de Beer-Lambert et permet de déterminer les

concentrations et les températures des espèces sur leur état fondamental. A titre d'exemple, Lefkowitz *et al.* (Lefkowitz et al., 2015) ont utilisé cette technique afin de suivre l'évolution de la température du mélange réactif et les concentrations de CH₂O et CH₄ en fonction du temps dans une décharge DBD pulsée utilisée pour réaliser l'oxydation partielle du méthane.

La Fluorescence Induite par Laser (LIF) est une autre méthode de diagnostic qui permet de mesurer la densité et la température des espèces réactives sur leur état fondamental. Le principe de cette méthode consiste en l'excitation d'une espèce à sonder par absorption d'un rayonnement laser (permettant à cette espèce de passer du niveau fondamental à un niveau d'excitation) et à la mesure de la désexcitation de cette espèce par émission spontanée de photons (Ono, 2016). Les études employant cette méthode pour caractériser les plasmas DBDs restent rares, celle-ci étant d'une grande technicité et coûteuse. Sankaranarayanan *et al.* (Sankaranarayanan et al., 2000) ont utilisé cette technique pour mesurer la densité des radicaux OH dans une décharge DBD d'air saturé de vapeur d'eau et d'argon. Ces auteurs ont rapporté que la dissociation de H₂O par impact électronique ainsi que la réaction de recombinaison dissociative qui fait intervenir O¹(D) et H₂O sont les principaux processus de formation des radicaux OH dans leur décharge et que l'augmentation de la puissance conduit à une augmentation de la production de O₃ au détriment de la formation d'OH. De plus, l'ajout d'O₂ dans le flux réactif permet de favoriser la formation de ces radicaux. Liu *et al.* (Liu et al., 2008) ont également utilisé cette technique pour suivre l'évolution de la densité des radicaux OH dans une DBD d'argon et hélium humide. Ces auteurs ont démontré que la densité de ces radicaux passe de $2,1 \cdot 10^{13}$ à $3,7 \cdot 10^{13}$ molécule.cm⁻¹ lorsque la tension appliquée passe de 6 à 10,4 kV crête-à-crête.

Pour résumer, les études recensées dans la littérature montrent que les processus qui régissent la propagation des streamers dans une décharge DBD atmosphérique sont encore discutés et font l'objet de plusieurs études. Ces processus sont rapides (de l'ordre de la nano seconde) et caractérisés par une distribution spatiale aléatoire ce qui explique la difficulté de les diagnostiquer expérimentalement.

Les études recensées dans la littérature montrent également que la thématique plasma-catalyse suscite de plus en plus l'intérêt de la communauté scientifique. De même, le RSM par voie de plasma froid a été le sujet de plusieurs études. Durant ces dernières années, beaucoup de progrès ont été réalisés notamment dans la compréhension des mécanismes qui gouvernent cette réaction. Néanmoins, peu d'études portent sur la formation des produits

liquides à l'aide de ce procédé et les mécanismes de formation des différents produits ne sont toujours pas clairement identifiés. Un des verrous lié à ce procédé est l'utilisation de catalyseurs pour orienter la réaction vers la formation d'un produit souhaité. Des catalyseurs plus spécifiques doivent être alors élaborés et testés.

II.6. Spray Plasma (SP), un procédé innovant d'élaboration

Afin d'étudier le rôle des catalyseurs solides dans le procédé RSM, nous avons utilisé plusieurs catalyseurs de natures différentes élaborés par des procédés différents, notamment le procédé Fluidized Spray Plasma (FSP). Ce dernier procédé est une adaptation du procédé Spray Plasma (SP) développé initialement au LSPM pour déposer des couches minces d'oxydes de métaux de transition. Le procédé FSP ainsi que les caractéristiques des catalyseurs élaborés par ce procédé seront décrits au chapitre IV. Dans cette section, nous décrivons le principe de fonctionnement du procédé SP, qui reste valable évidemment pour le procédé FSP, ainsi que les résultats majeurs qui ont été obtenus par l'équipe en utilisant ce procédé.

Le procédé Spray Plasma (SP), présenté sur la Figure II. 9, est une méthode d'élaboration des matériaux développée au laboratoire LSPM depuis quelques années pour déposer des couches minces de ZnO pour une application en photovoltaïque (Nikravech, 2010). Ce procédé couple un plasma radiofréquence à basse pression avec l'injection du précurseur du matériau à déposer sous forme de spray (Baba et al., 2014a, Baba et al., 2014b, Baba et al., 2015, Baba et al., 2012, Lazzaroni et al., 2012, Nikravech et al., 2012). Le spray (ou aérosol) est un ensemble des microgouttelettes en suspension dans un milieu gazeux. A notre connaissance, Miralai *et al.* (Miralai et al., 1995), (Miralai et al., 1997) étaient les premiers à injecter un aérosol liquide dans un réacteur plasma à basse pression pour élaborer des couches minces de LaMnO₃. Ce réacteur a été utilisé par la suite pour élaborer également du LaSrMnO₃ utilisé comme matériau de cathode dans les piles à combustible à oxyde solide (Nikravech et al., 2003).

L'injection du précurseur du matériau, déposé sous forme d'aérosol liquide, offre la possibilité d'utiliser des précurseurs inorganiques peu coûteux et plus respectueux de l'environnement (Nikravech et al., 2012), ce qui n'est pas le cas des procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma, ou non, qui utilisent des précurseurs organométalliques. Les propriétés de dépôt, quant à elles, dépendent de plusieurs paramètres notamment : le débit de l'aérosol, la température du substrat, la taille des gouttelettes, la distance entre le substrat et l'injecteur et la concentration du soluté dans le précurseur (Baba, 2013).

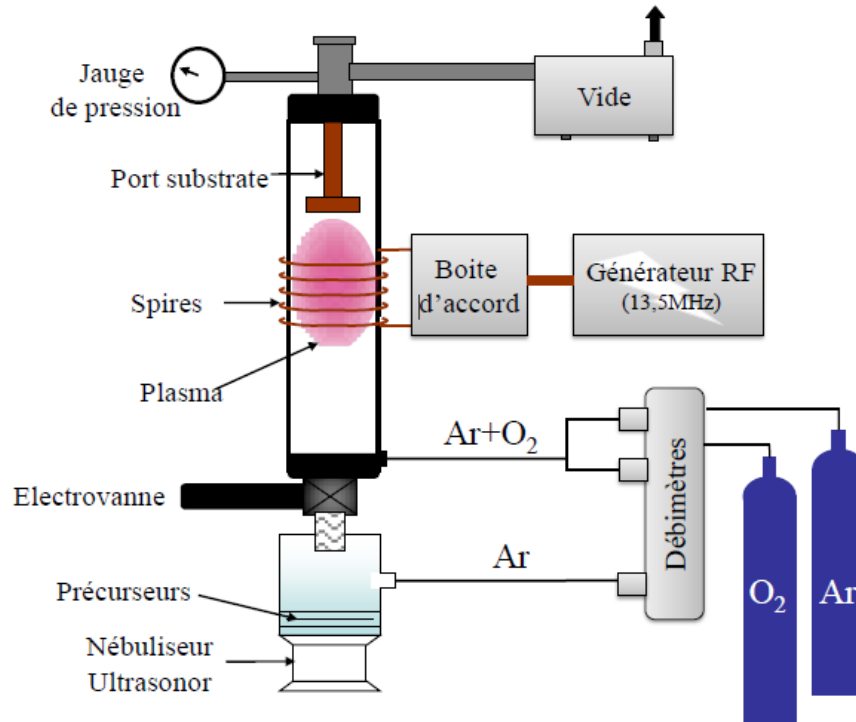


Figure II. 9: Schéma du procédé Spray Plasma développé au LSPM (Baba, 2013)

II.6.1. Génération de l'aérosol

La génération d'un aérosol est réalisée à l'aide d'une atomisation ultrasonique. Le principe de cette méthode consiste à imposer des vibrations haute fréquence à la solution précurseur à l'aide d'un transducteur ultrasonique. Ce dernier contient une pièce piézoélectrique qui se déforme lorsqu'on lui applique un champ électrique. En alimentant cette pièce avec un signal alternatif haute fréquence (fréquence supérieure à 100 kHz), la pièce permet de générer dans le liquide des ondes de pression ultrasoniques qui génèrent à leur tour un phénomène de cavitation. La formation et l'implosion de cavités donnent lieu à l'expulsion des gouttelettes lorsque l'onde de pression résultante atteint la surface libre du liquide. Cette technique se distingue par sa capacité à produire des gouttelettes de taille très peu dispersée (MOYNE, 2010). Un schéma d'un transducteur ultrasonique utilisé lors de la thèse de Baba (Baba, 2013) est représenté sur la Figure II. 10.

Lang *et al.* (Lang, 1962) ont proposé l'équation (II. 01) pour décrire la relation entre le diamètre d'une gouttelette (d_p) et la fréquence d'excitation du piézoélectrique (f) :

$$d_p = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \text{ (Equation II. 01)}$$

Où : d_p est le diamètre de la gouttelette, γ est la tension de surface du liquide, ρ est la masse volumique du liquide, f est la fréquence de vibration du piézoélectrique.

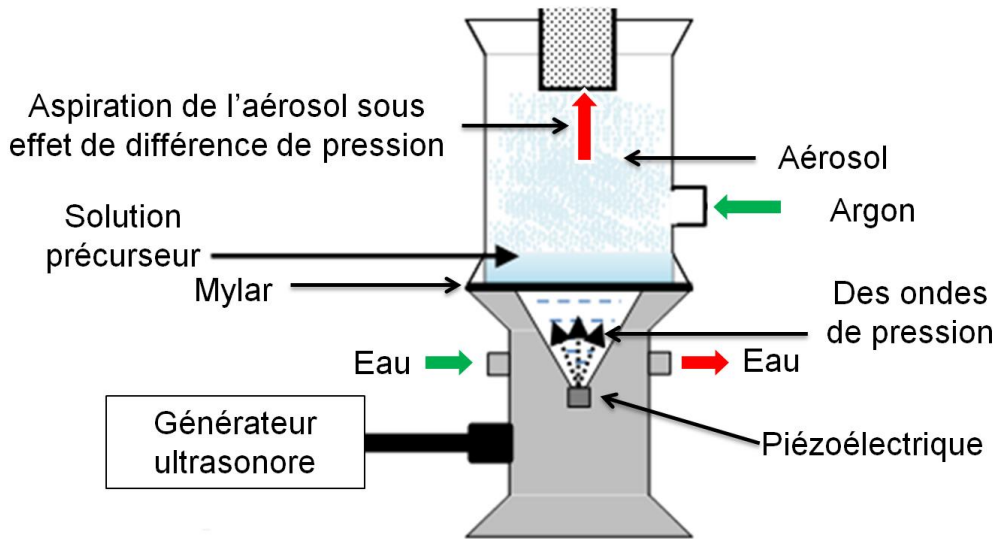


Figure II. 10: Schéma d'un transducteur ultrasonique. Figure adaptée à partir de (Baba, 2013)

Le diamètre de la gouttelette dépend alors de la nature du liquide à nébuliser et il est inversement proportionnel à la fréquence de vibration du piézoélectrique (à la puissance $2/3$). Dans le Tableau II. 2, nous donnons deux valeurs de diamètre d'une gouttelette d'eau et d'éthanol obtenues avec un transducteur ultrasonique d'une fréquence de 1,1 MHz. Nous observons que, dans des conditions similaires à nos conditions opératoires, nous obtenons des microgouttelettes.

Tableau II. 2: Valeur du diamètre de gouttelette (d_p) pour l'eau et l'éthanol selon la formule de Lang ($f=1,1$ MHz) (Baba, 2013).

Liquide	Tension de surface γ (mN.m ⁻¹)	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	d_p (μm)
Eau	72,8	1000	3,9
Ethanol	22,3	789	2,8

Yasuda *et al.* (Yasuda et al., 2005) ont amélioré l'équation de Lang *et al.* (Lang, 1962) en proposant une équation faisant intervenir, en plus des paramètres considérés par Lang *et al.*, la viscosité du liquide. Cette équation montre que le diamètre de la gouttelette est inversement proportionnel au rapport de la viscosité du liquide et la viscosité de l'eau (ce rapport des viscosités étant à la puissance de 0,18). D'autres corrélations basées sur des nombres adimensionnels (tels que le nombre de Weber et le nombre d'Ohnesorge) et qui donnent le

diamètre d'une gouttelette obtenue par un transducteur ultrasonique ont été également développés récemment (Rajan and Pandit, 2001) ; (Ramisetty et al., 2013).

II.6.2. Evaporation de l'aérosol

Hertz (Hertz, 1882) et Knudsen (Knudsen, 1915) furent les premiers à s'intéresser au comportement des microgouttelettes à basse pression. L'injection de microgouttelettes dans le réacteur *à basse pression*, avant même le contact avec le plasma, cause une évaporation rapide de l'aérosol et une diminution de la taille de ces fines gouttelettes en fonction du temps. Fisenko *et al.* (Fisenko et al., 2006) ont développé un modèle numérique basé sur les équations de Fuchs (Fuchs, 1959) (Equation II. 02) afin de décrire l'évolution temporelle du rayon des microgouttelettes à une pression allant de 1 à 100 mbars, *i.e.* dans un régime moléculaire libre.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{u_d m}{u_g \rho} \left[\left(\frac{P_v T}{\sqrt{(2\pi m k T)}} \right) - \left(\frac{P_s T_d}{\sqrt{(2\pi m k T_d)}} \right) \right] \text{ (Equation II. 02)}$$

Où u_d et u_g sont les vitesses de la gouttelette et de l'écoulement ; m est la masse moléculaire de la vapeur ; ρ est la masse volumique du liquide ; P_s est la pression de saturation sur la surface de la gouttelette, P_v est la pression partielle de la vapeur d'eau ; T est la température du mélange ; T_d est la température de la gouttelette ; k est la constante de Boltzmann.

Notons que dans ce modèle, d'autres équations sont également prises en considération comme l'équation qui décrit la variation de la température des gouttelettes, une autre équation pour décrire la variation de la température du mélange et une dernière pour décrire la pression totale. Ces équations, interdépendantes, permettent de bien décrire les processus d'évaporation et de refroidissement des gouttelettes à basse pression.

Les résultats de ce modèle ont montré que l'évaporation à basse pression cause un refroidissement rapide des gouttelettes qui pourra atteindre 2000 K/s ce qui causerait la congélation de ces gouttelettes. Le débit du gaz vecteur et de la solution liquide sont les deux paramètres les plus importants qui affectent le refroidissement des microgouttelettes.

Dans notre équipe, le modèle développé sur FLUENT, dans le cadre de la thèse de Baba (Baba, 2013) pour décrire l'hydrodynamique de l'aérosol dans le réacteur à basse pression, a montré que les temps de séjour d'une particule dans le réacteur varient entre 10 et 25 ms en fonction du phénomène de recirculation. Même si ce temps de séjour peut paraître trop court,

l'évaporation est tellement rapide que durant ce temps de séjour une gouttelette d'un diamètre de 10 μm rétrécit et perd 70% de son volume initial comme le montre la Figure II. 11.

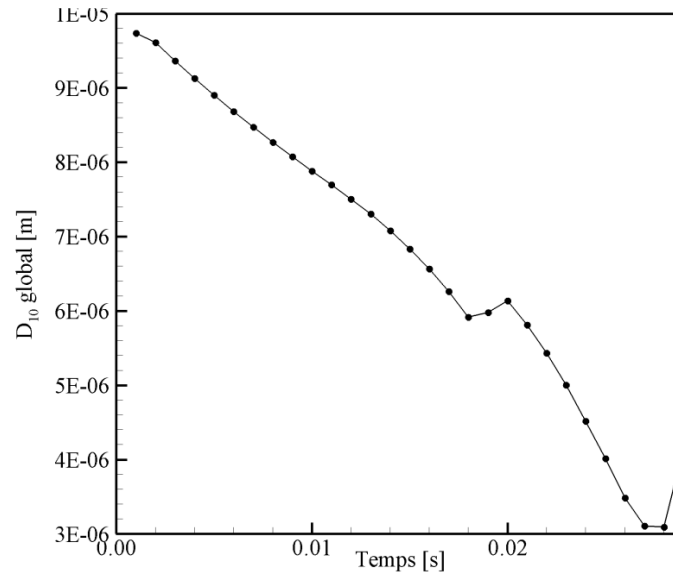


Figure II. 11: Evolution temporelle du diamètre moyen des gouttelettes (10 μm) après injection. Figure issue de la thèse de Baba (Baba, 2013)

Cette première évaporation engendre un refroidissement très rapide qui pourrait causer la congélation des gouttelettes, comme évoqué précédemment, dans le volume du réacteur et à son entrée si la température baissait au-dessous de la température de congélation du solvant. Cette situation est à éviter car ces gouttelettes resteront en état solide et ne développeront pas de réactions chimiques par la suite. Les résultats du modèle développé par Nikravech (Nikravech, 2010), en reprenant les équations de (Fisenko et al., 2006), ont montré qu'il est possible d'éviter cette congélation en diminuant la pression partielle de vapeur de la solution en augmentant la pression partielle du gaz plasmagène (Ar). Ceci limite l'évaporation des gouttelettes, ce qui permet de maintenir la température au-dessus de 274 K (une température supérieure à la température de congélation de l'eau). Ceci est faisable expérimentalement en gardant le débit d'argon (V_g) supérieur au débit de l'aérosol (V_p) ($V_g/V_p \geq 150$).

En réalité l'évaporation des gouttelettes, à basse pression, conduit à une augmentation de la concentration en soluté dans ces gouttelettes ce qui pourrait sursaturer la solution. Ceci pourrait permettre d'initier la nucléation dans la gouttelette avant même d'atteindre le substrat (Figure II. 12). Le comportement de la gouttelette dépend de la distance entre le point d'injection de l'aérosol et le substrat, des conditions de température et de pression dans le réacteur, du solvant

ainsi que de la taille initiale des gouttelettes. On peut alors envisager plusieurs scénarios (Viguie and Spitz, 1975) :

- 1) La gouttelette arrive trop tôt au substrat et se projette et s'étale sur la surface avant de s'évaporer et se décomposer.
- 2) Le solvant s'évapore complètement dans la phase gazeuse. Dans ce cas à l'arrivée au substrat, le soluté sec interagit directement avec la surface de ce dernier.
- 3) Le solvant s'évapore complètement dans la phase gazeuse. Le soluté fond et s'évapore également dans la phase gazeuse. A l'arrivée au substrat, la vapeur de soluté s'adsorbe à la surface et réagit pour former le dépôt. Notons que ce cas est valable uniquement dans le cas des plasmas chauds et des procédés Spray Pyrolyse où la température du mélange est suffisamment élevée pour faire fondre le soluté.
- 4) Il est également possible qu'une nucléation homogène ait lieu dans la vapeur pour former des fines particules solides qui se déposeront sur la surface du substrat.

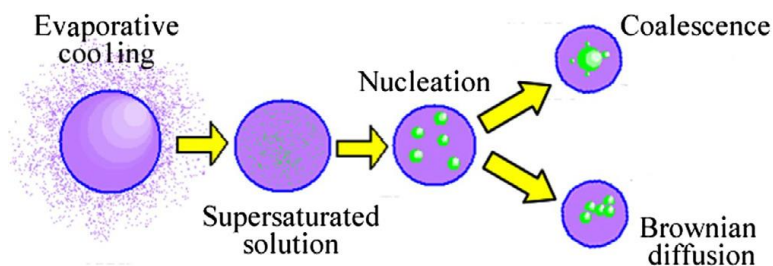


Figure II. 12: Les différentes étapes de décomposition du spray dans un réacteur basse pression (Fisenko et al., 2014)

Par ailleurs, on peut se poser la question si le plasma influence l'évaporation de la microgouttelette ? Oui, probablement ! En augmentant sa température surfacique par des collisions inélastiques. On peut aussi envisager des réactions chimiques sur la surface ou même à l'intérieur de ces gouttelettes induites par les espèces excitées créées par le plasma. Mais à notre connaissance aucune étude n'a été publiée traitant ce sujet. La question reste alors sans réponse pour l'instant. Ceci ne nous a pas empêchés d'utiliser ce couplage (Spray-Plasma) pour élaborer des catalyseurs. Pour cela, nous avons introduit dans le réacteur à basse pression un lit de particules sphériques de 2 mm de diamètre. Le dépôt du soluté contenu dans le précurseur d'aérosol se fait alors sur la surface de ces billes qu'on maintient en fluidisation en continu pour assurer une bonne homogénéité de dépôt (Fluidized Spray Plasma). Ce dispositif sera présenté en détail au chapitre IV.

II.6.3. Dépôt d'oxydes métalliques

Les électrons accélérés par un champ électromagnétique radiofréquence (13,5 MHz-40 MHz) transfèrent leur énergie aux molécules (Ar, O₂, H₂O etc...) par collisions électroniques inélastiques. Ceci conduit à la formation d'espèces réactives telles que O, OH et Ar excité. Ces espèces réactives bombardent les gouttelettes du précurseur du matériau à déposer sur le substrat ce qui conduit à la rupture de la liaison A-(NO₃)_x (avec A=Mn, Sr, Zn, Cu et x=2 ou 3) et formation d'une liaison A-O_x, un oxyde de métal (Nikravech et al., 2012).

II.6.4. Influence des paramètres du plasma sur le dépôt

Dans le cadre de la thèse de Rousseau (Rousseau, 2005), l'augmentation de la puissance électrique de 750 W à 3600 W a conduit à une augmentation du taux de conversion de nitrate de manganèse (Mn(NO₃)₂), utilisé comme précurseur de manganèse pour élaborer des pérovskites de 50% à 71%. Rousseau *et al.* ont attribué cette augmentation du taux de conversion à une augmentation de la production des radicaux O et OH liée à l'augmentation de la température électronique. En effet, le diagnostic du plasma par SOE a montré que la température électronique augmente de 2 eV à 2,5 eV lorsque la puissance augmente de 750 W à 3600 W.

Dans le cadre de la thèse de Baba (Baba, 2013), l'augmentation de la puissance de 100 à 600 W a conduit à une augmentation de la température électronique, mesurée par SOE, de 3 à 3,3 eV au niveau du porte substrat. Les résultats de SOE ont démontré qu'il existe une nette augmentation de l'intensité de la raie d'oxygène atomique (O 777,19 nm) laissant penser que la concentration en oxygène atomique augmente en fonction de la puissance, ce qui est en cohérence avec les résultats du Rousseau *et al.* (Rousseau, 2005). En revanche, il est préférable de ne pas opérer à des puissances trop élevées (>350W) pour éviter la pulvérisation du porte substrat par le biais d'espèces réactives du plasma. En effet, cette pulvérisation peut conduire à une contamination de la couche déposée.

Baba *et al.* (Baba, 2013) ont également étudié l'effet du pourcentage d'oxygène dans le gaz plasmagène (argon) sur les propriétés structurales des films de ZnO. Pour ce faire, ils ont fait varier le pourcentage d'oxygène dans l'argon entre 0 à 20% tout en gardant un débit total fixe de 100 mL/min. Tous les autres paramètres sont des constantes (puissance 300W, température du substrat de verre=200°C, distance entre l'injecteur et le substrat=31cm, durée de dépôt=30min). Le précurseur était le nitrate de zinc avec une concentration égale à 0,2M. Les

couches minces déposées étaient poly-cristallines avec une structure hexagonale et la meilleure orientation selon l'axe-c (002) a été obtenue pour un pourcentage en O₂ égal à 5% comme le montre la Figure II. 13. Le degré d'orientation selon cet axe à ce dernier pourcentage en O₂ est égal à 0,35. La taille des grains, quant à elle, est comprise entre 21 et 47 nm et elle atteint son maximum pour 5% d'O₂. La nature du précurseur pourrait influencer également ces propriétés structurales. A titre d'exemple, en utilisant le chlorure de zinc et dans les mêmes conditions que celles évoquées ci-dessus, 5% d'O₂, le degré d'orientation selon l'axe-c (002) était 0,42 alors que la taille des grains était égale à 37 nm.

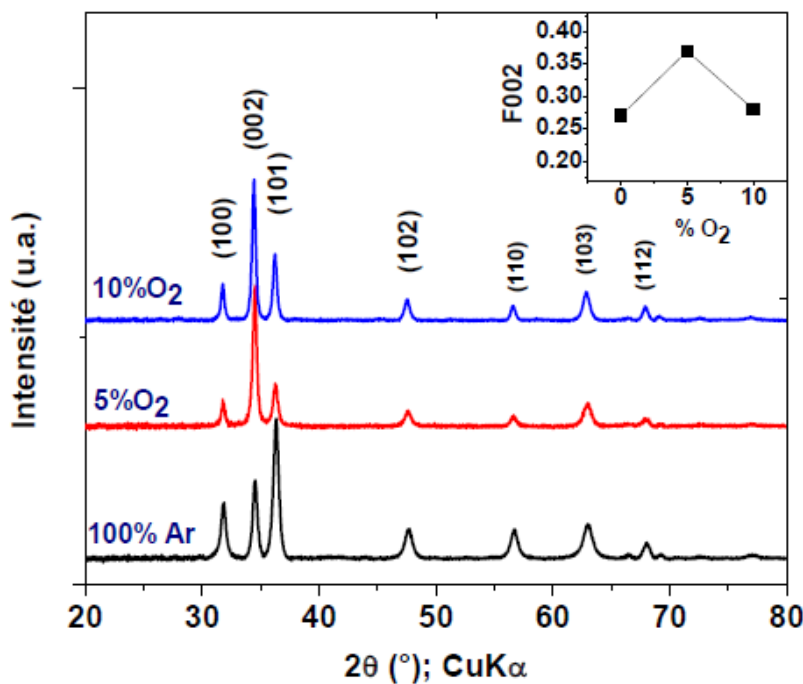


Figure II. 13: Diffractogrammes RX de couches de ZnO déposées sur verre avec une solution de 0,2M de Zn(NO₃)₂ et différents rapports O₂/Ar. Le débit total des gaz est 100 mL/min, puissance plasma 300W et T_{sub}=200°C. En médaillon, le degré d'orientation selon l'axe-c en fonction du %O₂ (Baba, 2013)

De même, l'équipe « procédés, plasmas, microsystèmes » de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, s'est inspirée des travaux (Nikravec, 2010) pour élaborer des couches minces de ZnO dopées et non dopées pour une application en photovoltaïque. Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de MA (MA, 2015) sont en accord avec ceux de Baba (Baba, 2013), notamment en ce qui concerne les mesures de la température électronique qui passe de 2 à 2,5 eV lorsque la puissance passe de 80 à 320 W. MA *et al.* (MA, 2015) ont également démontré

que les radicaux OH sont produits par i/ la dissociation de H₂O par collisions électroniques et ii/ par la réaction qui fait intervenir H₂O et l'argon excité Ar (³P_{0,2}).

MA *et al.* (MA, 2015) ont également étudié l'effet de la durée de dépôt, à l'instar de l'étude de Baba (Baba, 2013). Les résultats de Baba *et al.* ont démontré que l'augmentation de la durée du dépôt, de 10 à 60 min, conduit à une augmentation de la taille des grains de 27 à 81 nm ainsi qu'à une augmentation de l'épaisseur du dépôt, passant de 0,82 à 2,8 μm. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt engendre une diminution de la transmittance optique dans le domaine du visible de 90% à 55%. MA *et al.* ont, quant à eux, démontré que l'augmentation de la durée de dépôt de 2 min 30 à 10 min, conduit à une diminution de l'épaisseur de dépôt de 100 à 85 nm et une augmentation de la rugosité de la surface du dépôt (Figure II. 14). Cette diminution de l'épaisseur du dépôt a été expliquée par la fragilité du ZnO à haute température (500°C) causée par une durée d'exposition au plasma relativement longue.

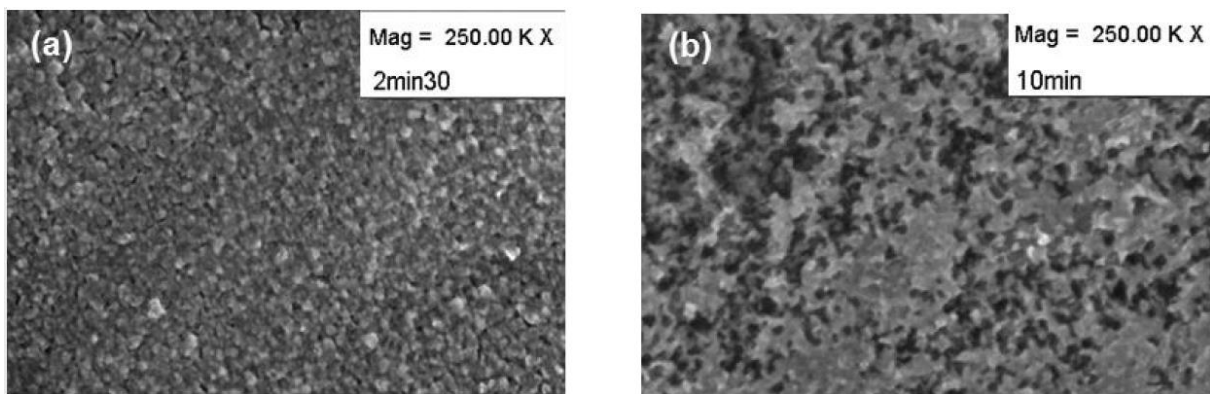


Figure II. 14: Images MEB de dépôts de ZnO réalisés (a) après 2 min 30 et (b) 10 min (MA, 2015)

II.7. Objectifs de l'étude expérimentale

Dans le cadre de ce travail de thèse, notre objectif est de développer un procédé pour la transformation de biogaz agricole en carburants liquides dans un seul réacteur. Ce procédé doit être peu encombrant et opérant à température ambiante et à pression atmosphérique. Les objectifs de ce travail sont les suivants :

i/ Le carburant que l'on souhaite produire par RSM est le méthanol, en raison des multiples avantages qu'il présente (Connolly et al., 2014, Connolly et al., 2016). Travailler à haute température n'est donc pas la meilleure solution pour augmenter le rendement en produits liquides, et plus particulièrement en méthanol. Pour cela, nous optons pour l'utilisation d'un

réacteur DBD surfacique conçu dans l'équipe. La géométrie de ce réacteur ainsi que ses caractéristiques font de lui un bon candidat pour le RSM (*cf.* chapitre IV).

ii/ Le couplage Spray-Plasma tire avantage de la grande réactivité du plasma à température ambiante et de la possibilité d'utiliser des précurseurs inorganiques peu coûteux et plus respectueux de l'environnement en vue d'élaborer des couches minces d'oxyde de métaux de transition ou des catalyseurs destinés au RSM. L'élaboration des catalyseurs par ce procédé est l'un des objectifs de ce travail de thèse.

iii/ Etudier l'efficacité énergétique du procédé et sa sélectivité : le troisième objectif vise à mettre en place des systèmes de caractérisation électrique du plasma (méthode de Lissajous) et de caractérisation de la composition des écoulements réactifs résultant de la transformation du biogaz (par méthodes chromatographiques). Ces deux systèmes nous ont permis d'établir les bilans de matière et d'énergie.

Après la validation de ces deux derniers systèmes, une étude paramétrique des différents paramètres du plasma et du procédé a été réalisée en absence de particules solides. L'effet du gaz plasmagène (Ar) est discuté ainsi que la combinaison du reformage sec avec le vapo-reformage du méthane. Nous avons tenté de nous focaliser plus particulièrement sur l'effet de ces paramètres sur la distribution des produits liquides du reformage ce qui fait la particularité de cette étude. En parallèle, nous avons développé un modèle cinétique global sur Ansys-Chemkin pour étudier les différents mécanismes qui gouvernent la transformation du biogaz dans un plasma froid.

iv/ Etudier le rôle des catalyseurs hétérogènes sur la sélectivité et l'efficacité énergétique du procédé RSM. Pour cela, nous avons testé quelques particules commerciales comme l' Al_2O_3 et le ZrO_2 et d'autres particules élaborées par diverses voies telles que l'*imprégnation* et la voie *Polyol*. Nous avons adapté également le procédé SP développé par le passé dans l'équipe et exposé lors de ce chapitre, pour déposer des oxydes de métaux de transition sur des billes d'alumine et de verre. Cette méthode d'élaboration n'a pas été développée ailleurs à notre connaissance. Le couplage plasma-catalyse est présenté dans le chapitre V.

II.8. Références

ABDELAZIZ, A. A., ISHIJIMA, T., SETO, T., OSAWA, N., WEDAA, H. & OTANI, Y. 2016. Characterization of surface dielectric barrier discharge influenced by intermediate frequency for ozone production. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 035012.

- ADAMOVICH, I., BAALRUD, S. D., BOGAERTS, A., BRUGGEMAN, P. J., CAPPELLI, M., COLOMBO, V., CZARNETZKI, U., EBERT, U., EDEN, J. G., FAVIA, P., GRAVES, D. B., HAMAGUCHI, S., HIEFTJE, G., HORI, M., KAGANOVICH, I. D., KORTSHAGEN, U., KUSHNER, M. J., MASON, N. J., MAZOUFFRE, S., THAGARD, S. M., METELMANN, H. R., MIZUNO, A., MOREAU, E., MURPHY, A. B., NIEMIRA, B. A., OEHRLEIN, G. S., PETROVIC, Z. L., PITCHFORD, L. C., PU, Y. K., RAUF, S., SAKAI, O., SAMUKAWA, S., STARIKOVSKAIA, S., TENNYSON, J., TERASHIMA, K., TURNER, M. M., VAN DE SANDEN, M. C. M. & VARDELLE, A. 2017. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 323001.
- ALLAH, Z. A. & WHITEHEAD, J. C. 2015. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge. *Catalysis Today*, 256, 76-79.
- ALLEGRAUD, K. 2008. Décharge à Barrière Diélectrique de Surface: Physique et procédé. L'ECOLE POLYTECHNIQUE.
- ALLÉGRAUD, K. 2008. Décharge à barrière diélectrique de surface: physique et procédé. Ecole Polytechnique X.
- AZIZNIA, A., BOZORGZADEH, H. R., SEYED-MATIN, N., BAGHALHA, M. & MOHAMADALIZADEH, A. 2012. Comparison of dry reforming of methane in low temperature hybrid plasma-catalytic corona with thermal catalytic reactor over Ni/ γ -Al₂O₃. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, 466-475.
- BABA, K. 2013. Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc -Application aux cellules photovoltaïques-. Paris XIII.
- BABA, K., LAZZARONI, C., BRINZA, O. & NIKRAVECH, M. 2014a. Effect of zinc nitrate concentration on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by Spray Plasma device. *Thin Solid Films*, 558, 62-66.
- BABA, K., LAZZARONI, C. & NIKRAVECH, M. 2014b. Growth of ZnO Thin Films by Spray Plasma Technique: Correlation Between Spectroscopic Measurements and Film Properties. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34, 1433-1446.
- BABA, K., LAZZARONI, C. & NIKRAVECH, M. 2015. ZnO and Al doped ZnO thin films deposited by Spray Plasma: Effect of the growth time and Al doping on microstructural, optical and electrical properties. *Thin Solid Films*, 595, 129-135.
- BABA, K., NIKRAVECH, M., VREL, D., KANAIEV, A., MUSEUR, L. & CHEHIMI, M. 2012. Characteristics of Nanostructured ZnO Layers Deposited in Spray Plasma Device. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 4744-4748.
- BHOJ, A. N. & KUSHNER, M. J. 2004. Avalanche process in an idealized lamp: II. Modelling of breakdown in Ar/Xe electric discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2510-2526.
- BLIN-SIMIAND, N., TARDIVEAU, P., RISACHER, A., JORAND, F. & PASQUIERS, S. 2005. Removal of 2-Heptanone by Dielectric Barrier Discharges – The Effect of a Catalyst Support. *Plasma Processes and Polymers*, 2, 256-262.
- BOISVERT, J.-S., SADEGHI, N., MARGOT, J. & MASSINES, F. 2017. Influence of the excitation frequency on the density of helium metastable atoms in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Journal of applied physics*, 121, 043302.
- BRADFORD, M., C, J & VANNICE, M. A. 1999. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41, 1-42.
- BRANDENBURG, R. 2017. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 053001.
- BUTTERWORTH, T. & ALLEN, R. W. K. 2017. Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 065008.
- CHEN, Q., YANG, X., SUN, J., ZHANG, X., MAO, X., JU, Y. & KOEL, B. E. 2017. Pyrolysis and Oxidation of Methane in a RF Plasma Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 1551-1571.
- CHUNG, W.-C. & CHANG, M.-B. 2016. Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH₄ and possible synergistic effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 13-31.

- CONNOLLY, D., LUND, H. & MATHIESEN, B. V. 2016. Smart Energy Europe: The technical and economic impact of one potential 100% renewable energy scenario for the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1634-1653.
- CONNOLLY, D., MATHIESEN, B. V. & RIDJAN, I. 2014. A comparison between renewable transport fuels that can supplement or replace biofuels in a 100% renewable energy system. *Energy*, 73, 110-125.
- DUBUS, N. 2009. Contribution à l'étude thermique d'un réacteur à décharge à barrière diélectrique. Poitiers.
- ELIASSON, B. & KOGELSCHATZ, U. 1991. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE transactions on plasma science*, 19, 309-323.
- ELIASSON, B., LIU, C.-J. & KOGELSCHATZ, U. 2000. Direct conversion of methane and carbon dioxide to higher hydrocarbons using catalytic dielectric-barrier discharges with zeolites. *Industrial & engineering chemistry research*, 39, 1221-1227.
- FISENKO, S. P., KHODYKO, Y. A., PENYAZKOV, O. G. & SAVERCHENKO, V. I. 2014. Droplet evaporation on a substrate at the final stage of Low Pressure Spray Pyrolysis and the final morphology of nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 78, 599-603.
- FISENKO, S. P., WANG, W.-N., WULED LENGGORO, I. & OKYUAMA, K. 2006. Evaporative cooling of micron-sized droplets in a low-pressure aerosol reactor. *Chemical Engineering Science*, 61, 6029-6034.
- FRIDMAN, A., CHIROKOV, A. & GUTSOL, A. 2005. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, R1-R24.
- FUCHS, N. A. 1959. *Evaporation and droplet growth in gaseous media*, Elsevier.
- GALLON, H. J., TU, X. & WHITEHEAD, J. C. 2012. Effects of Reactor Packing Materials on H₂ Production by CO₂ Reforming of CH₄ in a Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 9, 90-97.
- GHOORBANZADEH, A., LOTFALIPOUR, R. & REZAEI, S. 2009. Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 293-298.
- GIBALOV, V. I. & PIETSCH, G. J. 2000. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, 2618.
- GIBALOV, V. I. & PIETSCH, G. J. 2012. Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements. *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 024010.
- GUAÏTELLA, O. 2006. Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène. doctorat, Ecole Polytechnique.
- GUINET, M. & NACCACHE, C. 2004. Catalyse hétérogène: Mode d'action des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 1.
- HERTZ, H. 1882. Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume. *Annalen der Physik*, 253, 177-193.
- HUA, W., JIN, L., HE, X., LIU, J. & HU, H. 2010. Preparation of Ni/MgO catalyst for CO₂ reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma. *Catalysis Communications*, 11, 968-972.
- ISTADI & AMIN, N. 2006. Co-generation of synthesis gas and C₂₊ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. *Fuel*, 85, 577-592.
- JIA, Z. 2013. Elaboration des matériaux composites nanostructurés Ag, Au/TiO₂ pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma. Doctorat, Paris nord.
- JIA, Z., VEGA-GONZALEZ, A., AMAR, M. B., HASSOUNI, K., TIENG, S., TOUCHARD, S., KANAIEV, A. & DUTEN, X. 2013. Acetaldehyde removal using a diphasic process coupling a silver-based nanostructured catalyst and a plasma at atmospheric pressure. *Catalysis Today*, 208, 82-89.
- KIM, H.-H., TERAMOTO, Y., OGATA, A., TAKAGI, H. & NANBA, T. 2015. Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36, 45-72.

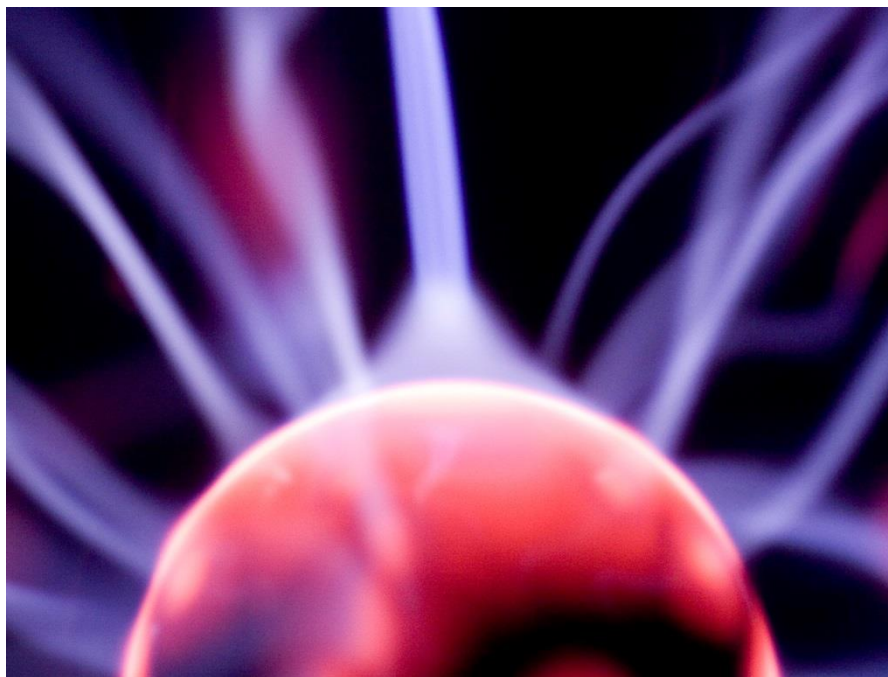
- KIM, H. H. & OGATA, A. 2011. Nonthermal plasma activates catalyst: from current understanding and future prospects. *The European Physical Journal Applied Physics*, 55, 13806.
- KNUDSEN, M. 1915. Die maximale verdampfungsgeschwindigkeit des quecksilbers. *Annalen der Physik*, 352, 697-708.
- KRAWCZYK, K., MŁOTEK, M., ULEJCZYK, B. & SCHMIDT-SZAŁOWSKI, K. 2014. Methane conversion with carbon dioxide in plasma-catalytic system. *Fuel*, 117, 608-617.
- KRUSZELNICKI, J., ENGELING, K. W., FOSTER, J. E., XIONG, Z. & KUSHNER, M. J. 2017. Propagation of negative electrical discharges through 2-dimensional packed bed reactors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 025203.
- LANG, R. J. 1962. Ultrasonic atomization of liquids. *The journal of the acoustical society of America*, 34, 6-8.
- LAZZARONI, C., BABA, K., NIKRAVECH, M. & CHABERT, P. 2012. Model of a low-pressure radio-frequency inductive discharge in Ar/O₂ used for plasma spray deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 485207.
- LEFKOWITZ, J. K., GUO, P., ROUSSO, A. & JU, Y. 2015. Species and temperature measurements of methane oxidation in a nanosecond repetitively pulsed discharge. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 373, 20140333.
- LIU, Z. W., YANG, X. F., ZHU, A. M., ZHAO, G. L. & XU, Y. 2008. Determination of the OH radical in atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasmas using near infrared cavity ring-down spectroscopy. *The European Physical Journal D*, 48, 365-373.
- LONG, H., SHANG, S., TAO, X., YIN, Y. & DAI, X. 2008. CO₂ reforming of CH₄ by combination of cold plasma jet and Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5510-5515.
- MA, A. 2015. Étude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse. Doctorat, UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE.
- MEI, D., ASHFORD, B., HE, Y.-L. & TU, X. 2017a. Plasma-catalytic reforming of biogas over supported Ni catalysts in a dielectric barrier discharge reactor: Effect of catalyst supports. *Plasma Processes and Polymers*, 14, 1600076.
- MEI, D. H., LIU, S. Y. & TU, X. 2017b. CO₂ reforming with methane for syngas production using a dielectric barrier discharge plasma coupled with Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: Process optimization through response surface methodology. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 314-326.
- MIRALAI, S., AVNI, R., FRANCKE, E., MORVAN, D., AMOUROUX, J. & NICKEL, H. 1997. LaMnO₃ perovskite thin film deposition, from aqueous nitrate solutions of La and Mn, in a low-pressure plasma expanded through a nozzle (PETN). *Thin Solid Films*, 303, 17-26.
- MIRALAI, S., AVNI, R., FRANKE, E., MORVAN, D., AMOUROUX, J. & NICKEL, H. 1995. European patent No 9500518. Munich, Germany: European Patent Office.
- MOYNE, L. L. 2010. Atomisation, pulvérisation et aérosols - Instrumentation. *Techniques de l'ingénieur*.
- NEYTS, E. C. & BOGAERTS, A. 2014. Understanding plasma catalysis through modelling and simulation—a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 224010.
- NEYTS, E. C., OSTRIKOV, K. K., SUNKARA, M. K. & BOGAERTS, A. 2015. Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. *Chem Rev*, 115, 13408-46.
- NGUYEN, H. H. & KIM, K.-S. 2015. Combination of plasmas and catalytic reactions for CO₂ reforming of CH₄ by dielectric barrier discharge process. *Catalysis Today*, 256, 88-95.
- NGUYEN, H. H., NASONOVA, A., NAH, I. W. & KIM, K.-S. 2015. Analysis on CO₂ reforming of CH₄ by corona discharge process for various process variables. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 58-62.
- NIKRAVECH, M. 2010. Spray plasma device, a new method to process nanostructured layers. Application to deposit ZnO thin layers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 1171-1178.

- NIKRAVECH, M., BABA, K., LENEINDRE, B. & ROUSSEAU, F. 2012. Role of reactive species in processing materials at laboratory temperature by spray plasma devices. *Chemical Papers*, 66.
- NIKRAVECH, M., ROUSSEAU, F., MORVAN, D. & AMOUROUX, J. 2003. Production of perovskite deposits for fuel cells by plasma process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1771-1775.
- ONO, R. 2016. Optical diagnostics of reactive species in atmospheric-pressure nonthermal plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 083001.
- OZKAN, A., DUFOUR, T., ARNOULT, G., DE KEYZER, P., BOGAERTS, A. & RENIERS, F. 2015. CO₂-CH₄ conversion and syngas formation at atmospheric pressure using a multi-electrode dielectric barrier discharge. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 74-81.
- PASCHEN, F. 1889. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen der Physik*, 273, 69-96.
- PETITPAS, G., ROLLIER, J., DARMON, A., GONZALEZAGUILAR, J., METKEMEIJER, R. & FULCHERI, L. 2007. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2848-2867.
- RAHEMI, N., HAGHIGHI, M., BABALUO, A. A., JAFARI, M. F. & KHORRAM, S. 2013. Non-thermal plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of Co and Cu doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 16048-16061.
- RAIZER, Y. P. 1991. Gas discharge physics.
- RAJAN, R. & PANDIT, A. 2001. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39, 235-255.
- RAMISETTY, K. A., PANDIT, A. B. & GOGATE, P. R. 2013. Investigations into ultrasound induced atomization. *Ultrason Sonochem*, 20, 254-264.
- RAY, D., MANOJ KUMAR REDDY, P. & CHALLAPALLI, S. 2017a. Glass Beads Packed DBD-Plasma Assisted Dry Reforming of Methane. *Topics in Catalysis*, 60, 869-878.
- RAY, D., REDDY, P. M. K. & SUBRAHMANYAM, C. 2017b. Ni-Mn/γ-Al₂O₃ assisted plasma dry reforming of methane. *Catalysis Today*.
- REDOLFI, M. 2007. Etude de l' Oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non- thermiques à pression atmosphérique: application à la problématique du démarrage à froid. Paris XIII.
- ROUSSEAU, A., GUAITELLA, O., RÖPCKE, J., GATILOVA, L. V. & TOLMACHEV, Y. A. 2004. Combination of a pulsed microwave plasma with a catalyst for acetylene oxidation. *Applied Physics Letters*, 85, 2199-2201.
- ROUSSEAU, F. 2005. Etude des mécanismes de formation des couches d'oxydes Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode es piles à combustible SOFCModélisation et caractérisation expérimentale. Doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie.
- SANKARANARAYANAN, R., PASHAIE, B. & DHALI, S. K. 2000. Laser-induced fluorescence of OH radicals in a dielectric barrier discharge. *Applied Physics Letters*, 77, 2970-2972.
- SCAPINELLO, M., MARTINI, L. M. & TOSI, P. 2014. CO₂Hydrogenation by CH₄in a Dielectric Barrier Discharge: Catalytic Effects of Nickel and Copper. *Plasma Processes and Polymers*, 11, 624-628.
- SCARDUELLI, G., GUELLA, G., ASCENZI, D. & TOSI, P. 2011. Synthesis of Liquid Organic Compounds from CH₄ and CO₂ in a Dielectric Barrier Discharge Operating at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 25-31.
- SENTEK, J., KRAWCZYK, K., MŁOTEK, M., KALCZEWSKA, M., KROKER, T., KOLB, T., SCHENK, A., GERICKE, K.-H. & SCHMIDT-SZAŁOWSKI, K. 2010. Plasma-catalytic methane conversion with carbon dioxide in dielectric barrier discharges. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, 19-26.
- SHEN, C., SUN, D. & YANG, H. 2011. Methane coupling in microwave plasma under atmospheric pressure. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20, 449-456.

- SIEMENS, W. V. 1857. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen. *Annalen der Physik*, 178, 66-122.
- SNOECKX, R. & BOGAERTS, A. 2017. Plasma technology—a novel solution for CO₂ conversion? *Chemical Society Reviews*, 46, 5805-5863.
- SNOECKX, R., RABINOVICH, A., DOBRYNIN, D., BOGAERTS, A. & FRIDMAN, A. 2017. Plasma-based liquefaction of methane: The road from hydrogen production to direct methane liquefaction. *Plasma Processes and Polymers*, 14, 1600115.
- TAGHVAEI, H., HERAVI, M. & RAHIMPOUR, M. R. 2017. Synthesis of supported nanocatalysts via novel non-thermal plasma methods and its application in catalytic processes. *Plasma Processes and Polymers*, 14, 1600204.
- TAO, X., BAI, M., LI, X., LONG, H., SHANG, S., YIN, Y. & DAI, X. 2011. CH₄–CO₂ reforming by plasma – challenges and opportunities. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37, 113-124.
- TU, X., GALLON, H. J., TWIGG, M. V., GORRY, P. A. & WHITEHEAD, J. C. 2011. Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 274007.
- VAN DURME, J., DEWULF, J., LEYS, C. & VAN LANGENHOVE, H. 2008. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 324-333.
- VANDENBROUCKE, A. M., MORENT, R., DE GEYTER, N. & LEYS, C. 2011. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater*, 195, 30-54.
- VIGUIE, J. & SPITZ, J. 1975. Chemical vapor deposition at low temperatures. *J. electrochem. Soc*, 122, 585-588.
- WANG, L., YI, Y., WU, C., GUO, H. & TU, X. 2017a. One-Step Reforming of CO₂ and CH₄ into High-Value Liquid Chemicals and Fuels at Room Temperature by Plasma-Driven Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 13679-13683.
- WANG, W., KIM, H.-H., VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017b. Streamer propagation in a packed bed plasma reactor for plasma catalysis applications. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2467-2479.
- WHITEHEAD, J. C. 2016. Plasma–catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 243001.
- XIA, Y., LU, N., WANG, B., LI, J., SHANG, K., JIANG, N. & WU, Y. 2017. Dry reforming of CO₂ CH₄ assisted by high-frequency AC gliding arc discharge: Electrical characteristics and the effects of different parameters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 22776-22785.
- XU, H.-Y., WEI, C., SHI, L.-M., ZHANG, H. & DENG, S.-Y. 2009. Effect of glow discharge plasma on copper-cobalt-aluminum catalysts for higher alcohols synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37, 212-216.
- YAP, D., TATIBOUËT, J.-M. & BATIOU-DUPEYRAT, C. 2018. Catalyst assisted by non-thermal plasma in dry reforming of methane at low temperature. *Catalysis Today*, 299, 263-271.
- YASUDA, K., BANDO, Y., YAMAGUCHI, S., NAKAMURA, M., ODA, A. & KAWASE, Y. 2005. Analysis of concentration characteristics in ultrasonic atomization by droplet diameter distribution. *Ultrason Sonochem*, 12, 37-41.
- ZENG, Y., ZHU, X., MEI, D., ASHFORD, B. & TU, X. 2015. Plasma-catalytic dry reforming of methane over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 256, 80-87.
- ZENG, Y. X., WANG, L., WU, C. F., WANG, J. Q., SHEN, B. X. & TU, X. 2018. Low temperature reforming of biogas over K-, Mg- and Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen rich syngas: Understanding the plasma-catalytic synergy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 469-478.
- ZHANG, A.-J., ZHU, A.-M., GUO, J., XU, Y. & SHI, C. 2010. Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 156, 601-606.

- ZHANG, K., MUKHRIZA, T., LIU, X., GRECO, P. P. & CHIREMBA, E. 2015a. A study on CO₂ and CH₄ conversion to synthesis gas and higher hydrocarbons by the combination of catalysts and dielectric-barrier discharges. *Applied Catalysis A: General*, 502, 138-149.
- ZHANG, Y.-P., LI, Y., WANG, Y., LIU, C.-J. & ELIASSON, B. 2003. Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges. *Fuel Processing Technology*, 83, 101-109.
- ZHANG, Y., WANG, W., WANG, Z., ZHOU, X., WANG, Z. & LIU, C.-J. 2015b. Steam reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst with enhanced coke resistance at low steam to methane ratio. *Catalysis Today*, 256, 130-136.
- ZHENG, X., TAN, S., DONG, L., LI, S. & CHEN, H. 2014. LaNiO₃@SiO₂ core-shell nano-particles for the dry reforming of CH₄ in the dielectric barrier discharge plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 11360-11367.
- ZHENG, X., TAN, S., DONG, L., LI, S. & CHEN, H. 2015. Plasma-assisted catalytic dry reforming of methane: Highly catalytic performance of nickel ferrite nanoparticles embedded in silica. *Journal of Power Sources*, 274, 286-294.

Chapitre III. Modélisation cinétique de la réaction de Reformage Sec du Méthane dans une décharge DBD



Une image d'une lampe à plasma décorative

III.1. Introduction

Afin d'interpréter les résultats de RSM obtenus dans une décharge sans catalyseur hétérogène, nous proposons ici d'étudier la cinétique chimique qui gouverne cette transformation à pression atmosphérique par le biais d'un modèle plasma global 0D à l'aide du logiciel commercial Ansys Chemkin Pro. Le diagnostic des plasmas atmosphériques, et particulièrement les DBDs, afin de déterminer leurs caractéristiques telles que la densité, la température électronique et la concentration des espèces intermédiaires, est difficile (Adamovich et al., 2017). La modélisation numérique représente alors une alternative pour remonter à ces informations à des échelles temporelles très différentes.

Ainsi, dans la première partie de ce chapitre nous présentons l'ensemble des hypothèses admises ainsi que les équations prises en considération afin de modéliser la réaction de RSM. Dans un deuxième temps, nous présentons la démarche que nous avons suivie afin de mettre en place notre schéma cinétique. Ensuite, le problème de l'aspect filamentaire de la décharge DBD sera traité. Plusieurs approches afin de prendre en considération cet aspect filamentaire seront décrites. L'approche que nous avons adoptée consiste à considérer que les pulses de courant produits lors de la montée de la tension d'une alimentation alternative sont assimilables aux pulses de courant obtenus par une alimentation impulsionnelle. Ce choix sera expliqué et justifié ainsi que les conditions limites imposées.

Ensuite, nous comparons les résultats obtenus par ce modèle avec les résultats expérimentaux en régime permanent en fonction de la puissance afin de valider le modèle. A l'instar de l'étude expérimentale, l'effet de plusieurs paramètres notamment le pourcentage en argon et le rapport CH_4/CO_2 , sera modélisé afin de confronter les résultats du modèle aux résultats obtenus expérimentalement et qui seront présentés au chapitre V. Cet affrontement de résultats a pour but de valider le modèle cinétique développé dans cette étude.

III.2. Présentation du modèle

Le plasma froid est un milieu hors équilibre thermodynamique, très réactif et très complexe. De multiples phénomènes physico-chimiques se produisent à des échelles de temps différentes telles que :

- ✓ l'avalanche et l'amorçage de plasma (ns),
- ✓ le transfert de l'énergie par le biais des collisions élastiques et inélastiques (μs),

- ✓ le transfert de matière (ms),
- ✓ le changement des propriétés du mélange gazeux à cause de l'avancement de la réaction de RSM (s), ... etc.

Ces phénomènes dépendent de plusieurs paramètres ce qui rend la description précise de la cinétique de RSM très difficile voire même impossible.

Afin de simplifier le problème, nous partons de l'hypothèse que notre réacteur SDBD est un réacteur plasma continu parfaitement agité (Plasma PSR : Plasma Perfectly Stirred Reactor). En d'autres termes, la transformation des réactifs en produits finaux est contrôlée par les réactions chimiques. Le mélange étant homogène en tout point, la réaction n'est plus limitée par les phénomènes de transport. Autrement dit, le transport et la diffusion des différentes espèces sont plus rapides que la cinétique du RSM. Cette simplification permet de décrire le réacteur uniquement en fonction du temps par une moyenne spatiale (ANSYS, 2016) d'où le terme 0 Dimension. Le schéma du réacteur après simplification est présenté sur la Figure III. 1.

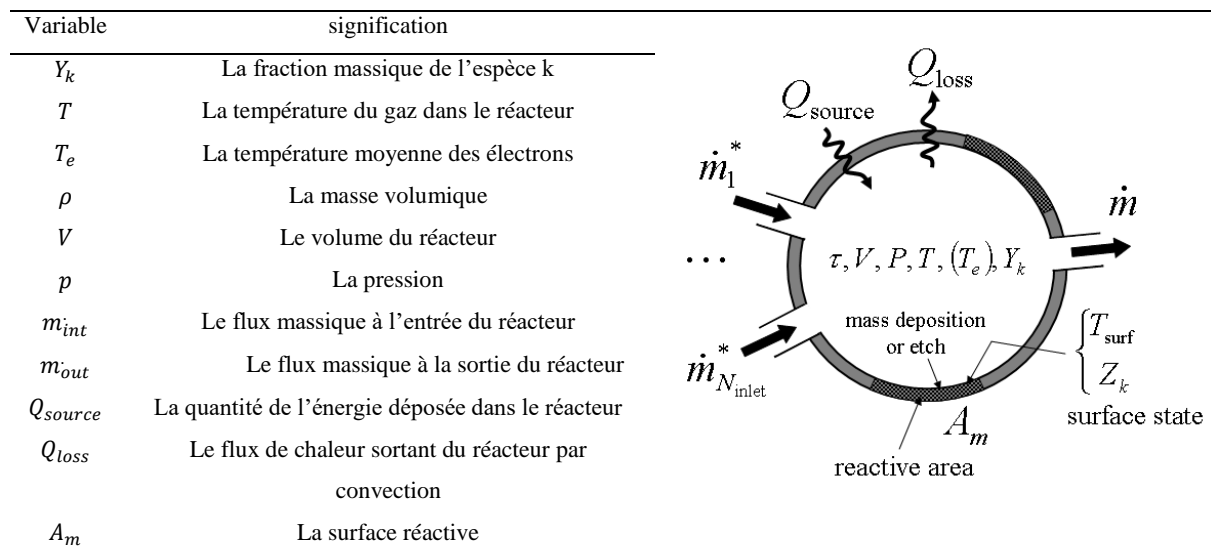


Figure III. 1: Présentation d'un réacteur parfaitement agité (ANSYS, 2016)

Notre modèle repose sur la résolution numérique de plusieurs équations intégrées dans Ansys Chemkin-Pro. Ces équations décrivent le principe de la conservation de masse, la conservation des espèces, la conservation de l'énergie ainsi que l'énergie électronique. Un solveur utilisant la méthode de Newton amortie permet de résoudre ce système d'équations différentielles si les conditions limites sont bien posées et que le schéma cinétique est stable (Gasnot, 2000). Dans ce qui suit, nous allons décrire le système d'équations adopté dans notre modèle.

III.3. Le système d'équations

III.3.1. Equation globale de masse :

Le bilan de masse s'exprime généralement comme suivant : la variation temporelle de la masse dans le réacteur est égale à la différence entre le débit massique à l'entrée et à la sortie du réacteur. Nous pouvons alors écrire ce bilan comme suit :

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = m_{int} - m_{out} \quad (\text{Equation III. 01}) \quad (\text{ANSYS, 2016})$$

Où ρ est la masse volumique ; V est le volume du réacteur ; m_{int} est le flux massique à l'entrée du réacteur et m_{out} est le flux massique à la sortie du réacteur.

III.3.2. Equation de conservation des espèces

Nous considérons que toutes les densités des espèces varient en fonction du temps. Cette variation temporelle est due soit à une variation du flux entrant dans le réacteur, soit à la cinétique des réactions chimiques décrite par un terme source. L'équation (III. 02) décrit ce qu'on appelle la conservation des espèces.

$$(\rho V) \frac{dY_k}{dt} = m_{int} \cdot (Y_k^{int} - Y_k^{out}) + \omega_k \cdot V \cdot W_k \quad (\text{Equation III. 02}) \quad (\text{ANSYS, 2016})$$

Où Y_k est la fraction massique de l'espèce k. W_k est la masse molaire de l'espèce k, ω_k est la vitesse de production molaire de l'espèce k par les réactions chimiques en phase gazeuse par unité de volume. Dans ce travail, nous négligeons les réactions surfaciques comme la formation des suies sur les parois du réacteur.

III.3.3. Equation de conservation de l'énergie

L'équation de la conservation de l'énergie permet de calculer la température du gaz. Dans notre cas, nous pouvons écrire cette équation comme suit :

$$(\rho V) \left[\hat{c}_p \cdot (1 - Y_e) \cdot \frac{dT}{dt} + Y_e \cdot c_{pe} \cdot \frac{dT_e}{dt} \right] = m_{int} \cdot \sum Y_k^{int} (h_k^{int} - h_k^{out}) - V \cdot \sum (h_k^{out} \cdot \omega_k) \cdot W_k - Q_{loss} + Q_{source} \quad (\text{Equation III. 03}) \quad (\text{ANSYS, 2016})$$

Où Y_e est la fraction massique des électrons ; T_e est la température moyenne des électrons largement supérieure de la température du gaz T ; \hat{c}_p est la capacité calorifique moyenne de toutes les espèces sauf les électrons ; c_{pe} est la capacité calorifique des électrons calculée toute seule car la température électronique est très différente de celle du gaz ; h_k^{int} et h_k^{out} sont les

enthalpies de l'espèce k calculées à la température de l'espèce k à l'entrée et dans le réacteur respectivement (cf. § III.4.2) ; Q_{loss} est le flux de chaleur sortant du réacteur par convection (dans notre cas, nous supposons que le réacteur est adiabatique), Q_{source} est la quantité d'énergie déposée dans le réacteur par unité de temps.

De manière analogue à l'équation de conservation des espèces, nous pouvons distinguer un terme qui décrit l'accumulation (de l'énergie en l'occurrence), un terme qui décrit l'apport énergétique du flux des réactifs sous forme d'enthalpie, un terme qui décrit l'énergie dégagée ou consommée par les réactions chimiques, un terme qui décrit la perte de chaleur par convection et un dernier terme pour décrire l'énergie injectée dans le plasma sous forme de puissance électrique.

Dans notre modèle, nous avons fixé la température du gaz à une $T=323$ K ce qui correspond à la température mesurée expérimentalement à la surface de notre SDBD. Dans ce cas, Chemkin ne résoudra pas l'équation de l'énergie. Les coefficients cinétiques des différentes réactions, à l'exception des réactions électroniques, et les propriétés thermodynamiques des différentes espèces, à l'exception des électrons, seront alors estimées à la température du gaz fixée.

III.3.4. Equation d'énergie électronique

A défaut de résoudre l'équation de Boltzmann dans le but de déterminer la fonction de distribution d'énergie des électrons (Rax, 2005), le modèle suppose que les électrons ont une température moyenne T_e qui est déterminée par l'équation suivante :

$$(\rho V) \left[Y_e \cdot c_{ve} \cdot \frac{dT_e}{dt} - \frac{R}{W_e} \cdot T_e \cdot \frac{dY_e}{dt} \right] = m_{int} \cdot Y_e^{int} \cdot c_{pe} \cdot (T_e^{int} - T_e^{out}) - (\omega_e \cdot V \cdot c_{pe}) \cdot W_e \cdot (T_e - T_e) - Q_{loss}^{elas} - Q_{loss}^{inel} + Q'_{source} \quad \text{(Equation III. 04) (ANSYS, 2016)}$$

Où c_{ve} est la capacité calorifique des électrons à un volume constant ; Q_{loss}^{elas} et Q_{loss}^{inel} correspondent à l'énergie perdue par les électrons respectivement par des collisions élastiques et inélastiques ; le terme Q'_{source} est différent de Q_{source} cité dans l'équation (III. 03) car Q'_{source} décrit l'énergie transmise uniquement aux électrons.

Nous supposons alors que l'énergie est déposée uniformément dans le volume du plasma, *i.e.* les vitesses de diffusion des électrons et de transport par conduction thermique sont plus rapides que la cinétique de production des électrons. Les deux termes décrivant les collisions élastiques et inélastiques sont calculés comme suit :

$$Q_{loss}^{elas} = \frac{3VR\rho_e}{W_e} (T_e - T) \cdot \sum_{k=1}^K \frac{W_e}{W_k} \cdot \mu_{ek} \text{ (Equation III. 05) (ANSYS, 2016)}$$

$$Q_{loss}^{inel} = V \cdot \sum_{r=1}^{Ier} \Delta H_R \cdot q_r \text{ (Equation III. 06) (ANSYS, 2016)}$$

Où ρ_e est la densité massique des électrons ; μ_{ek} est la fréquence de collision de transfert de quantité de mouvement entre électrons et l'espèce k calculée à partir des sections efficaces de ces dernières collisions ; ΔH_R est l'enthalpie de la réaction (r) qui fait intervenir un électron comme réactif. Cette enthalpie est calculée à partir des enthalpies des différentes espèces qui interviennent dans cette réaction ou communiquée par l'utilisateur dans le fichier cinétique comme énergie de seuil ; q_r est la vitesse molaire par unité de volume de la réaction (r) (ANSYS, 2016).

L'équation d'énergie électronique couple alors la variation temporelle de la température électronique avec la variation temporelle de la fraction massique des électrons. Ces deux dernières variations sont conditionnées par :

- ✓ le transfert d'énergie entre les électrons chauds dans le réacteur et les électrons froids à l'entrée du réacteur,
- ✓ la cinétique des réactions chimiques qui produisent les électrons dont l'énergie augmentera dans le champ électrique par la suite,
- ✓ des collisions élastiques et inélastiques et la puissance absorbée par les électrons.

III.3.5. Equation d'état

L'équation d'état utilisée est celle d'un mélange de gaz parfaits. Dans Chemkin comme dans d'autres codes, les températures du gaz T et celle des ions T_i sont supposées égales (Kee et al., 1996). Cette équation est similaire à la loi des gaz parfaits où P est la pression et R est la constante universelle des gaz parfaits

$$p = \sum_{k=0}^K \frac{\rho \cdot Y_k \cdot R \cdot T}{W_k} \text{ (Equation III. 07) (ANSYS, 2016)}$$

III.4. Les données d'entrée

La résolution de cet ensemble d'équations nécessite plusieurs données qu'on peut regrouper sous deux fichiers d'entrée. L'un des fichiers contient les espèces mises en jeu dans le schéma **cinétique**, l'ensemble des réactions chimiques ainsi que leurs paramètres cinétiques. L'autre

fichier contient toutes les données **thermodynamiques** des différentes espèces présentes dans le schéma cinétique élaboré.

III.4.1. Les données cinétiques

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le plasma froid est un milieu hors équilibre thermodynamique, *i.e.* les électrons sont beaucoup plus chauds que les atomes et les molécules constituant le gaz. Les collisions inélastiques entre les électrons les plus énergétiques et les molécules de gaz transforment ces dernières en espèces excitées, ions et radicaux libres, ce qui permet de développer des réactions en chaînes. Les données cinétiques sont alors l'ensemble des réactions électroniques et radicalaires qui peuvent avoir lieu dans nos conditions ainsi que les coefficients cinétiques qui leurs correspondent.

Le solveur de Chemkin est réputé être l'un des solveurs les plus puissants (Kee et al., 1996). Par conséquent, nous pouvons mettre en place un schéma cinétique détaillé sans nous soucier de la complexité numérique du calcul. Les coefficients des réactions radicalaires sont estimés à la température du gaz (323 K), alors que ceux des réactions électroniques sont exprimés en fonction de la température électronique (T_e).

L'une des difficultés de la modélisation des plasmas est l'estimation des incertitudes liées aux données d'entrée du modèle notamment les coefficients cinétiques. Malheureusement, une bonne partie des articles dans la littérature se réfèrent à d'autres articles en utilisant les coefficients cinétiques cités dans ces derniers au lieu de se référer aux références originales où les expressions de ces coefficients ont été déterminées. Cela augmente les chances de répandre les erreurs et complique les démarches à suivre pour estimer l'exactitude des résultats obtenus. Berthelot et Bogaerts (Berthelot and Bogaerts, 2017) ont étudié l'influence des incertitudes sur les résultats d'un modèle cinétique décrivant la conversion de CO_2 dans un plasma froid. Pour ce faire, les auteurs ont créé 400 combinaisons différentes de schémas cinétiques avec différents coefficients cinétiques dans le but de quantifier les incertitudes et d'identifier leurs principales sources. Bien que les incertitudes sur la température électronique fussent seulement de l'ordre de 15%, le taux de conversion de CO_2 était fortement affecté par ces incertitudes. En effet, en fonction des conditions du modèle, les incertitudes sur le taux de conversion ont varié entre 50% et 110%. Une des recommandations de cette étude était de citer les références originales afin de faciliter la vérification des données.

Dans notre modèle, le schéma que nous proposons (Annexe III. 1) a été élaboré en s'inspirant des travaux de Bogaerts *et al.* (De Bie et al., 2011a) et (Snoeckx et al., 2013) (62 espèces et 498 réactions) ainsi que ceux de Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011a) (36 espèces et 236 réactions radicalaires). Nous avons calculé les constantes de vitesse des collisions électroniques nous-mêmes, en se basant sur plusieurs bases des données telles que LXcat et Janev. La méthode de calcul de ces constantes sera expliquée dans la section suivante.

Davantage de réactions ont été ajoutées d'une manière progressive comme le montre le logigramme présenté sur la Figure III. 2 afin de mieux décrire la cinétique du RSM et de prendre en considération l'effet de l'argon et de l'eau. Ceci nous a permis de mettre en place un schéma qui fait intervenir 62 espèces, ce qui illustre la complexité de la cinétique dans un réacteur plasma. Ces espèces sont citées dans le Tableau III. 1 et reliées par 559 réactions :

- ✓ 117 réactions d'impact électronique,
- ✓ 322 réactions radicalaires,
- ✓ 120 réactions impliquant des ions,

L'ensemble de ces réactions est cité en Annexe III. 1. Nous avons également comparé les constantes de vitesse des réactions radicalaires collectés à partir de (Goujard et al., 2011a) et (Snoeckx et al., 2013), etc. avec les références originales, à titre d'exemple : (Janev and Reiter, 2002), (Tsang and Hampson, 1986), (Baulch et al., 1994) et (NIST). Cette comparaison nous a permis d'identifier quelques imperfections au niveau des constantes cinétiques des réactions d'attachement électroniques. En effet, les constantes de vitesse de ces dernières réactions ont été exprimées à 300 K (Snoeckx et al., 2013). Dans notre schéma, nous avons recalculé ces constantes et nous les avons exprimé en fonction de la température électronique. Cette comparaison nous a permis également de valider les constantes de vitesse des réactions radicalaires données par Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011a) et Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013).

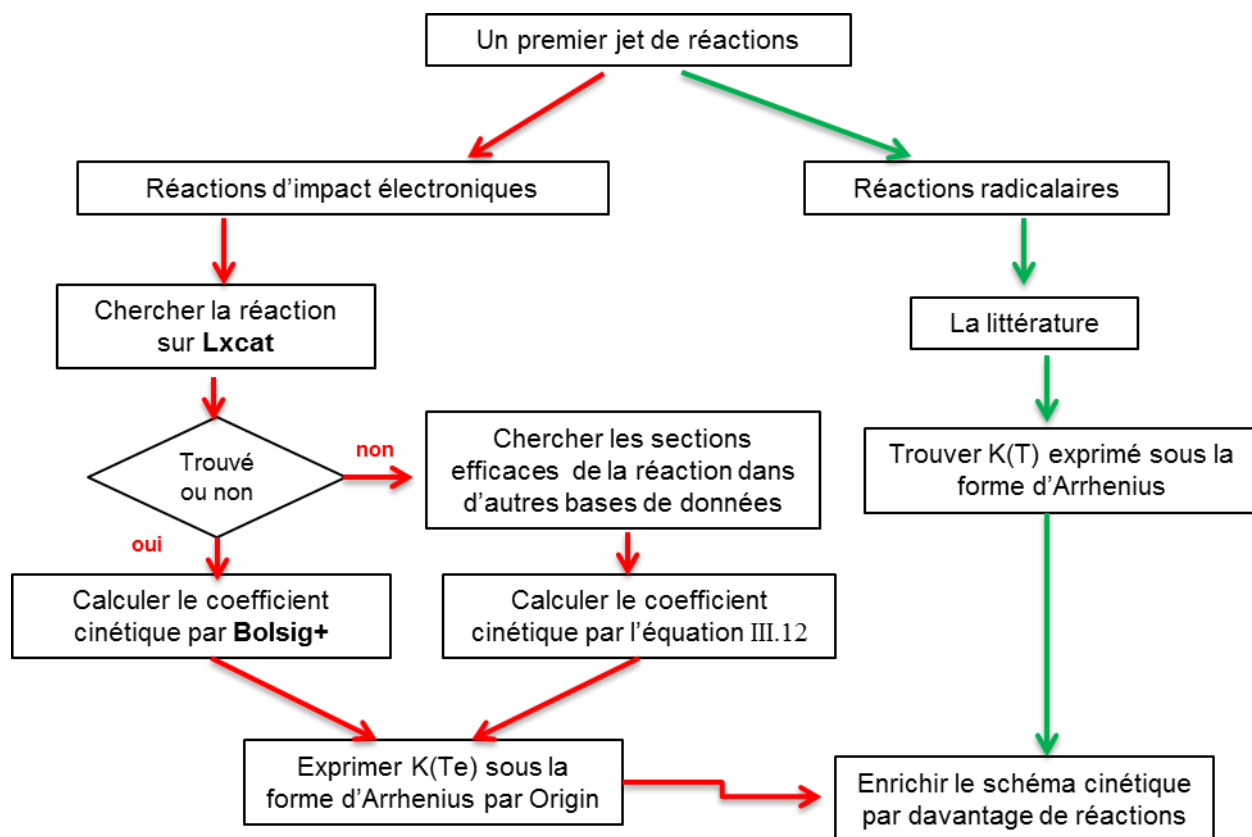


Figure III. 2: Démarche de développement du schéma cinétique

Tableau III. 1: La liste des espèces

Atome et Molécules	Espèces chargées	Radicaux libres
CH ₄ , CO ₂ , Ar C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₂ , H ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ O ₂ , CH ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, CH ₂ CO	CH ₅ ⁺ , CH ₄ ⁺ , CH ₃ ⁺ , CH ₂ ⁺ , CH ⁺ , H ⁺ , C ₂ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₂ ⁺ , CO ₂ ⁺ , O ₂ ⁺ , H ₂ O ⁺ , H ₃ O ⁺ , OH ⁺ , Ar ⁺ , ArH ⁺ , O ⁻ , OH ⁻ , H ⁻ , e	CH ₃ , CH ₂ , CH, C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ , C ₂ H, C ₃ H ₇ , OH, CHO, HO ₂ , CH ₂ OH, CH ₃ O, C ₂ H ₅ O ₂ , CH ₂ CHO, CH ₃ O ₂ , CH ₄ O ₂ , HCCO, CH ₃ CO H, C, O

Les constantes de vitesse sont exprimées sous la forme d'Arrhenius comme le montre l'équation (III. 08)

$$k = A \cdot T^b \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{Equation III. 08})$$

Où E est l'énergie d'activation (cal/mol) ; A est la constante d'Arrhenius (cm³/mol.s.Kⁿ) ; T est la température (K) ; R est la constante des gaz parfaits (1,987 cal.K⁻¹.mol⁻¹).

Les réactions radicalaires qui peuvent avoir lieu dans nos conditions sont très étudiées et bien référencées (G P Smith), (Quantemoldb), (NIST), (Tsang and Hampson, 1986), (Baulch et al.,

1994), (Anicich, 2003), (Snoeckx et al., 2013) et (Ahmed, 2011). Il s'agit globalement des réactions élémentaires de combustion des hydrocarbures que nous avons adaptées à nos conditions, *i.e.* une température égale à 323K.

En revanche, les réactions électroniques sont caractérisées généralement par des sections efficaces qui dépendent de la température électronique. Il faut donc calculer les coefficients cinétiques de ces réactions en fonction des sections efficaces avant de pouvoir les exprimer sous la forme d'Arrhenius. La démarche que nous avons suivie a été expliquée par Meeks et Ho (Meeks and Ho, 2000) et utilisée par Zheng et Liu (Zheng and Liu, 2014). Le calcul des coefficients cinétiques se fait comme le montre l'équation (III. 09).

$$k = \int_0^{+\infty} \sigma(\varepsilon) v(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{Equation III. 09})$$

Où $\sigma(\varepsilon)$ est la section efficace (en cm^2) en fonction de la température électronique, $v(\varepsilon)$ est la vitesse des électrons (en cm/s) et qui peut être exprimée comme suit :

$$v(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \quad (\text{Equation III. 10})$$

Où, ε est l'énergie cinétique des électrons exprimée en J et m_e est la masse électronique qui égale à $9,11 \times 10^{-31}$ kg.

$f(\varepsilon)$ est la fonction de distribution d'énergie des électrons supposée Maxwellienne et définie comme suit :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{k_B T_e} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}} \quad (\text{Equation III. 11})$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann exprimé en J/K ; T_e est la température électronique exprimée en K. L'intégrale de calcul de constante de la vitesse peut être transformée en somme comme le montre l'équation (III. 12)

$$k(\varepsilon) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_B T_e} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}} \sigma_i \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \Delta\varepsilon \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_{i-1}}{2} \quad (\text{Equation III. 12})$$

Les sections efficaces en fonction de la température électronique pour chaque réaction ont été récupérées à partir de plusieurs bases. A titre d'exemple : (Reiter, 2016), (Janev and Reiter, 2002), Lxcat, *i.e.* (Morgan, 2017, Phelps, 2017, TRINITY, 2017), (Quantemoldb), (Mendez et al., 2010) et (Itikawa, 2002).

Reiter (Reiter, 2016) a mis en place différentes corrélations qui font intervenir l'énergie de seuil pour décrire l'évolution de la section efficace des collisions du méthane ce qui fait de sa base de données l'une des plus complètes pour le méthane. Nous avons par la suite exprimé les

coefficients cinétiques sous la forme d'Arrhenius par interpolation. Un exemple de calcul est présenté en annexe III. 2.

III.4.2. Les données thermodynamiques

Les données thermodynamiques de toutes les espèces intervenants dans le schéma cinétique notamment la capacité calorifique (Cp_k), l'enthalpie de formation (H°) et l'entropie (S°) sont exprimées sous le format NASA, *i.e.* des polynômes de degrés différents (Equation III. 13, 14 et 15) sur deux plages de températures.

Les 7 premiers coefficients sont pour les basses températures, *i.e.* entre 300 et 1000 K, et les 7 derniers sont pour les hautes températures, *i.e.* entre 1000 et 5000 K. Les données thermodynamiques de chaque espèce sont définies alors par 14 coefficients. Ces données ont été récupérées sur la base de données JANAF (JANAF, 1971) pour l'ensemble des espèces.

$$\frac{Cp}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (\text{Equation III. 13})$$

$$\frac{H^\circ}{R \cdot T} = a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{5} \cdot T^5 \quad (\text{Equation III. 14})$$

$$\frac{S^\circ}{R} = a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + a_7 \quad (\text{Equation III. 15})$$

III.5. Modélisation cinétique des DBDs

III.5.1. Etat de l'art des différentes approches de modélisation des DBDs

Contrairement aux études expérimentales utilisant des DBDs, nous notons que peu de modèles décrivant la physique et la chimie des DBDs ont été publiés. Ceci est dû à la difficulté de prendre en considération l'aspect filamentaire de ce type de décharges. En effet, le dépôt d'énergie dans une décharge DBD ne se fait pas d'une manière homogène. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le plasma a lieu uniquement dans des micro-décharges pendant une durée très courte, de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. ***Si on néglige cet aspect filamentaire et on modélise un plasma DBD homogène, le premier problème qu'on rencontrera est l'équilibre thermodynamique entre les électrons et les espèces lourdes.*** En effet, à haute pression les collisions élastiques et inélastiques sont nombreuses et causent un transfert d'énergie conséquent entre les électrons et les autres espèces (Equation III. 05 et Equation III. 06). Si la simulation dure assez longtemps (quelques secondes), le système tend vers un équilibre thermodynamique ce qui aura pour conséquence l'augmentation de la température

comme s'il s'agissait d'un plasma thermique. Ceci fausse les résultats d'un tel modèle et rend plus difficile la modélisation d'une telle décharge.

Plusieurs approches ont été développées afin de contourner cette difficulté. La majorité des modèles publiés ne considèrent pas les phénomènes de formation des micro-décharges et de la cinétique électronique. Ces modèles analysent seulement la cinétique chimique dans les conditions de post-décharge (Kraus et al., 2002), (Nair et al., 2007) et (Luche et al., 2009). A titre d'exemple, Nair *et al.* (Nair et al., 2007) ont considéré uniquement des radicaux libres afin de décrire la cinétique de l'Oxydation Partielle du Méthane (OPM). Dans ce modèle numérique, les constantes de vitesse de production des radicaux à partir des réactifs ont été estimées par interpolation des résultats expérimentaux (les rendements des produits stables détectés et mesurés à la sortie du réacteur). Les modèles de Kraus et de Luche et leurs collaborateurs ont également adopté cette approche. Ces modèles ont permis d'obtenir un succès relatif dans la reproduction des résultats expérimentaux et ont donné un aperçu des principaux mécanismes de réaction. En revanche, leur principale limite réside dans la spécificité des systèmes expérimentaux modélisés.

Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011a), quant à eux, ont résolu l'équation de Boltzmann en utilisant Bolsig+. Ceci leur a permis d'estimer la température et la densité électronique qu'ils ont imposées par la suite afin de déterminer la quantité des radicaux libres issus de la dissociation de CH_4 et d' O_2 . Sur Chemkin, ils ont par la suite simulé la chimie de l'OPM sur une seule micro-décharge d'une durée de 10 ns avant d'extrapoler sur le nombre de micro-décharges traversées par le gaz durant le temps de séjour. Même dans ce modèle, seulement les réactions radicalaires ont été prises en considération.

Yang (Yang, 2003) a également utilisé Chemkin pour étudier la conversion du méthane dans une DBD. Yang a utilisé la courbe de Lissajous afin de déterminer la tension de claquage puis le champ réduit. Par la suite, à l'aide d'ELENDIF (solveur de l'équation de Boltzmann), il a calculé la température électronique qu'il a imposée comme valeur initiale afin de faciliter la convergence du modèle numérique. Afin de prendre en considération l'aspect filamentaire des DBDs, Yang a estimé le temps de résidence des molécules du mélange réactif dans les micro-décharges. Ce temps de résidence, 100 fois inférieur au temps de résidence réel, a été utilisé par la suite dans les simulations.

Redolfi *et al.* (Redolfi, 2007) ont considéré la décharge comme étant une association d'éléments de volume de micro-décharges entourés par un volume de post-décharge. Le modèle 0D qu'ils ont développé, afin d'étudier le traitement de l'acétylène, suppose que l'énergie électrique est uniformément déposée dans le volume de chaque micro-décharge et qu'un transfert de masse par diffusion a lieu continuellement entre les régions de décharge et de post-décharge. Le flux de diffusion est approximé en supposant une variation de la concentration linéaire entre les régions de décharge et post-décharge. Ainsi, le modèle développé distingue trois éléments:

- ✓ un premier qui décrit la chimie dans la micro-décharge,
- ✓ un second qui décrit la chimie dans le volume entourant la micro-décharge, et
- ✓ un troisième qui évalue le changement de composition dû au transfert de masse dans les deux régions.

Récemment, des modèles 1D auto-cohérent ont été publiés (De Bie *et al.*, 2011b) et (Janeco *et al.*, 2014) et même des modèles 2D (Wang *et al.*, 2017b) et (Butterworth and Allen, 2017). Dans ce cas, l'équation de Poisson est également résolue afin de déterminer la distribution du champ électrique. Ceci permet de déterminer la distribution spatiale de la densité et la température électronique. En revanche, ces modèles restent très coûteux en termes de temps de calcul et nécessitent un schéma cinétique très réduit, quelques espèces et une dizaine de réactions, ce qui ne permet pas de décrire précisément la cinétique. Toutefois, ces modèles représentent un important avancement dans la compréhension actuelle des plasmas atmosphériques.

III.5.2. Approche de modélisation de DBD adoptée

Comme évoqué précédemment, l'objectif de cette partie est d'étudier la cinétique du RSM et de déterminer les différentes voies de transformation de CH_4 et de CO_2 ainsi que les voies menant à la formation des produits détectés expérimentalement à la sortie de la DBD.

Afin de décrire l'aspect filamentaire de notre décharge DBD, nous avons adopté l'approche développée par l'équipe de Bogaerts (Snoeckx *et al.*, 2013). Cette approche consiste à transformer la distribution spatiale des micro-décharges en une distribution temporelle dans un modèle 0D. Comme nous allons le montrer au paragraphe IV.2.4.1. et notamment sur les deux figures 8 et 9 de ce dernier paragraphe, plusieurs micro-décharges se produisent par demi-période. Malheureusement, nous n'avons pas les moyens de déterminer le nombre de micro-décharges qu'une molécule de réactif traverse durant le temps de séjour.

Nous avons estimé de la manière suivante le nombre de micro-décharges qu'une molécule traverse durant son séjour dans le réacteur. Pour une fréquence égale à 35 kHz, nous produisons

70000 micro-décharges d'une durée de 30 ns (Snoeckx et al., 2013) si nous considérons qu'une micro-décharge est formée durant chaque demi-période. Or, le volume des micro-décharges ne représente qu'entre 1% et 10% du volume réactif total (Bogaerts et al., 2016). Ceci nous amène à l'hypothèse supplémentaire émise par Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013) qui consiste à supposer qu'une molécule traverse une seule micro-décharge chaque 100 demi-périodes. Un calcul simple donne alors 700 pour le nombre de micro-décharges qu'une molécule traverse par seconde. Notons que chaque micro-décharge est poursuivie par une phase de post-décharge d'une durée de 1,428 ms comme l'illustre la Figure III. 3.

Le réacteur modélisé est un réacteur plasma fermé parfaitement agité. L'ensemble des équations citées au début de ce chapitre restent valables. La seule différence est que dans le cas d'un réacteur fermé le débit à l'entrée comme à la sortie est nul. Le calcul sera réalisé alors tout au long du temps de séjour estimé expérimentalement à 9,56 s pour décrire le temps de passage du mélange réactif dans le réacteur DBD. En revanche et contrairement aux travaux de Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013), la simulation sera faite uniquement durant « une micro-décharge suivie par la phase post-décharge ». Le temps de calcul sur « un pulse triangulaire d'une durée totale de 30 ns suivi par une phase de post-décharge » est de l'ordre de quelques minutes.

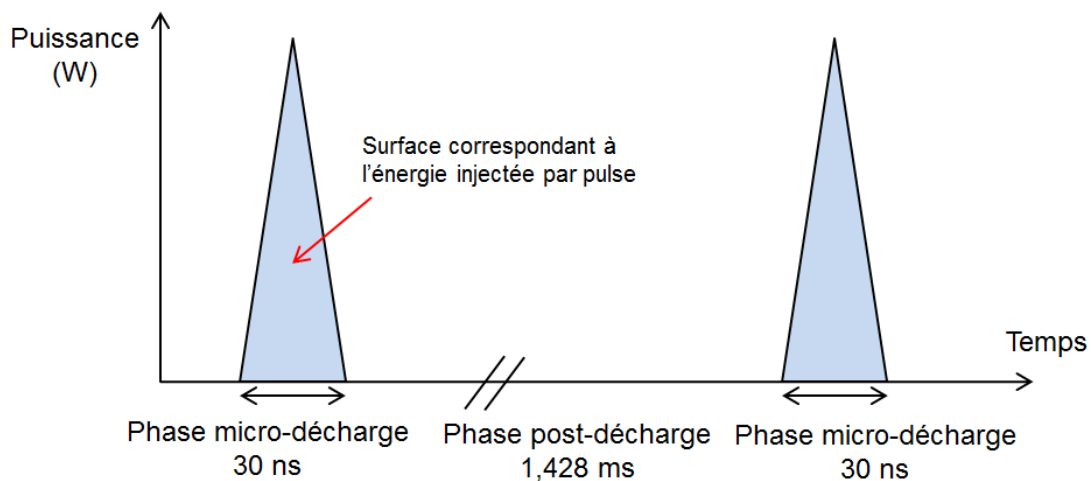


Figure III. 3: L'approche adoptée d'injection de puissance pour modéliser un plasma DBD

Ensuite, nous supposons que l'évolution des différentes fractions molaires est linéaire en fonction du temps. Les résultats obtenus durant « une micro-décharge et sa phase de post-décharge » seront extrapolés sur le nombre de micro-décharges traversées par le gaz durant le temps de séjour à l'instar de l'étude de Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011a). Ceci n'est pas tout à fait précis car le changement de la composition du mélange gazeux tout au long du temps

de séjour affecte la cinétique et les mécanismes réactionnels. En revanche, Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013) ont montré que l'évolution des taux de conversion de CH₄ et de CO₂ en fonction du temps est quasiment linéaire. Ceci nous laisse supposer que le changement de la composition affecte peu la cinétique du RSM, au moins dans ce modèle, à cause des taux de conversion relativement faibles.

Avant de lancer les simulations, nous avons déterminé les conditions initiales du modèle en établissant un bilan de matière et un bilan d'énergie. Par la suite, nous avons étudié le RSM en fonction de la puissance électrique injectée avec un mélange gazeux d'une composition comme suit : (CH₄, CO₂, Ar) = (33%, 33%, 33%). Nous avons défini un Coefficient d'Absorption (C.A) de l'énergie qui permet de tenir compte de la partie de l'énergie perdue par rayonnement et par effet de Joule. Afin de le déterminer, nous avons réalisé plusieurs simulations avec plusieurs valeurs de ce coefficient et nous avons choisi le coefficient qui permet d'avoir les résultats les plus proches aux résultats expérimentaux. Ce coefficient a été gardé constant pour le reste des simulations.

Par la suite, nous avons comparé les résultats obtenus avec ce C.A avec les résultats expérimentaux afin de valider le modèle. Une fois le modèle validé, nous discuterons à l'échelle « d'un pulse suivi d'une phase post-décharge » les mécanismes réactionnels qui gouvernent le RSM (Chapitre VI). Ensuite, nous avons mené une étude paramétrique de l'influence des différents paramètres de la décharge à l'instar de la partie expérimentale. Les résultats de ces simulations ont été confrontés aux résultats expérimentaux afin d'interpréter ces derniers.

III.5.3. Les conditions initiales du modèle

Afin de faciliter la résolution des équations citées ci-dessus, il est important de bien prédéfinir les conditions initiales notamment la température et la densité électronique. Nous avons estimé ces deux derniers paramètres par Bolsig+ et l'équation de la densité du courant (*cf.* Equation V. 02, page 206), mais également en établissant un bilan de matière et un bilan d'énergie.

Le bilan de matière a été établi uniquement pour les électrons comme le montre l'équation suivante:

$$\frac{-dn_e}{dt} = \sum_{r=1}^R k_r n_i n_e \quad (\text{Equation III. 16})$$

Dans ce calcul, nous considérons uniquement les 9 réactions, les plus rapides, responsables de la consommation ou la production des électrons. Ces réactions sont citées dans le Tableau III. 2.

Nous supposons que le régime permanent est atteint et que à l'instant t_0 : $n_{CH_4} = n_{CO_2} = n_0$. Par conséquent, l'équation (III. 16) s'écrira comme suivant:

$$\sum_{r=1}^9 k_r(T_e) = 0 \quad (\text{Equation III. 17})$$

Par résolution graphique, nous constatons qu'en régime permanent, la température électronique est de l'ordre de 22000 K, *i.e.* 1,9 eV ce qui est cohérent avec la littérature (De Bie et al., 2015) et les résultats obtenus par Bolsig+ dans la section V.4.2.

L'équation de l'énergie électronique (III. 04) peut être écrite sous une forme plus simple

$$\frac{d(\frac{3}{2}n_e e T_e)}{dt} = P_{abs} - P_{loss} \quad (\text{Equation III. 18})$$

Tableau III. 2: Liste des réactions prises en considération pour l'estimation de T_e et D_e

Numéro de la réaction (r)	réaction	A (cm ³ . mol ⁻¹ . K ⁻¹ .sec ⁻¹)	n	E (cal. mol ⁻¹)	Energie de seuil (eV)
1	e+CH ₄ => CH ₃ ⁺ +H+e+e	2,67E+16	0	5,14E+05	14,3
2	e+CH ₄ => CH ₂ ⁺ +H ₂ +e+e	6,30E+15	0	6,14E+05	15,1
3	e+CH ₄ => CH ₄ ⁺ +e+e	3,92E+16	0	5,38E+05	13,0
4	e+CH ₄ => CH ₃ +H+e	2,72E+16	0	4,5 E+05	8,8
5	e+CH ₄ => CH ₂ +H ₂ +e	4,94E+15	0	4,26 E+05	9,4
6	e+CH ₄ => CH +H ₂ +H+e	2,06E+15	0	5,26 E+05	12,5
7	e+CO ₂ => CO ₂ ⁺ +e+e	5,52E+16	0	6,47E+05	13,7
8	e+CO ₂ => O ⁻ +CO	6,31E+18	-1,2	2,05E+05	-
9	e+CO ₂ => O+CO+e	6,14E+13	0,317	3,42 E+05	12,1

Où P_{abs} et P_{loss} sont les densités de puissance absorbée et dissipée par les électrons respectivement (Baba, 2013). Nous pouvons négliger la partie de l'énergie perdue par les électrons contre les parois car la pression de notre plasma (1 atm) est importante (l'énergie des électrons est transmise aux molécules du gaz). Ainsi, le seul mode de dissipation de l'énergie des électrons est les collisions élastiques et inélastiques dans le volume du plasma. Dans ce calcul également, nous ne considérons que les 9 réactions citées dans le Tableau III. 2. Le terme de la puissance dissipée s'écrira alors comme suit :

$$P_{loss} = \sum_{r=1}^R K_r E_r n_i n_e \quad (\text{Equation III. 19})$$

Où E_r est l'énergie d'ionisation ou de dissociation ; k_r est la constante de vitesse de la réaction (r) estimé à 22000 K et $n_i = n_0$.

En revanche, la puissance absorbée par les électrons dépend de la configuration du système. Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013) ont fait varier le pourcentage d'absorption de la puissance par le plasma afin d'ajuster les résultats de leurs modèle 0D, dans le but de se rapprocher des résultats expérimentaux. Ils ont rapporté que 50% de la puissance injectée correspond à la puissance absorbée. Dans notre calcul, nous utilisons cette valeur afin de donner une estimation de la température et la densité électronique afin de faciliter la convergence du modèle Chemkin.

En régime permanent, nous pouvons écrire alors l'égalité entre la puissance absorbée et la puissance dissipée. Le calcul donne $3,04E+11 \text{ cm}^{-3}$ comme résultat de densité électronique. On remarque que la densité électronique présente deux ordres de grandeur de moins que le calcul basé sur la loi de la densité du courant réalisé au paragraphe V.4.2. Nous rappelons que la loi de la densité du courant donne la densité électronique dans la micro-décharge, alors que le calcul basé sur le bilan de matière donne la densité électronique dans le volume de plasma. Or le volume des micro-décharges représente entre 1% et 10% du volume total du gaz dans le cas d'une DBD (Bogaerts et al., 2016), ce qui pourrait expliquer les deux ordres de grandeurs de différence entre les deux résultats des deux calculs.

Ce dernier calcul de la densité et la température électronique montre une particularité de la physique des plasmas. En effet, pour estimer la température électronique, il faut établir le bilan de matière alors que pour estimer la densité électronique, il faut plutôt établir le bilan d'énergie ce qui va dans le sens inverse de Génie des Procédés conventionnels.

Nous avons réalisé une étude paramétrique sur la valeur initiale de la densité électronique mais nous ne présentons pas les résultats de cette étude ici. La valeur de la densité électronique initiale qui permet d'avoir un bon accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux est celle déterminée par la loi de la densité du courant, *i.e.* $1E+13 \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur présente la densité électronique dans la micro-décharge et correspond à une fraction molaire de l'ordre de 10^{-6} ce qui en cohérence avec ce qu'on trouve dans la littérature (Fridman et al., 2005) et (Kogelschatz, 2003).

III.6. Validation du modèle cinétique

Comme évoqué précédemment, nous avons réalisé une étude paramétrique sur le coefficient d'absorption (C.A) afin de tenir compte des pertes d'énergie par rayonnement et par effet de Joule. La Figure III. 4 présente une comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation, en fonction de la puissance et pour trois valeurs différentes du C.A, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%). Nous constatons qu'un C.A égal à 30% permet d'avoir des taux de conversion en excellent accord avec les résultats expérimentaux aussi bien pour le CH₄ que pour le CO₂. Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013), quant à eux, ont démontré qu'un C.A égal à 50% permet d'avoir un bon accord avec leurs résultats expérimentaux. La différence entre ces deux valeurs de C.A est liée aux différences entre notre schéma cinétique et la leur, notamment au niveau des réactions d'excitations. En effet, notre schéma cinétique ne prend pas ces réactions en considération. Il est alors attendu que notre valeur de C.A soit plus faible que la leur.

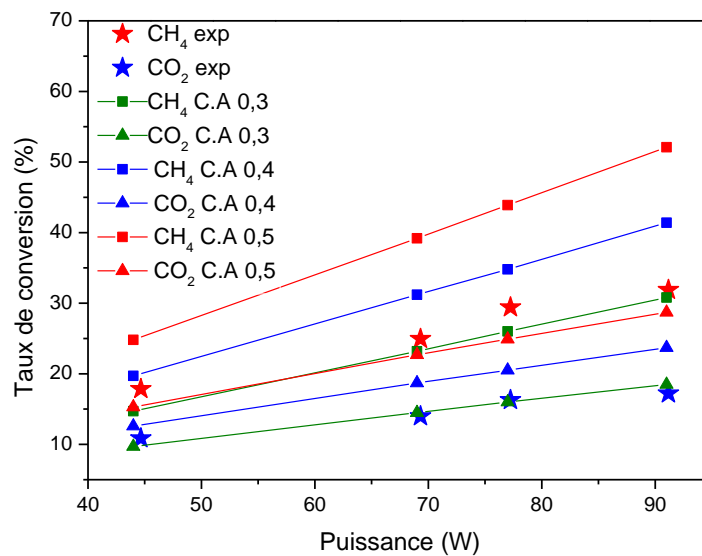


Figure III. 4: Comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation en fonction de la puissance et le coefficient d'absorption pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%)

Ce C.A peut être interprété comme le pourcentage de l'énergie transférée aux électrons. Ce paramètre pourrait être aussi assimilé à l'efficacité énergétique calculée expérimentalement en se basant sur l'enthalpie de la réaction du RSM (*cf.* § IV. 3. 4). Nos résultats expérimentaux ont montré que l'efficacité énergétique du RSM varie entre 3% et 10%. Ces valeurs sont inférieures

à 30% qui est la valeur de C.A imposée dans ce modèle. Cet écart peut être expliqué par les phénomènes qui pourraient diminuer la conversion du biogaz et qui ne sont pas pris en considération dans notre modèle comme : la régénération des deux réactifs par recombinaisons sur les parois. L'utilisation de certaines constantes de vitesse surestimées comme celui de la dissociation de CO₂, comme Berthelot et Bogaerts (Berthelot and Bogaerts, 2017) l'ont rapporté, peut également expliquer la valeur de C.A assez élevée par rapport à la valeur de l'efficacité énergétique obtenue expérimentalement.

Le fait de ne pas prendre en considération ces phénomènes pourrait expliquer la valeur du C.A supérieure à celle de l'efficacité énergétique obtenue expérimentalement. Toutefois, d'autres phénomènes pouvant augmenter la conversion de biogaz ne sont également pas pris en considération, à titre d'exemple :

- ✓ la présence des électrons énergétique dans la tête des streamers,
- ✓ les points chauds riches en électrons,
- ✓ les mécanismes de dissociation par états vibrationnels etc..

Malgré les différentes hypothèses simplificatrices, nous observons une convergence entre les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux. Cette convergence est moins bonne dans le cas des sélectivités. En effet, la Figure III. 5 présente une comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par la simulation, en fonction de la puissance et du coefficient d'absorption, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%). La sélectivité calculée en C₂H₆ est pratiquement le double de la valeur expérimentale. Alors que la sélectivité calculée en CO représente la moitié de la valeur expérimentale. La sélectivité calculée du H₂ est également inférieure aux valeurs expérimentales. La sélectivité calculée en C₂H₄ est de même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.

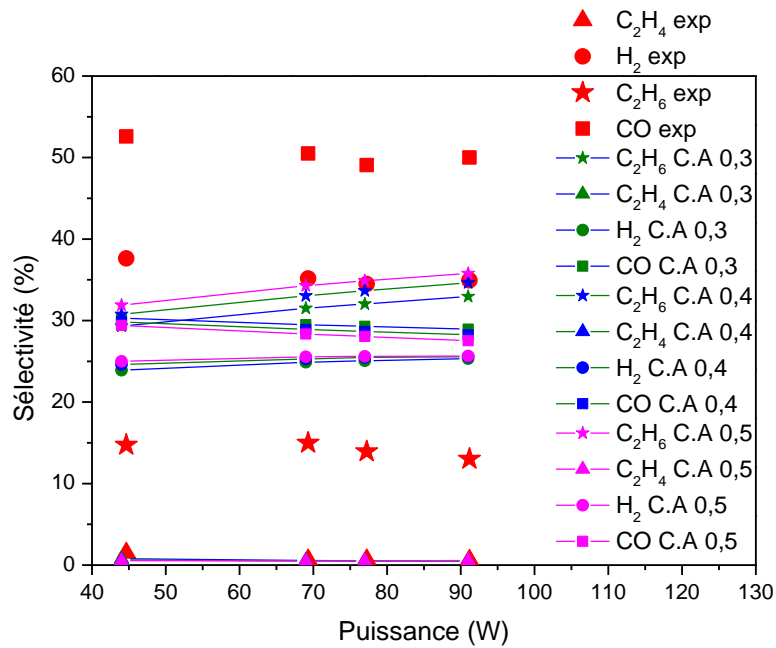


Figure III. 5: Comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par simulation en fonction de la puissance et du coefficient d'absorption pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%)

Dans la littérature, il existe des auteurs qui modifient les coefficients cinétiques pour se rapprocher des valeurs expérimentales, une chose que n'avons pas fait car ceci ne représente aucun intérêt pour notre étude. L'objectif de cette étude était de partir du schéma cinétique de Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013) et Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011a) pour les enrichir en rajoutant davantage de réactions. Plus le schéma est riche, plus on se rapproche de la réalité. La différence entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux peut être liée soit au schéma cinétique soit aux limitations du modèle discutées précédemment. En effet, nous observons que la sélectivité calculée par le modèle en C₂H₆ est surestimée, alors que les sélectivités en CO et en H₂ sont sous-estimées. Il est possible alors d'améliorer davantage les résultats du modèle en ajoutant des réactions qui permettent de dissocier le C₂H₆ en espèces intermédiaires ou en CO et en H₂.

Les sélectivités en produits gazeux calculées dépendent peu de la puissance et du C.A et présentent approximativement la même allure et le même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. La comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux (Figure III. 4 et Figure III. 5) nous a permis alors de valider le modèle développé.

D'autres paramètres ont été également étudiés à l'aide de ce modèle. Les résultats obtenus ont été confrontés aux résultats expérimentaux comme le montre la Figure III. 6 et la Figure III. 7

qui décrivent l'effet du pourcentage en argon. La Figure III. 8 et la Figure III. 9, quant à elles, décrivent l'effet du rapport CH_4/CO_2 .

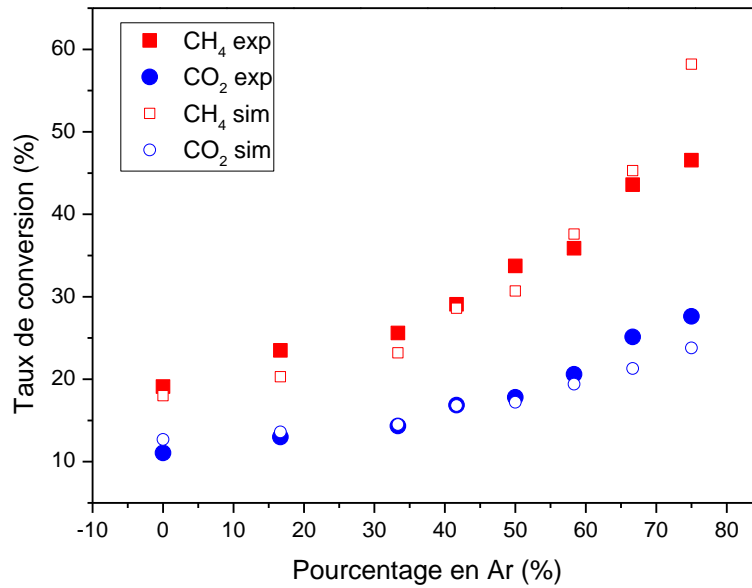


Figure III. 6: Comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du pourcentage en Ar pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 73 W et C.A=0,3

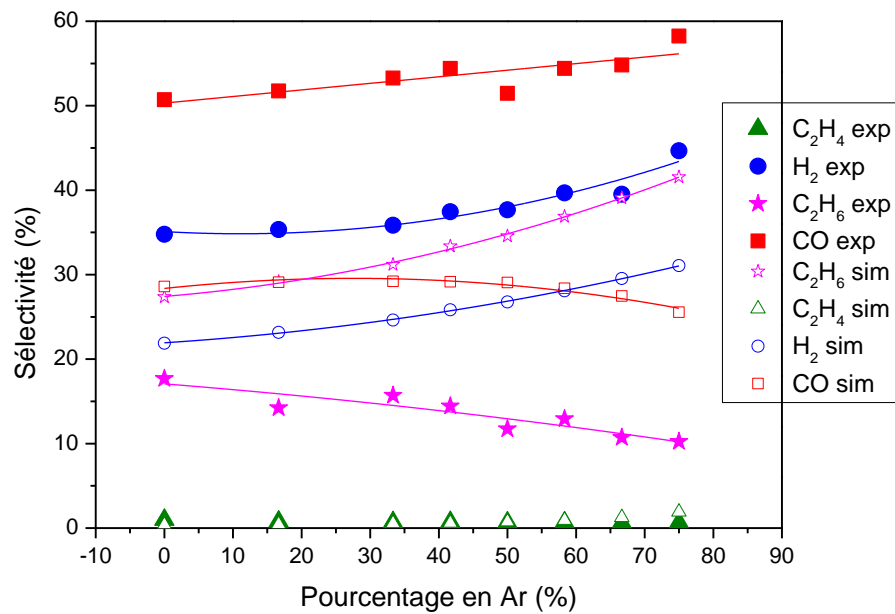


Figure III. 7: Comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du pourcentage en Ar pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 73 W et C.A=0,3

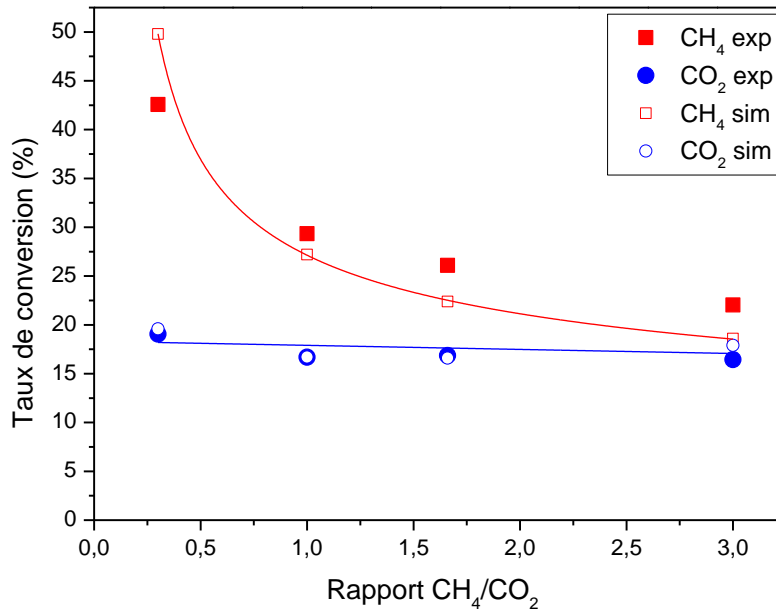


Figure III. 8: Comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du rapport CH₄/CO₂ pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 80 W et C.A=0,3

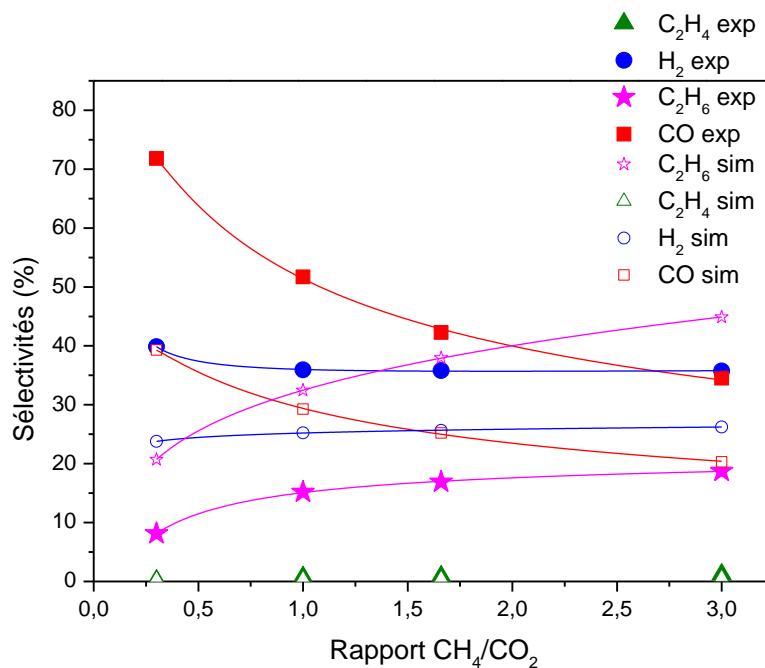


Figure III. 9: Comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du rapport CH₄/CO₂ pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 80 W et C.A=0,3

Les constats que nous avons fait au niveau des Figure III. 4 et Figure III. 5 restent valables ici. Les taux de conversion calculés par le modèle concordent avec les résultats expérimentaux.

Tandis que les sélectivités présentent la même allure et le même ordre de grandeur. Cet accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux pour différents paramètres étudiés est tout à fait encourageant et permet de valider le modèle même si ce dernier présente quelques imperfections.

Dans le chapitre VI, nous utiliserons le modèle pour discuter les mécanismes à l'échelle de nanoseconde et pour interpréter les résultats obtenus expérimentalement dans le chapitre V.

III.7. Références

- ADAMOVIĆ, I., BAALRUD, S. D., BOGAERTS, A., BRUGGEMAN, P. J., CAPPELLI, M., COLOMBO, V., CZARNETZKI, U., EBERT, U., EDEN, J. G., FAVIA, P., GRAVES, D. B., HAMAGUCHI, S., HIEFTJE, G., HORI, M., KAGANOVICH, I. D., KORTSHAGEN, U., KUSHNER, M. J., MASON, N. J., MAZOUFFRE, S., THAGARD, S. M., METELMANN, H. R., MIZUNO, A., MOREAU, E., MURPHY, A. B., NIEMIRA, B. A., OEHRLEIN, G. S., PETROVIC, Z. L., PITCHFORD, L. C., PU, Y. K., RAUF, S., SAKAI, O., SAMUKAWA, S., STARIKOVSKAIA, S., TENNYSON, J., TERASHIMA, K., TURNER, M. M., VAN DE SANDEN, M. C. M. & VARDELLE, A. 2017. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 323001.
- AHMED, A. E. M. 2011. *Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion d'alcane lourds, de kérosènes reformulés et de carburants-modèles – Formation de polluants*. doctorat, l'université d'Orléans.
- ANICICH, V. G. 2003. An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics.
- ANSYS 2016. ANSYS Chemkin-Pro Theory Manual 17.2. In: ANSYS (ed.). ANSYS.
- BABA, K. 2013. *Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc -Application aux cellules photovoltaïques-*. Paris XIII.
- BAULCH, D. L., COBOS, C. J., COX, R. A., FRANK, P., HAYMAN, G., JUST, T., KERR, J. A., MURRELLS, T., PILLING, M. J., TROE, J., WALKER, R. W. & WARNATZ, J. 1994. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, 847-848.
- BERTHELOT, A. & BOGAERTS, A. 2017. Modeling of CO₂ plasma: effect of uncertainties in the plasma chemistry. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 115002.
- BOGAERTS, A., WANG, W., BERTHELOT, A. & GUERRA, V. 2016. Modeling plasma-based CO₂ conversion : crucial role of the dissociation cross section. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 055016.
- BUTTERWORTH, T. & ALLEN, R. W. K. 2017. Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 065008.
- DE BIE, C., MARTENS, T., VAN DIJK, J., PAULUSSEN, S., VERHEYDE, B., CORTHALS, S. & BOGAERTS, A. 2011a. Dielectric barrier discharges used for the conversion of greenhouse gases: modeling the plasma chemistry by fluid simulations. *Plasma Sources Science and Technology*, 20, 024008.
- DE BIE, C., VAN DIJK, J. & BOGAERTS, A. 2015. The dominant pathways for the conversion of methane into oxygenates and syngas in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 22331-22350.
- DE BIE, C., VERHEYDE, B., MARTENS, T., VAN DIJK, J., PAULUSSEN, S. & BOGAERTS, A. 2011b. Fluid Modeling of the Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 1033-1058.

- FRIDMAN, A., CHIROKOV, A. & GUTSOL, A. 2005. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, R1-R24.
- G P SMITH, G.-M. <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>.
- GASNOT, L. 2000. FLAMMES PLATES LAMINAIRES ET PREMELANGEES: CODES DE CALCUL CHEMKIN II/PREMIX. SEPTIEME ECOLE DE COMBUSTION.
- GOUJARD, V., NOZAKI, T., YUZAWA, S., AĞIRAL, A. & OKAZAKI, K. 2011. Plasma-assisted partial oxidation of methane at low temperatures: numerical analysis of gas-phase chemical mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 274011.
- ITIKAWA, Y. 2002. Cross Sections for Electron Collisions With Carbon Dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 749-767.
- JANAF 1971. Thermochemical tables. *National Standard Reference Data Service*.
- JANECO, A., PINHÃO, N. R. & GUERRA, V. 2014. Electron Kinetics in He/CH₄/CO₂ Mixtures Used for Methane Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 109-120.
- JANEV, R. K. & REITER, D. 2002. Collision processes of CH_y and CH_y⁺ hydrocarbons with plasma electrons and protons. *Physics of Plasmas*, 9, 4071-4081.
- KEE, R. J., RUPLEY, F. M., MEEKS, E. & MILLER, J. A. 1996. CHEMKIN-III: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. *Sandia national laboratories report SAND96-8216*.
- KOGELSCHATZ, U. 2003. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23, 1-46.
- KRAUS, M., EGLI, W., HAFFNER, K., ELIASSON, B., KOGELSCHATZ, U. & WOKAUN, A. 2002. Investigation of mechanistic aspects of the catalytic CO₂ reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 668-675.
- LUCHE, J., AUBRY, O., KHACEF, A. & CORMIER, J.-M. 2009. Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 149, 35-41.
- MEEKS, E. & HO, P. 2000. Modeling plasma chemistry for microelectronics manufacturing. *Thin Solid Films*, 365, 334-347.
- MENDEZ, I., TANARRO, I. & HERRERO, V. J. 2010. On the ionic chemistry in DC cold plasmas of H₂ with Ar. *Phys Chem Chem Phys*, 12, 4239-45.
- MORGAN 2017. www.lxcat.net.
- NAIR, S. A., NOZAKI, T. & OKAZAKI, K. 2007. Methane oxidative conversion pathways in a dielectric barrier discharge reactor—Investigation of gas phase mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 132, 85-95.
- NIST <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- PHELPS 2017. www.lxcat.net.
- QUANTEMOLDB <https://www.quantemoldb.com/>.
- RAX, J.-M. 2005. *Physique des plasmas: cours et applications*, Dunod.
- REDOLFI, M. 2007. *Etude de l' Oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non- thermiques à pression atmosphérique: application à la problématique du démarrage à froid*. Paris XIII.
- REITER, D. 2016. The data file METHANE: Additional Atomic and Molecular Data for EIRENE.
- SNOECKX, R., AERTS, R., TU, X. & BOGAERTS, A. 2013. Plasma-Based Dry Reforming: A Computational Study Ranging from the Nanoseconds to Seconds Time Scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 4957-4970.
- TRINITY 2017. www.lxcat.net.
- TSANG, W. & HAMPSON, R. 1986. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15, 1087-1279.

- WANG, W., KIM, H.-H., VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017. Streamer propagation in a packed bed plasma reactor for plasma catalysis applications. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2467-2479.
- YANG, Y. 2003. Direct non-oxidative methane conversion by non-thermal plasma: modeling study. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23, 327-346.
- ZHENG, H. & LIU, Q. 2014. Kinetic Study of Nonequilibrium Plasma-Assisted Methane Steam Reforming. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014, 1-10.

Chapitre IV. Matériels et méthodes

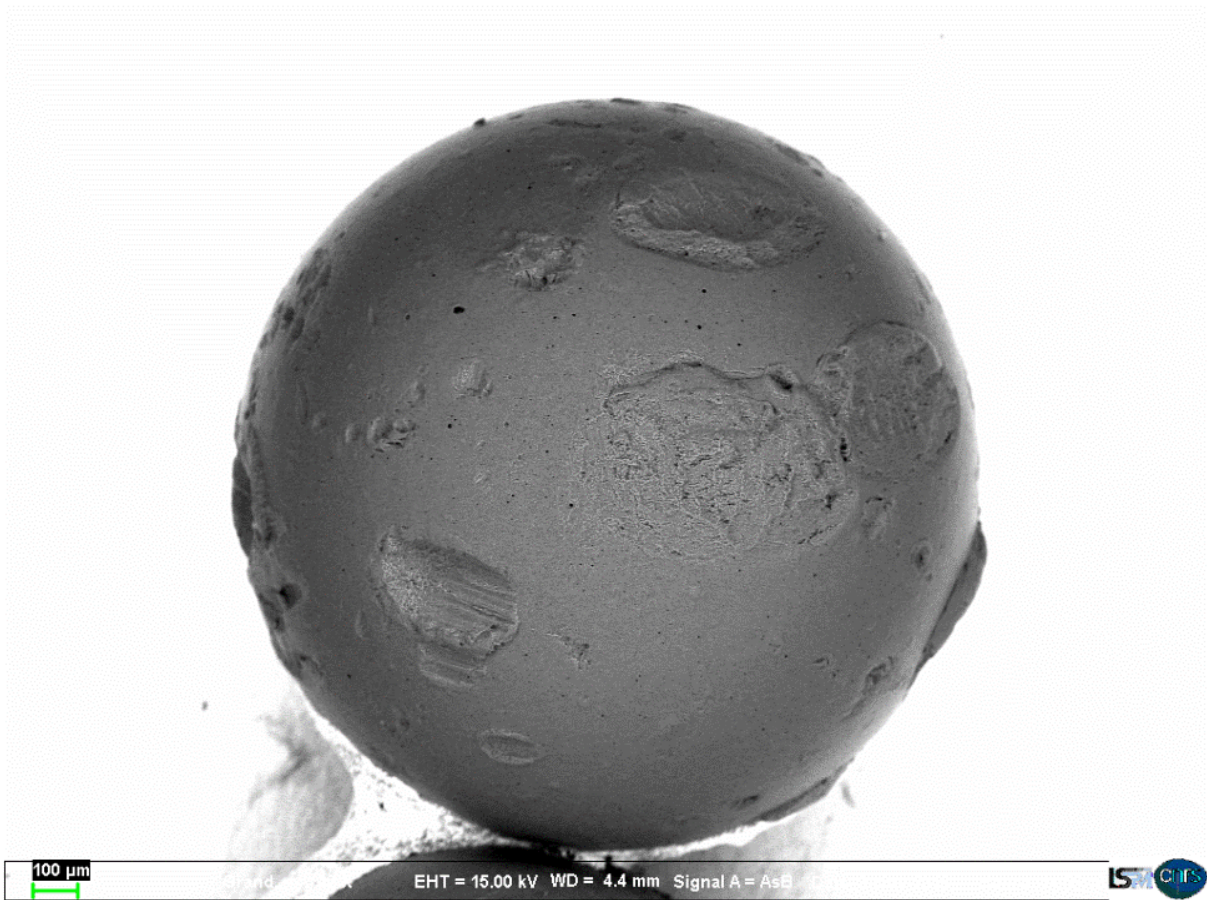


Image MEB d'une bille d'alumine

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents moyens que nous avons mis en place afin d'étudier le Reformage à Sec du Méthane (RSM) dans un réacteur de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive (SDBD). Dans la première partie, nous présentons le réacteur expérimental mis en œuvre pour réaliser les réactions de RSM et les installations périphériques d'alimentation et de préparation du mélange réactif. Nous présenterons ensuite les moyens utiliser pour effectuer la caractérisation chimique qui a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques d'analyse notamment : un chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC-MS), un chromatographe en phase gazeuse avec un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) et un micro-chromatographe en phase gazeuse avec un Détecteur à Conductivité Thermique (TCD). Nous avons également mis en place deux méthodes de mesure de la puissance injectée dans le plasma ce qui nous a permis d'établir le bilan d'énergie. Ces deux méthodes seront ensuite décrites et comparées.

La dernière partie de ce chapitre, porte sur les différentes voies d'élaboration des catalyseurs utilisées et développées notamment la méthode Fluidized Spray Plasma « FSP » ainsi que le principe de fonctionnement des techniques de caractérisation des solides. Les résultats de caractérisation des différents catalyseurs élaborés seront présentés et commentés. Le choix de chaque catalyseur sera également justifié.

IV.2. Dispositif expérimental RSM

IV.2.1. Présentation générale de l'installation RSM

Le dispositif expérimental mis en place pour l'étude du RSM par voie de plasma est représenté sur la Figure IV. 1. Le réacteur utilisé est un réacteur SDBD de géométrie plane conçu au sein de l'équipe. La description détaillée du réacteur SDBD sera présentée au paragraphe IV.2.2.

Nous avons utilisé trois débitmètres massiques thermiques «Bronkhorst » (Bronkhorst) afin de contrôler la quantité et la composition du flux réactif injecté dans le réacteur (un débitmètre pour chaque gaz). Le mélange gazeux injecté est ainsi constitué de trois gaz notamment : le dioxyde de carbone, le méthane et un gaz plasmagène qui est l'argon.

Afin d'étudier l'influence de la vapeur d'eau sur le RSM comme nous le détaillerons dans le chapitre V, nous avons ajouté au premier dispositif un système d'injection de la vapeur d'eau. Ce système est constitué par une pompe à seringue d'eau (RAZEL R99-E Syringe Pump) qui injecte avec un débit contrôlable de l'eau liquide dans un tube en acier inoxydable de faible diamètre (1/16 in) qui passe par une résistante chauffante d'une puissance de 60 W. Le système de préchauffage est contrôlé par un régulateur de température PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé), conçu au sein de l'équipe, afin d'assurer la vaporisation de l'eau. Le mélange gazeux est injecté en amont du système de préchauffage pour entrainer la vapeur d'eau dans le réacteur. Dans ce cas, la température du mélange gazeux à l'entrée du réacteur est 101°C. Notons que ce système d'injection est utilisé uniquement pour l'étude de l'influence de la vapeur d'eau.

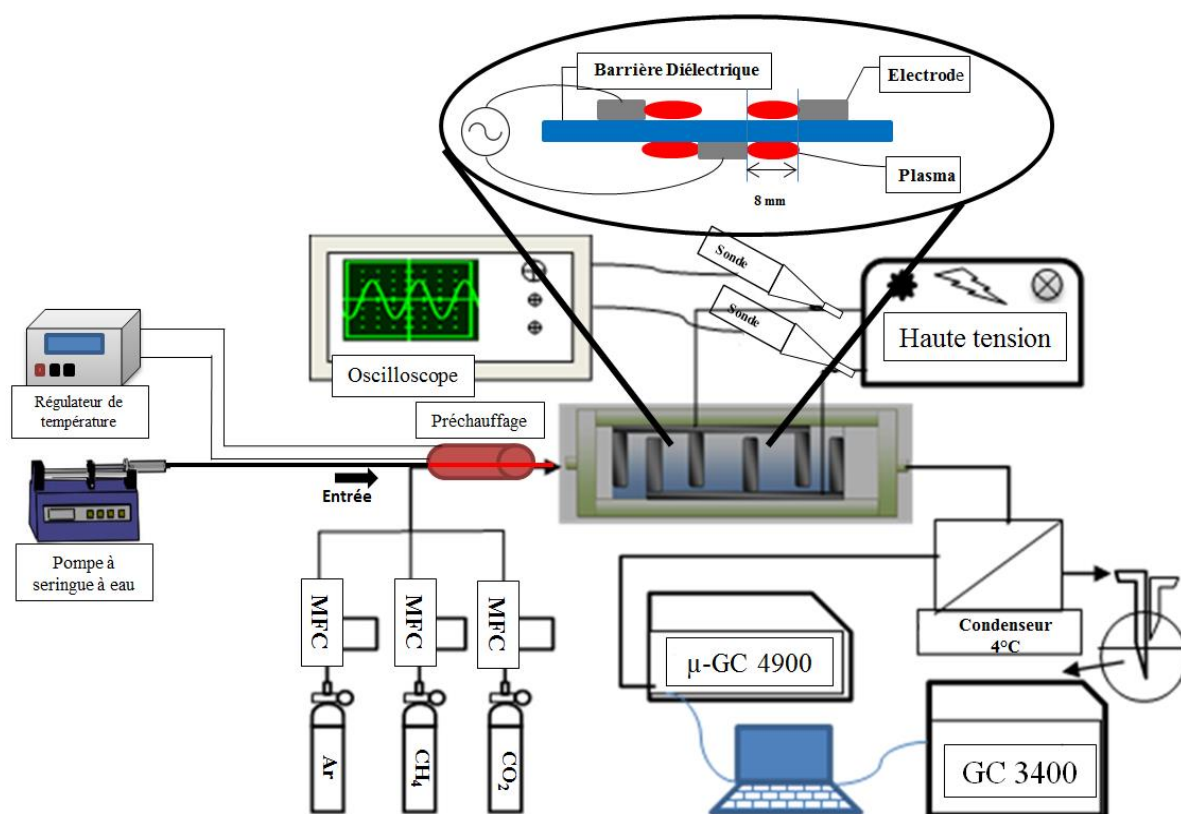


Figure IV. 1 : Schéma général du dispositif expérimental

L'alimentation électrique est assurée par un générateur de courant alternatif « SG2-CALVATRAN » de fréquence (35 kHz) et de tension pouvant atteindre 18 kV crête à crête. La puissance injectée dans le plasma est fixée par la valeur crête à crête de la tension de sortie du générateur. En effet, afin d'obtenir des puissances entre 30 W et 120 W, la tension du générateur doit-être comprise entre 12 kV et 19 kV crête à crête. La mesure de la tension est effectuée par deux sondes résistives identiques (PMK-14 kV AC: PHVA-352, 100 MHz avec un gain

1000 :1). La mesure de l'intensité du courant est effectuée par une sonde de courant Rogowski (PEARSON CURRENT MONITOR MODEL 2100, 20 MHz). Ces sondes sont reliées à un oscilloscope (LeCROY 3034 de bande passante de 350 MHz et dont le taux d'échantillonnage est égal à 4 GS/s) qui permet de visualiser en temps réel ces derniers signaux électriques et de les enregistrer. Les mesures de la tension et du courant permettent de mesurer la puissance avec deux méthodes : la méthode de Lissajous (Manley, 1943) et la méthode de tension-courant ce qui nous a permis d'établir le bilan d'énergie.

Les produits obtenus lors de la transformation dans le réacteur sont séparés en deux parties à l'aide d'une mini colonne d'absorption réfrigérée présentée sur la Figure IV. 2. Cette colonne contient 5 ml de solution étalon (butane-1,4-diol dilué dans l'eau) et des billes de verre d'un diamètre de 2 mm comme garnissage. Elle est placée dans un bain thermostaté refroidi à une température de 4°C. Les billes servent à favoriser les échanges de matière gaz-liquide et améliorer le piégeage des produits liquides par absorption et condensation. A titre indicatif, les tests réalisés ont montré que le taux de récupération des produits liquides est de l'ordre de 90%, car même à 4°C la pression de vapeur saturante de nos produits liquides reste suffisamment élevée de sorte que 10% des produits liquides passe à travers ce piège et ne sera pas pris en considération dans le bilan de matière. A la sortie de SDBD, nous distinguons alors deux types de produits :

- ✓ Des produits gazeux : gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), C_2H_6 , C_2H_4 et les restes des réactifs qui n'ont pas réagi (CH_4 et CO_2).
- ✓ Des produits liquides : des alcools, des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones.

Le bilan de matière sur les produits liquides et gazeux est établi selon les méthodes chromatographiques : un chromatographe phase gazeuse VARIAN 3400 et un chromatographe phase gazeuse micro-GC VARIAN CP4900 respectivement. Des étalonnages préalables de ces chromatographes ont été effectués à l'aide de mélanges gazeux et liquides de concentrations connues afin d'analyser quantitativement les produits de RSM. Les protocoles de ces étalonnages seront détaillés dans le paragraphe IV.2.3.

Ce dispositif expérimental permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres, plus particulièrement l'influence :

- ✓ des géométries de réacteur plasma,

- ✓ de l'argon,
- ✓ de la vapeur d'eau,
- ✓ de la puissance,
- ✓ de la composition du flux réactif et en particulier le rapport CH_4/CO_2 ,
- ✓ des particules solides qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur hétérogène.

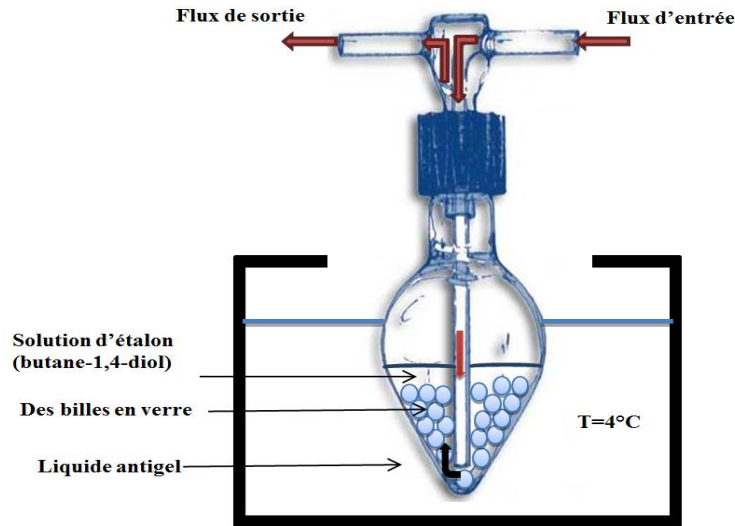


Figure IV. 2 : Dispositif de séparation des produits en deux phases : gazeuse et liquide

IV.2.2. Le réacteur de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive SDBD

Le reformage est réalisé dans un réacteur en céramique de géométrie plane, il est formé de deux électrodes en aluminium sous forme d'un 'E', d'une longueur de 80 mm et d'une épaisseur de 3 mm contenant trois branches de 10 mm de largeur et de 50 mm de longueur. Des rainures ont été faites sur ces branches pour créer des passages pour le gaz. Ces deux électrodes sont séparées par une plaque en quartz d'épaisseur de 3 mm, d'une largeur de 60 mm et d'une longueur de 150 mm qui fait figure de diélectrique (Figure IV. 3). En fonctionnement, le plasma s'étend sur la surface de la plaque. L'une des électrodes est reliée à la masse et l'autre à la haute tension. Deux plaques de verre recouvrent le haut et le bas de cet ensemble et deux boîtiers en céramique assurent l'isolation électrique des côtés adjacents. De plus, deux plaques en PTFE équipées de raccords Swagelok en acier inoxydable forment l'entrée et la sortie du réacteur.

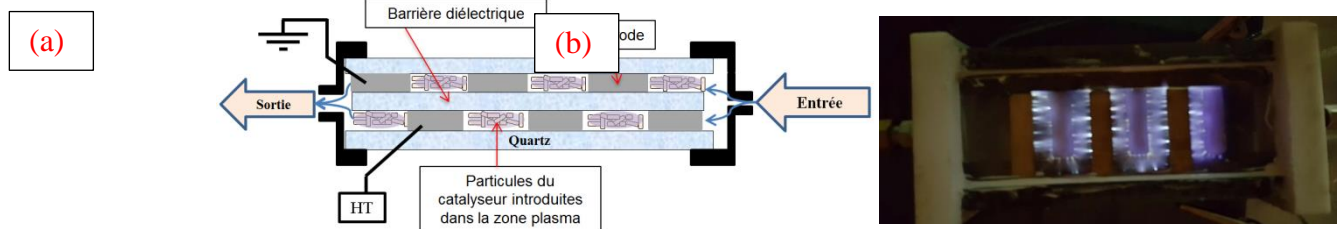


Figure IV. 3: Réacteur de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive SDBD, vue latérale du réacteur SDBD avec des particules de catalyseur (a), Vue d'en haut du réacteur SDBD sans particules de catalyseur (b)

Comme évoqué au paragraphe II.2.3., dans le cas de SDBD, les deux électrodes sont appliquées directement des deux côtés de la plaque diélectrique (Figure IV. 3). Dans ce cas, le transfert de charges se fait dans des canaux distincts (micro-décharges) qui apparaissent sur la surface diélectrique dans l'espace adjacent à la surface du diélectrique et parallèle à la direction de l'écoulement du gaz. La géométrie surfacique double-face de SDBD a montré par le passé des meilleures performances que celles de la géométrie cylindrique dans l'étude de l'élimination de l'acétylène et la production d'ozone (Allegraud, 2008). Les auteurs ont attribué cet effet à l'interaction des micro-décharges avec la surface du diélectrique sur toute sa longueur ce qui permet non seulement de faciliter l'initiation du plasma, mais aussi d'améliorer l'utilisation de l'oxygène atomique formé durant la phase "On" du plasma. En revanche, nous ne pouvons pas extrapoler ces performances de cette géométrie surfacique de SDBD à d'autres applications. L'influence de la géométrie sur les performances du procédé devrait être étudiée séparément au cas par cas. Comparer les résultats obtenus avec la géométrie SDBD aux résultats des DBDs cylindriques largement rapportés dans la littérature est l'un des objectifs de ce travail de thèse.

Notons qu'il est également possible de remplir la zone de décharge avec des catalyseurs solides comme c'est indiqué sur la Figure IV. 3, a.

IV.2.3. Méthodes de réalisation du bilan de matière

Afin d'établir le bilan de matière, différents chromatographes ont été utilisés pour identifier et quantifier les produits du RSM. Cependant, le principe global de fonctionnement de ces appareils est identique. Il s'agit d'une méthode de séparation fondée sur la migration différentielle des composants du mélange à analyser. L'affinité entre les molécules du mélange (phase mobile) et la couche mince déposée à l'intérieur de la colonne (phase stationnaire)

permet la séparation des composants. La température minimale à maintenir correspond à la température d'évaporation du composant le plus lourd afin d'éviter la condensation.

L'identification des produits de la phase gazeuse était relativement simple car cette phase a été largement traitée dans la littérature. Nous avons injecté un mélange gazeux dans le micro-chromatographe dans le but de déterminer le temps de rétention de chaque produit (*cf.* Annexe IV. 2). Cela nous a permis par la suite d'identifier les produits gazeux du RSM.

En revanche, la partie liquide n'a pas été bien étudiée dans la littérature. Il a fallu alors injecter un échantillon des produits liquides obtenus par le RSM dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GCMS) afin de lister les produits liquides formés par le RSM. Le chromatogramme obtenu est présenté dans l'annexe IV 1. Nous avons par la suite injecté ces produits dans le chromatographe phase gazeuse un par un dans le but de déterminer leurs temps de rétention afin de pouvoir identifier les composants de la partie liquide des produits du RSM. Nous avons réussi à identifier 12 produits liquides (*cf.* Annexe IV. 3).

IV.2.3.1. Chromatographe en phase Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Masse (GCMS)

Un GCMS consiste à un couplage entre un chromatographe phase gazeuse et une spectrométrie de masse permettant ainsi de séparer, d'identifier et de quantifier (un étalonnage est nécessaire pour la quantification) des produits inconnus constituant un mélange.

Le modèle utilisé est un modèle Shimadzu GCMS-QP2010 Plus couplant un chromatographe GC 2010, équipé d'une colonne Supelcowax® 10 en polyéthylène glycol, à une spectrométrie de masse QP2010-MS.

IV.2.3.2. Micro-chromatographe Varian star 4900

L'analyse des produits gazeux est assurée par le Micro-chromatographe Varian 4900 (Figure IV. 4). Cet appareil est constitué par deux modules analytiques compacts (MGC BackflushF MOD 10m Molecular Sieve 5A HI, FieldR et MGC MOD 10m PPQ HI, FieldR). Chaque module est constitué par un injecteur automatique, d'une colonne capillaire et d'un détecteur TCD (détecteur à conductivité thermique). Les produits suivants sont analysés au niveau du premier module (colonne tamis moléculaire) : H₂, O₂, N₂, CO, tandis que les produits suivants sont analysés au niveau du deuxième module (colonne Porapac) : CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆. L'argon a été utilisé comme gaz vecteur.

Le micro-GC est une technologie récente caractérisée par une bonne rapidité d'analyse (dans notre cas 2 minutes), et une bonne linéarité du signal du détecteur en fonction de la concentration. Cet appareil est doté d'une technique de pointe de commande électronique qui permet le contrôle de gaz, de la température et aussi de la pression. Le signal reçu par le chromatographe est traité par le logiciel « Galaxie Chromatography Data System » ce qui permet de suivre l'évolution des concentrations des espèces (citées ci-dessus) en fonction du temps.

Le détecteur TCD est un détecteur universel. Il s'agit d'un pont de Wheastone qui permet de détecter la présence de composés (dans la cellule traversée par le gaz à analyser) présentant une conductibilité thermique différente de celle du gaz vecteur (l'argon) qui traverse la cellule de référence. La différence de conductibilité thermique entre les deux cellules génère un déséquilibre entre les deux résistances chauffantes qui sera proportionnel à la quantité de gaz à analyser. La limite de détection de ce détecteur est de l'ordre de 10^{-9} g/mL (Tranchant et al., 1995).

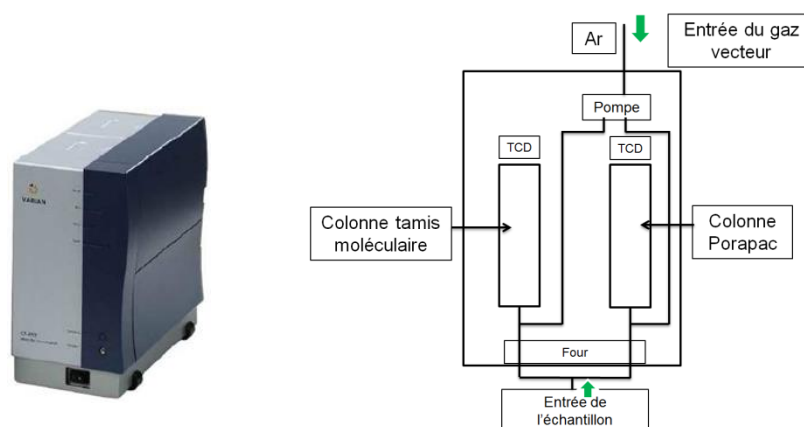


Figure IV. 4: Micro-chromatographe Varian 4900

IV.2.3.2.1. Méthode d'étalonnage externe pour mesurer les produits gazeux

Généralement dans les méthodes chromatographiques, un produit donné (i) est identifié par son temps de rétention tandis que sa concentration est estimée à partir de la surface sous le pic qui lui correspond. Le lien entre la surface au-dessous du pic et la concentration est établi par l'étalonnage.

Le μ GC est caractérisé par une bonne linéarité du signal en fonction de la concentration du soluté. Il suffit alors de tracer une courbe d'étalonnage avec un seul point (plus le point (0 ; 0) évidemment). La solution étalon utilisée doit être homogène et d'une composition proche de

celle du mélange à analyser. La formule suivante décrit le lien entre la surface et la concentration d'un produit (i) :

$$X_i = \frac{A_i}{A_{ie}} * X_{ie} \quad (\text{Equation IV. 01}) \quad (\text{Tranchant et al., 1995})$$

Avec X_i : le pourcentage molaire du composé (i) dans l'échantillon à analyser, X_{ie} : le pourcentage molaire du composé (i) dans le mélange étalon, A_i et A_{ie} sont les surfaces au-dessous des pics correspondant au produit (i) dans l'échantillon et dans le mélange étalon respectivement.

Le mélange de l'étalonnage a été fourni par Air Liquide. Il est composé de : CO₂ (29.2 mol%), CH₄ (29.2 mol%), H₂ (10.1 mol%), CO (9.8 mol%), C₂H₄ (1.1 mol%), C₂H₆ (0.98 mol%) dans l'He. Un tableau résumant la liste des produits gazeux, leurs temps de rétention ainsi que la pente de la courbe de l'étalonnage est présenté dans l'annexe IV. 2.

IV.2.3.3. Chromatographe Varian 3900

L'analyse des produits liquides est assurée par un chromatographe phase gazeuse Varian 3400CX (Figure IV. 5). Cet appareil est équipé d'un injecteur en mode avec ou sans division (split/splitless), et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur utilisé est l'argon. L'injection des composés à analyser se fait manuellement à l'aide d'une micro-seringue. Le chromatographe est relié à un intégrateur de Perkin Elmer (Figure IV. 6) pour l'impression des chromatogrammes et l'intégration des aires sous les pics.

Contrairement au détecteur TCD, le FID ne peut détecter que les composés carbonés (sauf CO, CO₂, COS, CS₂). La limite de détection est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-12}$ g/mL de carbone. Le principe de fonctionnement de ce détecteur consiste à brûler dans une flamme air/H₂ les effluents de la colonne chromatographique. Ainsi, les ions formés sont collectés par deux électrodes soumises à une tension négative et positive. Ceci génère un courant qui sera transformé en tension puis amplifié. La variation de cette tension est proportionnelle à la quantité du carbone brûlée (Tranchant et al., 1995).



Figure IV. 5: Chromatographe phase gazeuse Varian **Figure IV. 6:** Intégrateur de Perkin Elmer

Plusieurs tests ont été réalisés avant de régler la température du chromatographe comme suit : la température de l'injecteur est fixée à 235°C dans le but de vaporiser les composés avant l'entrée de la colonne. La température de la colonne capillaire est fixée à 40°C pendant 7 minutes, ensuite elle augmente jusqu'à 230°C avec une rampe de 10°C/min. La température du détecteur FID est fixée à 235°C.

Deux colonnes capillaires ont été testées :

- ✓ Une première colonne capillaire : HP-FFAP (longueur : 30 m ; diamètre : 0,53 mm ; épaisseur couche : 1,0 μm) (Agilent, 2007).
- ✓ Une deuxième colonne capillaire : DB 624 (longueur : 60 m ; diamètre : 0,32mm ; épaisseur couche : 1,8 μm) de la marque Agilent J&W GC (R.Kuhn and Vickers, 2003).

La deuxième colonne a montré de meilleures performances notamment en termes de séparation et de forme des pics (Figure IV. 7) grâce à sa longueur plus importante et à sa phase stationnaire plus appropriée pour la séparation des alcools. La Figure IV. 7 donne un exemple de chromatogramme que nous avons obtenu en injectant les produits liquides du RSM. Le chromatogramme montre que nous avons réussi à trouver la bonne combinaison des différents paramètres qui impactent le fonctionnement d'un chromatographe notamment : le mode d'injection (avec division), le programme de la température, la colonne de séparation, le gaz vecteur ainsi que la pression au niveau de l'injecteur (18 Psi). La forme étroite des pics, non saturée et symétrique nous permet de déterminer avec une précision acceptable la quantité de chaque produit.

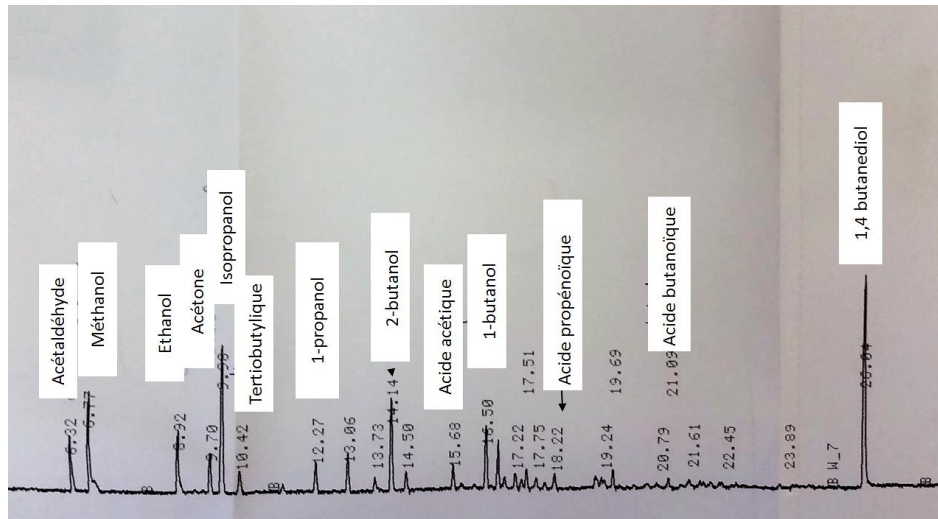


Figure IV. 7: Chromatogramme des produits liquides

IV.2.3.3.1. Méthode d'étalonnage interne pour mesurer les produits liquides

À l'instar du μ GC, un étalonnage est nécessaire pour traduire les surfaces au-dessous des pics en concentrations. La méthode d'étalonnage retenue pour le CPG est la méthode interne. Cette méthode consiste à introduire dans l'échantillon à analyser un composé connu (étalon) en quantité déterminée. L'étalon doit être miscible avec tous les produits de l'échantillon, inerte, volatile dans les conditions de l'injecteur et stable dans les conditions du CPG (température et pression). De plus, la réponse de l'étalon doit être linéaire en fonction de sa concentration dans l'échantillon. Un des produits répondant à tous ces critères est le butane-1,4-diol.

Après avoir déterminé au préalable le temps de rétention de chaque produit liquide, nous avons préparé une solution mère contenant les 12 produits liquides du RSM (fournis par Sigma Aldrich) qui, par la suite, a été diluée par la solution étalon (le butane-1,4-diol) elle-même diluée dans l'eau afin d'avoir 6 solutions d'étalonnage de composition différente. Cette démarche nous a permis de tracer des courbes d'étalonnage avec 7 points (le point (0 ; 0) inclus). Cela reflète une précision acceptable dans l'intervalle de ces concentrations étudiées.

Dans ce cas, la formule décrivant le lien entre la surface sous un pic correspondant à un produit (i) et sa concentration s'écrit comme suivant :

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{A_i}{A_e} K_{i/e} \text{ (Equation IV. 02) (Tranchant et al., 1995)}$$

Avec m_i et m_e : les masses de l'espèce (i) et de l'étalon (e) dans les différentes solutions étalons respectivement, A_i et A_e sont les surfaces correspondant à l'espèce (i) et l'étalon (e)

respectivement, $K_{i/e}$ est le coefficient de réponse de l'espèce (i) déterminé en calculant la pente de la courbe d'étalonnage. Un tableau résumant la liste des produits du RSM, leurs temps de rétention ainsi que leurs coefficients de réponse est présenté dans l'annexe IV. 3. Les courbes d'étalonnage sont présentées dans l'annexe IV. 4.

Les tests que nous avons réalisés afin de vérifier notre étalonnage ont montré que les résultats ont des incertitudes de l'ordre de 5% ce qui est acceptable dans le cas d'analyse chromatographique.

IV.2.4. Méthodes de réalisation du bilan d'énergie

Le bilan d'énergie a été établi en mesurant la puissance que nous injectons dans le plasma. Pour ce faire, nous avons mis en place deux méthodes de mesure : la méthode tension-courant et la méthode Manley (autrement connue sous le nom de Lissajous).

IV.2.4.1. Méthode tension-courant

Cette méthode consiste à calculer la puissance à l'aide des mesures de l'intensité du courant et de la tension aux bornes de la SDBD. La tension est mesurée à l'aide d'une sonde résistive tandis que la mesure du courant se fait à l'aide d'une sonde Rogowski. Les deux sondes sont reliées à un oscilloscope « LeCroy ». Les pointes sur la courbe de l'évolution de l'intensité du courant présentée sur la Figure IV. 8 correspondent aux micro-décharges d'une durée de quelques dizaines de nanosecondes. En terme de volume, ces micro-décharges ne représentent qu'entre 1%-10% du volume total du gaz ce qui illustre l'aspect non-homogène d'un plasma atmosphérique DBD (Bogaerts et al., 2016). Le reste du gaz n'est pas ionisé et sert de réservoir pour absorber l'énergie dissipée dans les micro-décharges et de collecter et de transporter les espèces de longue durée de vie créées par ces micro-décharges. La puissance moyenne est calculée en intégrant la puissance instantanée durant une période comme le montre la formule (IV. 03).

$$p_m = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} u(t) * i(t) dt \text{ (Equation IV. 03)}$$

Où $1/\tau$ correspond à la fréquence du signal alternatif (35 kHz en l'occurrence) ; $u(t)$ correspond à la tension aux bornes de SDBD en fonction du temps et $i(t)$ correspond à l'intensité du courant en fonction du temps. Cette intégrale représente l'aire sous la courbe qui décrit l'évolution temporelle de la puissance instantanée (Figure IV. 9). Le calcul de l'aire sous la courbe se fait

par des méthodes numériques à l'aide du logiciel « Origin ». Nous réalisons plusieurs acquisitions sur plusieurs périodes pour prendre la moyenne durant une expérience. Cette méthode de mesure ne permet pas d'avoir la meilleure précision car la sonde Rogowski est caractérisée par une bande passante relativement faible par rapport à celle des sondes résistives (cf. § IV.2.1). En effet, la bande passante de la bobine est égale à 20 MHz ce qui signifie qu'elle est limitée à mesurer des pics de courant d'une durée de vie de 50 ns. Alors que la durée de vie d'une micro-décharge est estimée à 16 ns dans certaines références (Bogaerts et al., 2016) et à quelques dizaines de nanosecondes dans d'autres références (Gibalov and Pietsch, 2000), (Snoeckx et al., 2013) et (Guaitella, 2006). Ceci pourrait être la cause d'une déformation du signal du courant mesuré par cette dernière sonde et donc une source d'incertitude de mesure de la puissance injectée.

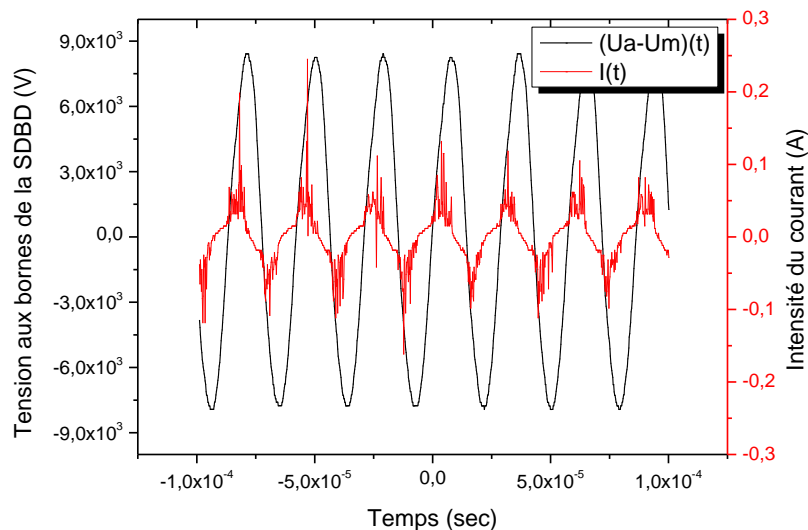


Figure IV. 8: Evolution de la tension aux bornes de la SDBD et de l'intensité du courant en fonction du temps, $Q_{\text{vtot}} = 120 \text{ ml/min}$ et $P = 91 \text{ W}$

La puissance instantanée évolue en fonction du temps d'une manière asymétrique entre les deux alternances (positive et négative) d'une période (Figure IV. 9). Il semble que la quantité de charges qui traverse la SDBD durant les alternances positives est plus importante que celle qui la traverse durant les alternances négatives et que ce phénomène est reproductible durant toutes les périodes. Ce constat est en cohérence avec les résultats obtenus dans le cadre de la thèse d'Allegraud (Allegraud, 2008). Les images prises par une caméra rapide (iCCD) ont montré que durant l'alternance positive, il existe un départ simultané de plusieurs filaments adjacents et similaires (amorçage collectif) (Allegraud, 2008). Ce comportement semble être dû au

stockage des électrons sur la surface du diélectrique durant l'alternance précédente (comme nous l'avons discuté dans le deuxième chapitre).

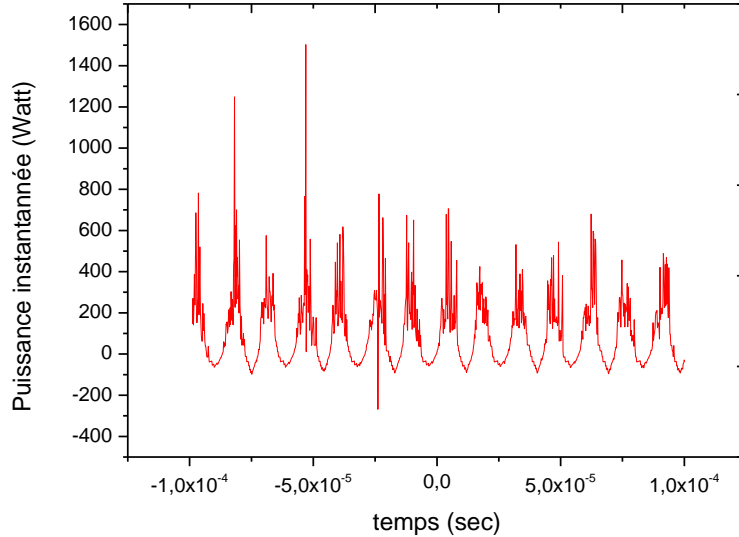


Figure IV. 9: Variation de la puissance instantanée en fonction du temps
 $Q_{\text{tot}}=120 \text{ ml/min}$ et $P=91\text{W}$

IV.2.4.2. Méthode Lissajous

Cette méthode a été décrite la première fois par Manley (Manley, 1943) et jusqu'à présent, elle est considérée comme la meilleure méthode pour mesurer la puissance dans une DBD. Cependant, elle est plus compliquée à mettre en place par rapport à la première méthode. Cette méthode consiste à mesurer la tension aux bornes de la SDBD ainsi qu'aux bornes d'un condensateur de mesure, dans notre cas d'une capacité égale à 2,839 nF, inséré entre la SDBD et la masse (Figure IV. 10). Le réacteur SDBD peut être modélisé par deux condensateurs en série : la capacité du gaz, notée C_g et celle du diélectrique, notée C_{die} . Les deux signaux de tension sont enregistrés sur l'oscilloscope et sont utilisés par la suite pour tracer la courbe de Lissajous. Cette dernière courbe représente la quantité de charges transférées dans le réacteur ($Q_m=C_m U_m$) en fonction de la tension AC appliquée aux bornes du réacteur ($U_{\text{DBD}}=U_a-U_m$).

Lorsque la tension appliquée aux bornes du réacteur est en dessous de la tension de claquage, le plasma est éteint, la figure de Lissajous est alors une droite. En revanche, lorsque la tension appliquée dépasse la tension de claquage, les canaux résistifs formés par les streamers permettent de transférer les charges ce qui conduit à une augmentation de la tension aux bornes du condensateur de mesure (C_m) et une ouverture de la figure de Lissajous. Dans ce cas, la

figure de Lissajous (Q-V) prend la forme d'un parallélogramme (Figure IV. 11) dont la surface correspond à la puissance injectée par période.

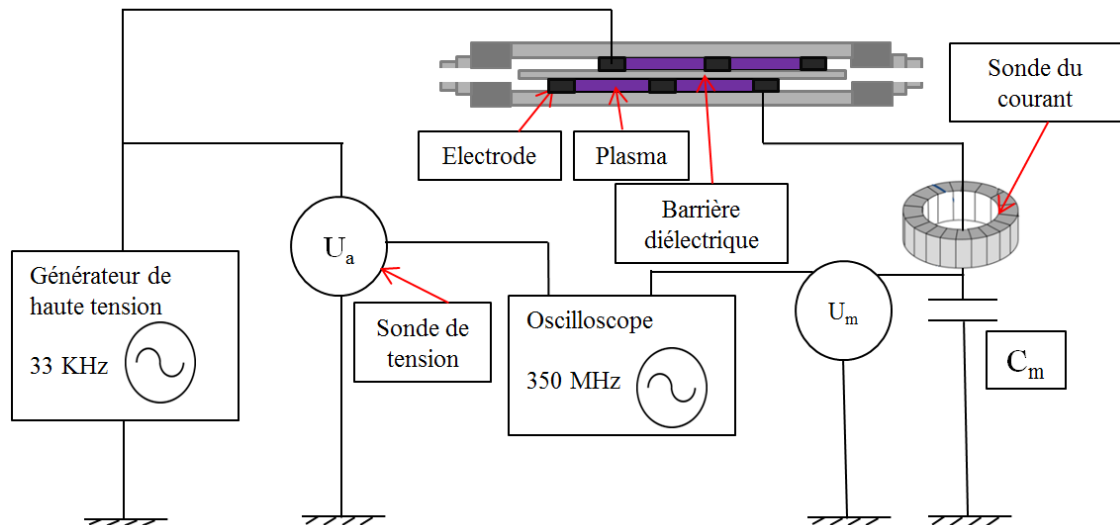


Figure IV. 10 : Schéma du circuit électrique mis en place pour mesurer la puissance, avec U_a est la tension de sortie du générateur de haute tension ; U_m est la tension mesurée aux bornes de condensateur de mesure dont la capacité est égale à C_m

Afin d'automatiser la mesure de la puissance, nous avons développé sur LabVIEW une application qui enregistre les signaux des deux tensions. En utilisant la capacité du condensateur de mesure, l'application est programmée pour tracer la figure de Lissajous dans le but de calculer sa surface par la suite. Le calcul de la surface se fait par méthode numérique en séparant la figure de Lissajous en deux branches : une branche supérieure (ABC) et une branche inférieure (CDA). Les deux points (A) et (C) représentent les deux extrêmes positifs et négatifs de la tension appliquée aux bornes de la SDBD comme le montre la Figure IV. 11. Les deux branches peuvent être alors considérées comme deux polynômes dont l'intégrale de leurs différences correspond à la surface de Lissajous. Le produit de la surface de Lissajous et la fréquence donne la puissance. On note que le calcul est effectué sur la moyenne de 16 acquisitions qui contiennent 7 périodes afin d'obtenir une bonne reproductibilité de la mesure de la puissance.

Un exemple d'une courbe de Lissajous obtenue expérimentalement lors du RSM dans notre réacteur SDBD à une puissance égale à 91 W et avec une composition (CH_4 , CO_2 , Ar)=(40, 40, 40 ml/min) est présenté sur la Figure IV. 11. Cette méthode est précise et permet de réaliser un diagnostic électrique de la décharge en mesurant plusieurs paramètres à la fois tels que :

- ✓ La tension de claquage : elle correspond aux deux points d'intersection entre le cycle de Lissajous et l'axe des X à condition de négliger les capacités parasites (Guaïtella, 2006).
- ✓ La capacité du diélectrique et la capacité du réacteur : elles correspondent aux pentes de cycle de Lissajous durant les deux phases « On » et « Off » du plasma respectivement (Figure IV. 11). La mesure de ces deux capacités permet de déduire la capacité du gaz.

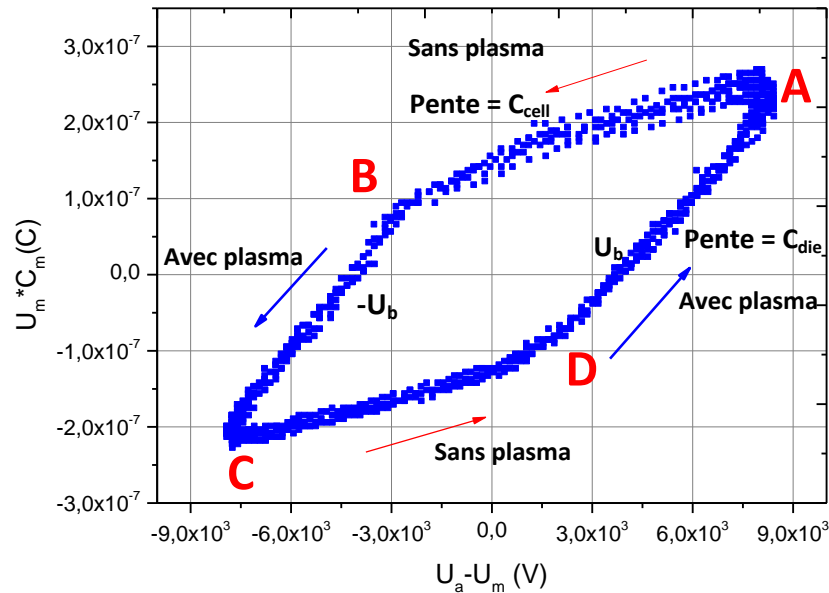


Figure IV. 11: Figure de Lissajous expérimentale, Q_{tot} : 120ml/min et $P=91W$

La figure de Lissajous permet également d'expliquer l'évolution de la tension et de l'intensité du courant (Figure IV. 8). En effet, un plasma DBD est une succession de phases « On » et de phases « Off ». La phase « On » correspond à une tension supérieure ou égale à la tension de claquage (tension de Paschen) ce qui permet d'amorcer le plasma et de générer des micro-décharges qu'on retrouve sur la courbe de l'intensité du courant en forme de pointes. Ce plasma s'éteint dès que la tension n'est plus assez importante pour le maintenir allumé, et ainsi de suite (Gibalov and Pietsch, 2012). Sur la courbe d'intensité du courant (Figure IV. 8), nous pouvons constater l'apparition de quelques micro-décharges à une tension plus faible que la tension de claquage déterminée par la courbe de Lissajous (Figure IV. 11). Ceci n'est pas une contradiction. L'explication de ce phénomène est l'effet mémoire causé par l'accumulation des charges sur la cathode durant l'alternance positive. Ces charges permettent l'amorçage et l'apparition de ces filaments même si la tension de claquage n'a pas été encore atteinte (Guaïtella, 2006).

IV.2.4.3. Comparaison entre les deux méthodes

Afin de comparer les deux méthodes, nous avons tracé l'évolution de la puissance mesurée par la méthode tension-courant en fonction de celle de Lissajous (Figure IV. 12). La courbe est une droite d'une pente égale à 1,03. Ceci montre que dans notre cas, les deux méthodes donnent pratiquement les mêmes valeurs. Cependant la deuxième méthode comme nous l'avons indiqué précédemment permet d'avoir accès à plusieurs paramètres de plasma tels que la tension de claquage, la capacité du gaz et de diélectrique. Pour l'ensemble des résultats que nous présenterons dans les chapitres suivants, la puissance a été mesurée par Lissajous.

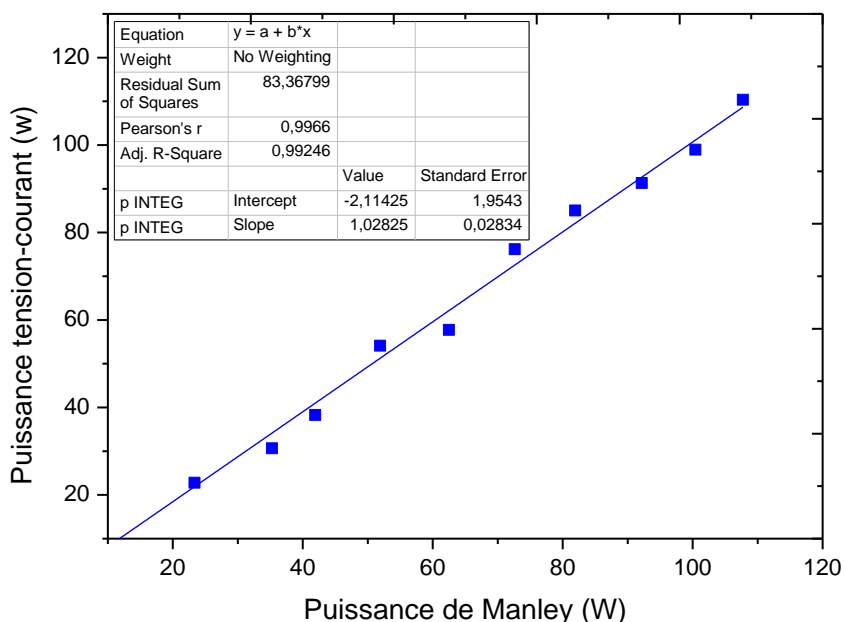


Figure IV. 12: Une comparaison des valeurs de la puissance mesurées par la méthode de Lissajous et la méthode de tension-courant

IV.3. Formules et calculs

Plusieurs paramètres ont été définis, en s'inspirant de la littérature (Zhang et al., 2010), (Tu and Whitehead, 2012) et (Snoeckx et al., 2015), et calculés à partir des données expérimentales afin d'étudier les performances du procédé RSM. A titre d'exemple, le taux de conversion et les sélectivités en produits gazeux sont calculés en se basant sur les résultats de l'analyse du micro GC. Ce calcul est exact uniquement si on suppose que le débit à l'entrée du réacteur est le même à sa sortie, ce qui n'est pas le cas à cause de l'expansion du gaz. En effet, la conversion du

biogaz en gaz de synthèse, si on suppose le cas le plus simple avec une réaction totale, résulte à un doublement du nombre de moles et donc du flux à la sortie du réacteur. Il est à noter que dans notre cas, l'expansion n'est pas de cette ampleur à cause du taux de conversion relativement faible.

Prendre en considération cette expansion permettrait de ne pas surestimer le taux de conversion et d'éviter de sous-estimer les sélectivités en produits gazeux. Ceci peut se faire en se basant sur un étalonnage interne du micro GC pour analyser les produits gazeux à l'instar de ce que nous avons fait pour les produits liquides. Dans ce cas, il faudrait ré-étalonner le micro GC en utilisant un traceur injecté en concentration connu dans le flux de sortie du réacteur SDBD puis tracer les courbes d'étalonnage comme le montre l'équation (IV.2) citée ci-dessus, à la condition que ce traceur soit à l'état de trace (2-5%). Pinhao *et al.* (pinhao et al., 2015) ont démontré que les incertitudes liées à l'expansion du gaz augmentaient en fonction de l'énergie spécifique injectée, *i.e.* en fonction des taux de conversion. Les taux de conversion calculés en prenant en considération ce coefficient d'expansion étaient entre -5% et -10% de ceux calculés sans ce coefficient.

Dans notre cas, les produits gazeux sont séparés des produits liquides au niveau du réfrigérant à basse température (*cf.* § IV.2.1) avant qu'un échantillon de ces produits soient aspirés et analysés par le micro GC. Nous avons mis en place ce montage afin d'éviter que le micro GC aspire des produits liquides ce qui causerait sa défection. Ce montage ainsi que la production des composés condensables ont permis de réduire l'expansion du gaz liée à la conversion des réactifs et à la dilatation thermique. Les résultats des calculs que nous avons réalisés ont montré qu'indépendamment de la puissance et le taux de conversion, les incertitudes au niveau de taux de conversion, liées à l'expansion du gaz, sont inférieures de 1,5%. Nous avons alors opté pour négliger l'effet d'expansion et d'utiliser les formules classiques pour calculer les différents paramètres.

IV.3.1. Taux de conversion

Le taux de conversion absolue représente le pourcentage de la quantité des réactifs (CH₄ ou CO₂) introduite initialement dans la SDBD qui a été transformé. Le calcul se fait comme le montre les formules (IV. 04) et (IV. 05).

$$CH_4\text{abs, conversion}(\%) = \frac{\text{moles de } CH_4 \text{ transformées}}{\text{moles de } CH_4 \text{ introduites}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 04})$$

$$CO_2\text{abs, conversion}(\%) = \frac{\text{moles de } CO_2\text{ transformées}}{\text{moles de } CO_2\text{ introduites}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 05})$$

En revanche, afin de prendre l'effet de dilution du milieu par un des deux réactifs ou par un gaz supplémentaire, il faudrait multiplier le taux de conversion absolue du réactif par sa fraction molaire comme le montre les formules (IV. 06) et (IV. 07).

$$CH_4\text{effec, conversion}(\%) = CH_4\text{abs, conversion}(\%) \times \frac{\text{moles de } CH_4\text{ introduites}}{\text{moles totale introduites}} \times 100$$

(Equation IV. 06)

$$CO_2\text{effec, conversion}(\%) = CO_2\text{abs, conversion}(\%) \times \frac{\text{moles de } CO_2\text{ introduites}}{\text{moles totale introduites}} \times 100$$

(Equation IV. 07)

IV.3.2. Sélectivité

Le calcul des sélectivités concerne uniquement les produits gazeux de RSM notamment : CO, H₂, C₂H₄ et C₂H₆. Ce paramètre indique l'orientation de la réaction vers la formation d'un produit donné. Le dihydrogène provient uniquement du méthane tandis que le monoxyde de carbone peut être formé à partir du méthane ou du dioxyde de carbone. L'éthane et l'éthylène sont formés à partir des deux réactifs également. Ceci est traduit par les équations (IV. 08), (IV. 09) et (IV. 10).

$$S_{H_2} = \frac{\text{moles } H_2 \text{ formées}}{2 \times \text{moles } CH_4 \text{ consommées}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 08})$$

$$S_{CO} = \frac{\text{moles } CO \text{ formées} \times 100}{\text{moles } CO_2 \text{ consommées} + \text{moles } CH_4 \text{ consommées}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 09})$$

La sélectivité en dihydrogène calculée par l'équation (IV. 08) correspond au pourcentage de l'hydrogène provenant du méthane consommé et contenu dans les molécules de dihydrogène formées. Par contre la sélectivité en monoxyde de carbone (Equation IV. 09) correspond au pourcentage du carbone provenant du méthane et de dioxyde de carbone consommés et contenu dans les molécules de monoxyde de carbone. Cette dernière interprétation est identique à celle des sélectivités de l'éthane et de l'éthylène ayant l'expression suivante :

$$S_{C_xH_y} = \frac{x \times \text{moles } C_xH_y \text{ formées}}{\text{moles } CO_2 \text{ consommées} + \text{moles } CH_4 \text{ consommées}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 10})$$

Il est alors évident que la somme des sélectivités des différents produits est supérieure à l'unité, car sauf pour le dihydrogène où la sélectivité a été calculée en se basant sur l'hydrogène, la sélectivité du reste des produits a été calculée en se basant sur le carbone.

La sélectivité vis-à-vis la formation d'un produit liquide, S_l , est définie comme étant le rapport entre la masse du carburant liquide $C_xH_yO_z$ en question et la masse totale des carburants liquides (Equation IV. 11). La somme de ces sélectivités est égale à l'unité. Le rapport entre la masse totale des carburants liquides et la masse totale des réactifs (CH_4 et CO_2) donne le rendement en produits liquides.

$$S_l = \frac{\text{masse du carburant } i}{\text{masse totale des carburants}} \times 100 \quad (\text{Equation IV. 11})$$

Le calcul du bilan de carbone permet de remonter au pourcentage de carbone déposé dans le réacteur sous forme de noir de carbone. Le bilan de carbone est défini comme étant le rapport entre le nombre d'atomes de carbone à la sortie de SDBD et à l'entrée (Equation IV. 12). Son calcul se fait comme dans les références suivantes (Tu and Whitehead, 2012) et (Mei et al., 2017a).

$$BC = \frac{(\text{mole } CH_4 + \text{mole } CO_2) \text{ à la sortie de DBD} + \text{mole } CO + \sum x \times \text{mole } C_xH_y + \sum x' \times \text{mole } C_xH_yO}{(\text{mole } CH_4 + \text{mole } CO_2) \text{ introduite initialement dans le DBD}} \times 100$$

(Equation IV. 12)

IV.3.3. Energie spécifique

L'énergie spécifique injectée (SEI : Specific Energy Input kJ/L) est un paramètre très important dans un plasma atmosphérique. Ce paramètre associe deux paramètres expérimentaux : la puissance (mesurée par Manley) et le débit total des réactifs. Ce paramètre est calculé par la formule (IV. 13) :

$$SEI \left(\frac{\text{kJ}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Puissance (kW)}}{\text{Débit total } \left(\frac{\text{L}}{\text{min}} \right)} * 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \quad (\text{Equation IV. 13})$$

IV.3.4. Efficacité énergétique

Afin d'estimer l'efficacité énergétique du RSM, nous avons utilisé deux paramètres pour pouvoir comparer avec la littérature. Un premier qui donne le coût énergétique de la transformation d'une molécule de biogaz en électron volt :

$$CE \left(\frac{\text{eV}}{\text{molécule}} \right) = \frac{\text{puissance}}{X_{CH_4} n_{0CH_4} + X_{CO_2} n_{0CO_2}} \quad (\text{Equation IV. 14})$$

Où n_0 correspond à la quantité en molécules de méthane ou de dioxyde de carbone introduite dans le réacteur par seconde tandis que la puissance est exprimée en (eV/s).

L'efficacité énergétique calculée à partir de la somme des taux de conversion effectifs est le deuxième paramètre. Ce paramètre a été défini comme dans la littérature (Snoeckx and Bogaerts, 2017) et représente le pourcentage de l'énergie qui a servi dans la conversion du biogaz (Equation IV. 15). Cette définition suppose que les réactifs ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) sont transformés en quantité stœchiométrique en gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

$$\eta(\%) = \frac{\text{Conversion.effect.Total} \times \Delta H_{298}^{\circ} \left(\frac{\text{eV}}{\text{molécule}} \right)}{\text{SEI} \left(\frac{\text{eV}}{\text{molécule}} \right)} \times 100 \text{ (Equation IV. 15)}$$

Où SEI est l'énergie spécifique injectée (en eV/molécule cette fois), ΔH_{298}° est l'enthalpie de la réaction de transformation du biogaz en gaz de synthèse, estimée à 2,56 eV / molécule (247 kJ/mol).

Le RSM peut être réalisé par voie thermique à 700°C permettant ainsi d'avoir un taux de conversion respectivement de 72% et 82% pour le CH_4 et le CO_2 (Yun and Eli, 2004). En estimant l'énergie nécessaire pour chauffer le flux de réactifs jusqu'à cette température, on peut calculer l'efficacité énergétique de RSM thermique. Cette efficacité est égale à 58% (4,27 eV/molécule) et correspond à l'objectif qu'on s'était fixé pour que le procédé RSM plasma devienne compétitif. Cependant, une efficacité de l'ordre de 30% est suffisante pour que le procédé soit compétitif si on réussit à orienter la réaction vers la formation des produits liquides (Snoeckx and Bogaerts, 2017).

IV.3.5. Temps de séjour apparent :

Le temps de séjour traduit l'influence du débit d'alimentation. Il est inversement proportionnel au débit d'alimentation.

$$ts = \frac{\text{volume réactionnel}}{\text{débit total des réactifs}} \text{ (Equation IV. 16)}$$

IV.4. Méthodes d'élaboration des catalyseurs

Comme évoqué précédemment, l'utilisation d'un catalyseur hétérogène dans un milieu plasma pourrait développer une synergie dans certaines conditions. Les caractéristiques et les

performances du catalyseur utilisé dépendent de plusieurs paramètres notamment la taille des particules de catalyseur déposées sur le support, leur teneur et leur dispersion. Ces paramètres dépendent principalement du procédé d'élaboration utilisé et de ses paramètres clés. Dans la suite de ce chapitre, nous citerons les procédés d'élaboration que nous avons développés et utilisés afin d'élaborer des catalyseurs. Ces derniers seront ensuite testés dans le RSM.

IV.4.1. Imprégnation

Le principe de cette technique est d'immerger un support poreux (tel que l' Al_2O_3) dans une solution contenant des précurseurs métalliques dans des conditions précises de concentration, de température et de temps (Figure IV. 13). La déposition a lieu grâce à des réactions chimiques entre les précurseurs du métal et les sites actifs sur la surface du support. Cette propriété est importante car elle permet d'avoir une haute stabilité mécanique des dépôts grâce à cette adhésion chimique et non pas physique.

Nous avons utilisé cette méthode afin d'élaborer le 77%Ni-23%Co/ Al_2O_3 . Pour ce faire, nous avons adopté le protocole expérimental publié par Rahemi *et al.* (Rahemi et al., 2013). Les solutions sont préparées à partir de nitrates de Nickel et de Cobalt hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich 99,99%) dissouts dans l'eau (H_2O). L'imprégnation des particules d' Al_2O_3 se fait durant 5 heures à 60°C avec agitation magnétique. Les particules d' Al_2O_3 sont par la suite récupérées et séchées à 120°C durant 8 heures sous un flux d'air. Ensuite, les particules sont calcinées à 600°C durant 5 heures sous un flux d'air aussi. Pour finir, les particules sont traitées à 600°C durant 2 heures (Jacobs et al., 2014) sous une atmosphère contrôlée (97 ml/min en Ar et 3ml/min en H_2) dans le but de réduire le dépôt.

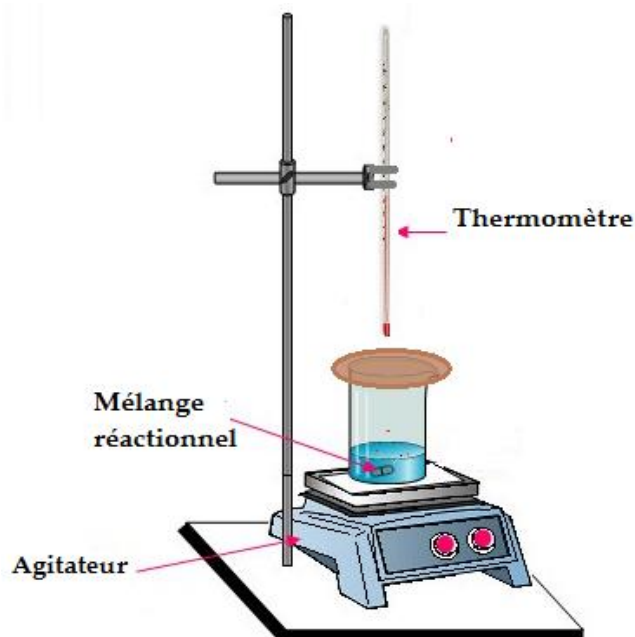


Figure IV. 13: Schéma du dispositif de l'imprégnation

IV.4.2. Polyol

Le procédé polyol est une méthode d'élaboration de chimie douce développée dans les années 1980 pour élaborer des nanoparticules de métaux facilement réductibles comme l'or et le palladium. D'autres métaux moins facilement réductibles ont été élaborés par la suite par ce procédé (Fievet et al., 2013). Le procédé consiste à mettre un précurseur de métal (hydroxyde, acétate, nitrate) en suspension dans un milieu polyol liquide. Il s'agit d'un mélange de plusieurs alcools dont la température d'ébullition est relativement haute 250 °C. Le mélange est par la suite chauffé jusqu'à la température d'ébullition du polyol. L'utilisation d'un mélange polyol a pour objectif de tirer avantage de sa polarité, son pouvoir réducteur et sa température d'ébullition élevée, ce qui lui permet de solubiliser une quantité plus grande de précurseur du sel métallique et d'activer les réactions de synthèse à une température relativement élevée (Hosni, 2014). Ainsi, un milieu polyol de pH neutre est suffisamment réducteur pour les particules nanométriques des métaux nobles. En revanche, il faut un milieu polyol basique pour réduire les particules de métaux de transition type : fer, cobalt etc...

Plusieurs catalyseurs ont été élaborés par cette méthode (notamment le Pt/Al₂O₃ et le Ru/Al₂O₃) par l'équipe « Nanomatériaux » au laboratoire ITODYS dans le cadre d'une collaboration entre ce laboratoire et le LSPM avant le début de mes travaux de thèse. Ce projet a été soutenu par

le laboratoire d'excellence Labex SEAM. Il a été alors intéressant de tester ces catalyseurs et d'expliquer la démarche d'élaboration.

L'équipe d'ITODYS s'est inspirée des travaux de Miyazaki et al (Miyazaki et al., 2001) pour déposer le Ru et le Pt sur la surface d' Al_2O_3 . Le dépôt du Platine a été réalisé dans un ballon quadri-cols de 250 mL avec un pourcentage massique visé de 2%. Le milieu polyol est constitué par le précurseur métallique du platine (K_2PtCl_4 : 99.9% de pureté), l'éthylène glycol (EG) et les particules d' Al_2O_3 qui jouent le rôle d'un support. Dans le cas de l'élaboration du Ruthénium, le précurseur utilisé était le Ruthenium (III) chloride hydrate.

Le mélange réactionnel est d'abord agité à température ambiante pendant 5 min, puis chauffé à 80°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, et laissé à cette température pendant 30 min. Après refroidissement, le solide est récupéré et subit 3 lavages successifs dans l'éthanol absolu avant d'être séché à l'air ambiant.

IV.4.3. Réacteur Spray Plasma en lit-fluidisé: FSP (Fluidized Spray Plasma)

Dans le cadre de ma thèse, nous avons adapté le procédé Spray Plasma (*cf.* § II.6.) pour élaborer des catalyseurs. La principale caractéristique de ce dispositif est l'utilisation de précurseurs sous forme d'aérosol de microgouttelettes. Ce précurseur subit dans le réacteur un traitement par plasma radio fréquence à basse pression (plasma hors équilibre thermodynamique) dans le but de lui apporter l'énergie nécessaire à sa déposition sur la surface du support. Le réacteur est un cylindre vertical en quartz. Le support composé par des particules sphériques d' Al_2O_3 est maintenu en suspension par un flux de gaz vecteur d'Ar qui assure une bonne fluidisation.

IV.4.3.1. Le choix du matériau du support

Le choix du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme support pour le CuO-ZnO et Ni-Co est basé sur la littérature. Jacobs *et al.* (Jacobs et al., 2014) ont rapporté que l'utilisation de l'alumine comme support pour le cobalt permet d'obtenir une bonne dispersion du dépôt. De plus, l'oxyde de cobalt interagit fortement avec la surface de l'alumine ce qui permet d'avoir une bonne adhésion de dépôt. Notons que cette forte interaction pourrait être également la cause d'une température de réduction de l'oxyde de cobalt plus importante. De même, Tsai *et al.* (Tsai et al., 2012) ont affirmé que l'alumine permet d'améliorer la dispersion des particules de CuZnO.

Il existe également quelques études où on rapporte que le γ -Al₂O₃ fournit des sites acides qui causent la conversion d'une quantité du méthanol (CH₃OH) en éther diméthylique (C₂H₆O) dans le cas d'une réaction d'hydrogénation de CO (Tsai et al., 2012). Neyts *et al.* (Neyts et al., 2015) ont, quant à eux, rapporté que les sites basiques de γ -Al₂O₃ favorisent la chimisorption des molécules de CO₂ ce qui pourrait améliorer leurs conversion. En revanche, la α -Al₂O₃ se comporte comme un inerte et ne montre aucune activité.

Wang *et al.*, (Wang et al., 2017b) se sont focalisés sur le rôle des propriétés physiques d'un matériau du support dans un plasma atmosphérique. Pour ce faire, ils ont modélisé la propagation d'un streamer dans une DBD contenant différents lits de particules solides, des particules caractérisées par une constante diélectrique relativement faible, telles que : SiO₂ ($\epsilon_r=5$), Al₂O₃ ($\epsilon_r=9$), ZrO₂ ($\epsilon_r=25$) et d'autres particules caractérisées par une constante diélectrique relativement élevée telle que : BaTiO₃ ($\epsilon_r=1000$). Il semble que les particules avec une constante diélectrique importante ont une grande capacité à piéger les charges sur leurs surfaces ou proche de leurs surfaces ce qui pourrait activer le catalyseur, mais en même temps limite l'étendue de la formation du plasma dans le réacteur (Butterworth and Allen, 2017). Les résultats de Wang *et al.* (Wang et al., 2017b) ont démontré qu'un lit de particules caractérisées par une constante diélectrique importante mène à l'augmentation de la densité électronique ainsi que la température des électrons dans les points de contacts de ces particules. Ceci pourrait expliquer l'amélioration des performances des procédés plasma de dépollution, mais permettrait également d'expliquer la diminution de la production de l'ozone, O₃, dans un réacteur DBD rempli avec des particules de constante diélectrique élevée. En effet, l'augmentation de la densité électronique au niveau des points de contact entre les particules pourrait causer la formation des points chauds responsables de la décomposition de l'ozone d'après l'étude d'Ogata *et al.* (Ogata et al., 1999). Ceci rend l'alumine intéressant pour l'usage en tant que support pour les catalyseurs pour le RSM dans un plasma DBD. En effet, la constante diélectrique relativement faible permettrait d'avoir un plasma plutôt homogène (Figure IV. 14). De plus, une bonne partie des études traitant le RSM par plasma froid utilisent l'alumine comme support comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe II.4.1.

Notons que dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous focalisons sur le rôle chimique qu'un catalyseur déposé sur la surface de l'alumine pourrait jouer dans le RSM et non pas sur le rôle physique de la nature du support. D'autres paramètres peuvent également influencer le

comportement du plasma, tel que : le diamètre des particules solides (Van Laer and Bogaerts, 2017) mais ne seront pas abordés dans cette étude.

L'alumine utilisée dans le cadre de ces travaux a été fournie par SASOL. Il s'agit de billes d'un diamètre moyen égal à 1,8 mm, qui disposent d'une surface spécifique évaluée entre 200-220 m^2g^{-1} et un volume des pores égal à 0,75 cm^3g^{-1} . Cette surface spécifique importante pourrait augmenter le temps de séjour des espèces adsorbées ce qui mène à une augmentation de la probabilité des réactions de surface (Ogata et al., 1999).

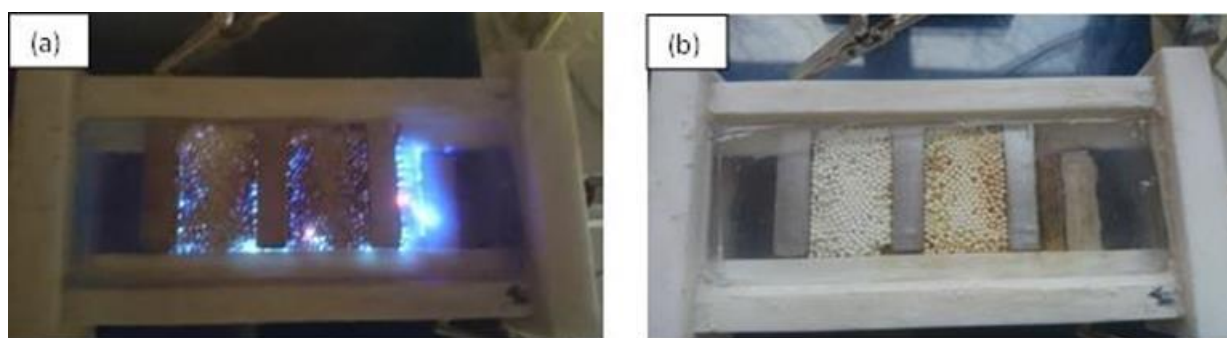


Figure IV. 14: Images de réacteurs SDBD remplis avec des billes d'alumine avec plasma (a) et sans plasma (b)

IV.4.3.2. Conditions d'élaborations

Le plasma est généré avec une bobine inductive qui entoure le réacteur. Cette bobine est reliée à un générateur de radiofréquence (Triumph Qinto 3000, $f=13,56$ MHz). Ce générateur peut fournir des puissances allant de 50 à 3000 W. Le réacteur est maintenu sous vide (dans une fourchette de pression allant de 10 à 100 Pa) à l'aide d'une pompe à palettes à deux étages (Edwards 80 E2M80) reliée au réacteur. Le contrôle de débit du gaz vecteur (Ar) se fait à l'aide d'un débitmètre massique. Le système est renfermé à l'intérieur d'une cage de Faraday pour limiter la propagation des ondes électromagnétiques (Figure IV. 15 et Figure IV. 16).

Ce dispositif tire profits de la simplicité de la technique Spray et de la grande réactivité du milieu plasma. Le plasma conduit à la formation des radicaux libres (OH, H,...). Ces espèces actives réagissent avec le nitrate de cuivre par exemple pour former l'oxyde de cuivre qui sera déposé par la suite sur la surface des billes d'Alumine. Ce couplage offre plusieurs avantages tels que la diversité dans le choix des précurseurs et la faible température de dépôt.

La difficulté par rapport à la première application (couche mince) était de maintenir les billes d' Al_2O_3 au niveau des spires pour qu'elles restent imprégnées dans le plasma. Pour ce faire,

nous avons placé un deuxième tube en quartz de petit diamètre à l'intérieur du premier. Ce tube est couvert du côté supérieur par un tamis en céramique contenant des ouvertures de diamètre égal à 1 mm. La présence du lit fluidisé dans la zone « plasma » rend toute tentative de diagnostic de plasma par sonde de Langmuir ou par spectroscopie d'émission assez difficile. Modéliser le transport des microgouttelettes du précurseur dans le plasma est également difficile (Adamovich et al., 2017). Nous nous basons alors sur le diagnostic réalisé dans le cadre de la thèse de Baba (Baba, 2013) afin de donner des estimations des caractéristiques du plasma pour commenter nos résultats.

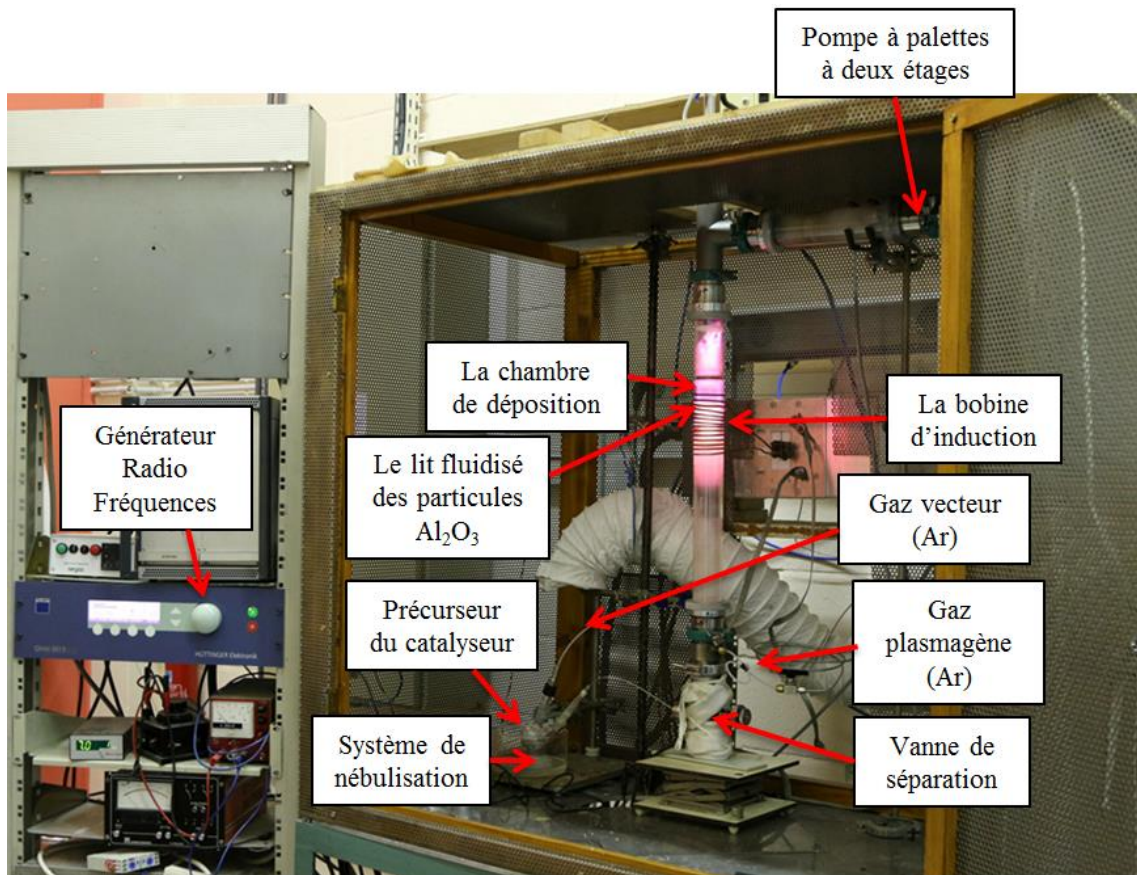


Figure IV. 15: Photographie du dispositif expérimental FSP

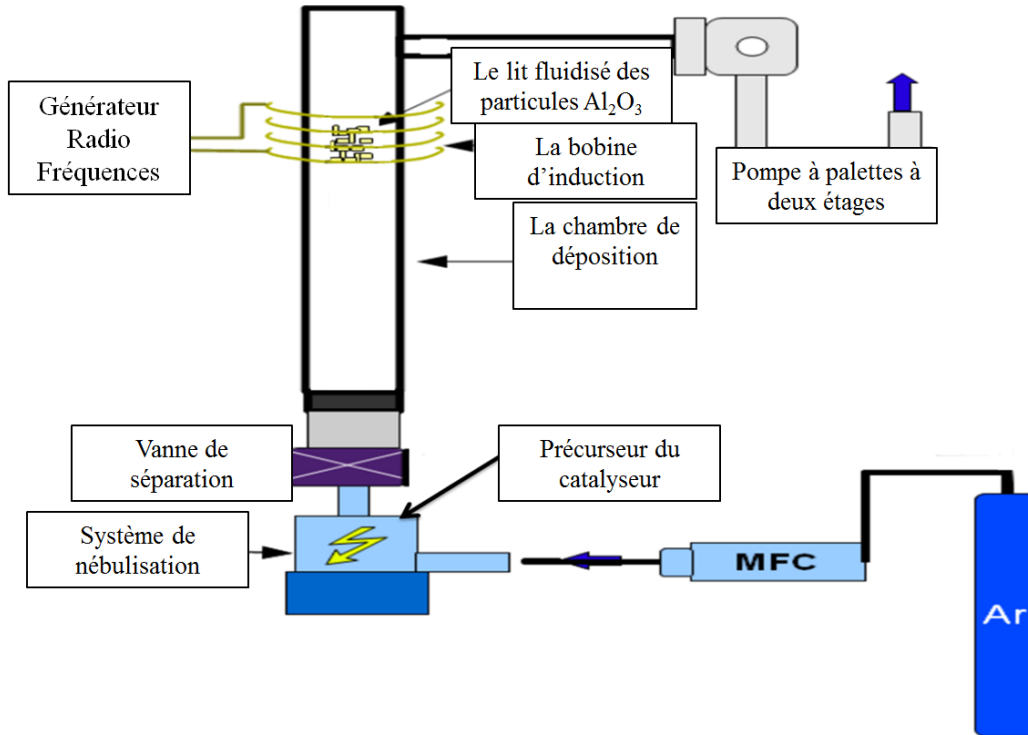


Figure IV. 16: Schéma du dispositif expérimental FSP

Nous avons utilisé ce dispositif pour élaborer les particules suivantes : CuO/Al₂O₃, 60%CuO-40%ZnO/Al₂O₃, 30%CuO-70%ZnO/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂ et Ag/TiO₂/SiO₂. Les conditions d'élaboration de X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃ sont présentées dans le Tableau IV. 1 tandis que les conditions d'élaboration de TiO₂/SiO₂ et Ag/TiO₂/SiO₂ sont présentées dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 1: Conditions d'élaboration de X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃

Catalyseur	Précurseur	Concentration	Durée d'élaboration	Gaz plasmagène	P (W)	Masse billes alumine
CuO/ Al ₂ O ₃	Cu(NO ₃) ₂	0,1M	2 heures	Ar=600ml/min	311	22,7 g
60%CuO-40%ZnO/Al ₂ O ₃	Cu(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂	60mL de 0,1M+ 40mL de 0,1M	1 heure	Ar=500ml/min	273	30,18 g
30%CuO-70%ZnO/Al ₂ O ₃	Cu(NO ₃) ₂ + Zn(NO ₃) ₂	30mL de 0,1M+ 70mL de 0,1M	1 heure	Ar=500ml/min	295	29,9 g

Tableau IV. 2: Conditions d'élaboration de TiO₂/SiO₂ et Ag/TiO₂/SiO₂

Catalyseur	Précurseur	Concentration	Durée d'élaboration	Gaz plasmagène	P (W)	Masse billes de verre
TiO ₂ /SiO ₂	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sans dilution	1 heure	80 mL/min Ar _{vecteur} + 10 mL/min Ar _{plasmagène} 10 mL/min de O ₂	192	33,1 g
Ag/TiO ₂ /SiO ₂	AgNO ₃	0,1 M	25 min	80 mL/min Ar _{vecteur} + 10 mL/min Ar _{plasmagène} 10 mL/min de O ₂	197	31,3 g

IV.4.3.3. Préparation de la surface des billes

Il est nécessaire de préparer la surface du support avant d'y effectuer le dépôt dans le but d'éviter toute contamination chimique par les résidus halogénés mais également pour préparer la surface des supports à accepter les nanoparticules solides.

Les particules du support Al₂O₃ sont nettoyées en adoptant le protocole expérimental développé au laboratoire IC2MP (Poitiers) et utilisé dans le cadre d'une collaboration avec le LSPM. Le mode opératoire adopté est le suivant :

-Lavage des billes à l'acétone pendant 5 minutes sous agitation magnétique, ensuite filtration sur Buchner.

-Lavage des billes à l'éthanol pendant 5 minutes sous agitation magnétique, ensuite filtration sur Buchner.

- (Lavage des billes à l'eau ultra pure puis filtration sur Buchner) *3.

-Séchage à l'étuve à 100°C durant toute une nuit.

-Calcination sous air durant une heure à 500 °C avec une rampe de 2°/min.

En revanche, la préparation des billes de verre pour l'élaboration de TiO₂ a été faite en adoptant le protocole mis en place par notre équipe NINO. En effet, A. Kanaev *et al.* (JIA, 2013), (Azouani et al., 2010), (Tieng et al., 2011) ont développé durant plusieurs années un savoir-faire dans la synthèse de TiO₂/SiO₂ par voie Sol-gel. L'utilisation de l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 96% permet d'éliminer les impuretés de surface des substrats qui sont connues comme inhibiteurs de réactions chimiques. Un autre avantage de l'acide sulfurique est sa capacité d'hydrolyse des groupes –Si-O-Si-O-Si- du support permettant d'augmenter la densité surfacique des fonctions Si-OH nécessaires à la réalisation des liaisons soluté-substrat.

Le mode opératoire adopté est le suivant :

-Introduction des billes de verre dans un bécher contenant l'acide sulfurique H_2SO_4 à 96% pendant 1 heure.

-Lavage des billes de verre à l'eau distillée 3 fois jusqu'à un pH voisin de 7.

-Séchage à l'étuve à 80°C pendant 24 h.

IV.4.4. Résumé des catalyseurs et des procédés d'élaboration

Durant ces travaux de thèse, nous avons pu élaborer et tester plusieurs catalyseurs dans le RSM. Ces derniers sont cités dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3: Résumé de l'ensemble des catalyseurs testés dans le RSM

Le catalyseur	Procédé d'élaboration	Provenance
Pt/ Al_2O_3	Polyol	Le laboratoire ITODYS
Ru/ Al_2O_3	Polyol	Le laboratoire ITODYS
CuO/ Al_2O_3	FSP	Le laboratoire LSPM
60%CuO-40%ZnO/ Al_2O_3	FSP	Le laboratoire LSPM
30%CuO-70%ZnO/ Al_2O_3	FSP	Le laboratoire LSPM
TiO ₂ /SiO ₂	FSP	Le laboratoire LSPM
Ag/TiO ₂ /SiO ₂	FSP	Le laboratoire LSPM
77%Ni-23%Co/ Al_2O_3	Imprégnation	Le laboratoire LSPM
γ - Al_2O_3	Commercial	Sasol
O ₅ Y ₂ Zr	Commercial	Sigma Aldrich

IV.5. Méthodes de caractérisation des catalyseurs élaborés

Nous avons utilisé plusieurs techniques pour caractériser les catalyseurs élaborés. Nous présenterons brièvement ici les principes des techniques utilisées et les conditions opératoires.

IV.5.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) a été utilisée dans le but d'observer le relief du matériau, la dispersion et la distribution de la taille des clusters du catalyseur déposé sur la surface du support (Al_2O_3 ou SiO_2). Cette technique est fondée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons très fin focalisé sur la surface du matériau observé balaie point par point la surface de ce dernier. Le faisceau incident (dit faisceau d'électrons primaires) provoque plusieurs phénomènes dont l'émission des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires depuis le matériau irradié (Figure IV. 17). Des détecteurs sélectifs recueillent ces électrons émis et retranscrivent un signal

modulé par le nombre d'électrons reçus depuis un point d'impact du faisceau et le transmettent à l'écran cathodique (Ruste, 2013).

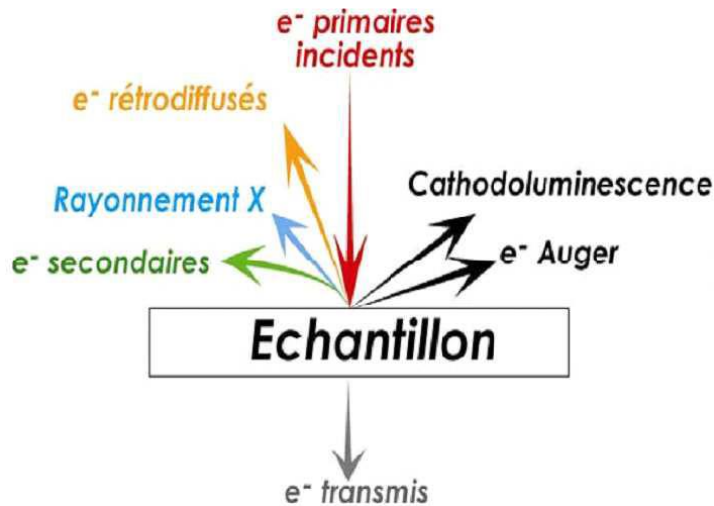


Figure IV. 17: Schéma de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Rollett; and Kalu, 2008)

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées au LSPM, sur un microscope de type Leica 440 avec une tension d'accélération variant entre 1 et 30 kV. Les électrons primaires sont émis par un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 2000°C. Les billes d'Al₂O₃ ou de SiO₂ ne sont pas conductrices, des dépôts de chrome ou de carbone de 5 nm d'épaisseur ont été effectués avant le passage à l'imagerie. Ce revêtement (métallisation) a été réalisé au LSPM par un réacteur de pulvérisation fonctionnant à une basse pression (10⁻³ Pa) et alimenté par un courant continu d'une tension égale à 9,1kV. La mesure d'épaisseur de la couche de revêtement se fait à l'aide de la mesure de la différence de masse de l'échantillon in-situ.

La forme sphérique des billes ainsi que leurs natures (pas conductrices) causent l'effet de charges même après la métallisation. Il faut donc coller les billes au porte-substrat à l'aide d'une colle conductrice (colle d'argent), accélérer les électrons primaires en augmentant le champ appliqué et opérer en mode pression contrôlée (avec le détecteur des électrons rétrodiffusés). Dans nos conditions, la résolution MEB est de l'ordre de 100 nm.

IV.5.2. Microscopie électronique à balayage et microanalyse au rayon X MEB-EDX

Le MEB-EDX est un MEB équipé par un détecteur de photons X. Ces photons sont émis par l'échantillon après avoir subi l'irradiation par les électrons primaires. Un élément donné émet

des photons X caractérisés par leur énergie et leur longueur d'onde. Il est donc possible de remonter à l'élément chimique en collectant ces photons, puis les triant par énergie et par la suite attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative). Il est aussi possible de procéder à une analyse chimique quantitative en comptant les photons en fonction de leur énergie (en eV).

Nous avons utilisé une Microscopie Electronique à Balayage (MEB) HITACHI TM 3000 associée à une microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) SwiftE d 3000 ce qui nous a permis de réaliser une analyse élémentaire locale et globale des catalyseurs élaborés.

IV.5.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive qui repose sur le principe de l'interaction rayonnement-matière. L'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. Lorsque l'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est supérieure à celle des vibrations moléculaires $h\nu_v$, la lumière interagit avec le matériau et notamment avec ses électrons ce qui engendre la transition de la molécule vers un niveau virtuel d'excitation. La molécule diffuse par la suite la lumière reçue pour redescendre à un niveau réel. Il existe trois types de diffusions (Figure IV. 18). Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ et une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusé est conservée. Appelée la diffusion Rayleigh, ce processus de diffusion de même fréquence que le rayonnement incident et avec un retour du système à son état initial est le plus probable.

Cependant la diffusion Raman est un autre type de diffusion qui coexiste avec la diffusion Rayleigh. La diffusion Raman correspond à une diffusion avec un changement de fréquence (diffusion inélastique). Le rayonnement peut être diffusé à des fréquences inférieures ou supérieures à la fréquence du rayonnement incident (BARBILLAT et al., 1999). Il y a donc réémission d'un photon à la fréquence :

- $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_{ph}$ dans ce cas on parle de diffusion type Raman Stokes.
- $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_{ph}$ dans ce cas on parle de diffusion type Raman anti-Stokes.

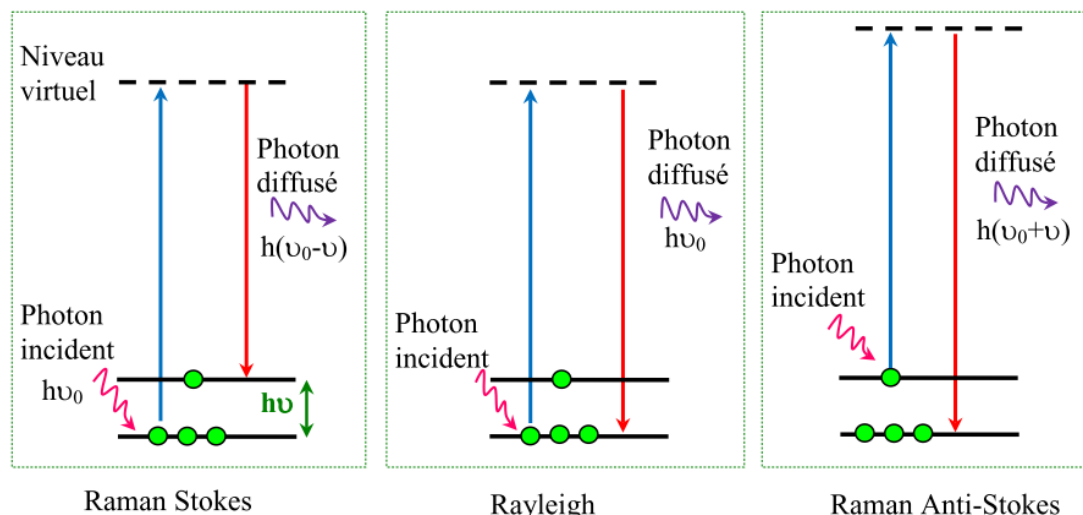


Figure IV. 18: Mécanisme de diffusion Rayleigh et Raman (Hlm, 2011), l'énergie du photon incident $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$ avec h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) ; ν_0 : fréquence de la radiation incidente; c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹); λ_0 : longueur d'onde

La détection des photons diffusés est réalisée le plus souvent perpendiculairement à la direction des photons incidents. La mesure et l'analyse des photons Raman permettent de remonter à certaines propriétés du milieu.

La spectroscopie Raman nous a permis de déterminer la composition moléculaire et la structure externe des catalyseurs élaborés. Les spectres Raman ont été réalisés avec un spectromètre HORIBA/Jobin-Yvon LabRam HR800. La source d'irradiation mono-chromatique est un laser à gaz. Les longueurs d'onde d'excitation pouvant être utilisées sont 632,8 nm grâce à un Laser He/Ne incorporé à l'appareil ou des longueurs d'onde allant du visible (514 et 488 nm) jusqu'à l'UV (363,8 nm) grâce à un Laser à Argon ionisé. Ce rayonnement est focalisé à la surface de l'échantillon à l'aide d'un microscope confocal Olympus équipé d'un objectif $\times 100$. Les spectres ont été réalisés dans la gamme 80-1000 cm⁻¹ sous une excitation laser de longueur d'onde égale à 488 nm (laser bleu). Le temps d'accumulation des spectres a été ajusté afin d'obtenir le meilleur rapport signal bruit.

IV.5.4. Spectrométrie par torche à plasma ICP (Plasma à couplage inductif)

La spectrométrie ICP est une méthode physique d'analyse chimique qui permet de doser plusieurs éléments simultanément. Le principe de cette technique consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma thermique de gaz rare obtenu par couplage inductif. Comme la température du plasma est très élevée (plus de 8000 K), l'échantillon injecté subit les changements d'état suivants : Fusion (pour les solides), vaporisation et ionisation. En revanche, l'échantillon doit être injecté dans le plasma sous forme de particules de tailles

inférieures au micromètre, sinon le plasma aurait du mal à le traiter à cause du temps de séjour assez court. Lors de la désexcitation des ions, ces derniers émettent des photons aux longueurs d'ondes spécifiques de chaque élément. La détection de ces photons à l'aide d'une spectroscopie d'émission optique permet d'identifier les ions formés et les quantifier (FRAYRET et al., 2012).

Nous avons utilisé une spectrométrie ICP-OES modèle iCAP 6000 – Thermo Scientific™ – sensibilité de l'ordre du ppb avec un plasma d'argon (Air Liquide™ 1) pour quantifier le cuivre et le zinc déposés sur la surface des billes d'Al₂O₃. Pour ce faire, nous avons procédé ainsi : tout d'abord, nous avons transformé le dépôt sur les billes en une suspension de fines particules en dissolvant entre 150 et 200 billes dans 50 mL de solution d'acide nitrique de 70% pendant une nuit à température ambiante. En supposant que le dépôt a été dissout dans la solution, cette dernière a été diluée par la suite pour avoir une composition proche de celle de la solution étalon (il s'agit uniquement d'une estimation à ce stade). Ensuite, nous avons réalisé un étalonnage de l'ICP en injectant une solution étalon contenant une concentration connue en cuivre et en zinc (10 µg/ml). Ceci nous a permis de tracer une droite d'étalonnage avec deux points : le point (0 ; 0) et le point de la solution étalon. Les solutions préparées ont été par la suite injectées et analysées. Malheureusement nous avons pu utiliser cette technique uniquement pour les particules CuO-ZnO/Al₂O₃ car l'appareil est tombé en panne par la suite.

IV.6. Résultats de caractérisation des catalyseurs élaborés

Dans cette partie, nous présentons les résultats de caractérisation des différents catalyseurs élaborés. Le choix de chaque catalyseur sera également justifié. Ces catalyseurs (*cf.* Tableau IV. 3), seront dans un deuxième temps introduits dans la SDBD pour réaliser le RSM afin d'étudier leurs réactivités dans un plasma froid à basse température. Les résultats de ce couplage seront présentés au chapitre suivant.

IV.6.1. X%ZnO-Y%CuO/Al₂O₃

IV.6.1.1. Justification du choix

Dans le cadre de ce travail, nous avons adapté le procédé Spray Plasma (SP), mis au point initialement pour élaborer des couches minces, pour déposer des oxydes de métaux de transition sur la surface de billes d'alumine (*cf.* § IV.4.3). Il est à noter que la préparation est effectuée en

une seule étape et que les conditions d'élaboration ont été indiquées au Tableau IV. 1

Le choix du X%ZnO-Y%CuO/Al₂O₃ n'est pas aléatoire. Plusieurs études rapportent qu'il existe une proportionnalité entre l'activité catalytique de reformage et la quantité de cuivre à la surface du catalyseur dans le cas d'un procédé thermique (Takemoto et al., 2002) et (Arena et al., 2007). D'autres chercheurs ont confirmé que le rôle de ZnO est d'assurer une bonne dispersion du cuivre (Spivey and Matsuhisa, 1996), (Tsai et al., 2012). Cela justifie notre choix de ZnO comme un promoteur de cuivre. De plus, l'intérêt de développer des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition est de trouver des alternatives pour les catalyseurs à base de métaux nobles pour des raisons économiques en première vue. Ces catalyseurs sont caractérisés également par une bonne résistance à l'empoisonnement par le carbone déposé (Zimowska et al., 2007). Il est à noter que ce catalyseur est un choix classique pour produire du méthanol à partir de l'hydrogénation de CO₂ ou à partir du vapo-reformage par les procédés thermiques (Lee et al., 2004).

IV.6.1.2. Caractérisation ICP OES de X%ZnO-Y%CuO/Al₂O₃

La détermination de la quantité du catalyseur, cuivre et zinc, déposée sur la surface des billes d'alumine a été réalisée à l'aide de la technique ICP OES. Les résultats de l'analyse, présentés au Tableau IV. 4, montrent que la composition de dépôt est proche de celle de la solution précurseur. Ceci montre qu'en utilisant la méthode FSP, on peut contrôler la composition du dépôt en jouant sur la composition de la solution précurseur.

Si on considère une masse moyenne d'une bille d'alumine égale à 2,44 mg, le rapport entre la masse du catalyseur déposée et celle du support d'alumine sera situé entre 0,02% et 0,05%. Cette teneur correspond à 4,2% de la masse de cuivre contenue dans la solution précurseur introduite dans le réacteur. En d'autres termes, 4,2% du cuivre initialement injecté dans le réacteur FSP sera déposé sur la surface des billes d'alumine, tandis que le reste se dépose sur les parois du réacteur ou quitte le réacteur sans qu'il se dépose.

L'analyse par Diffraction de Rayons X (DRX) du dépôt sur la surface des billes (non présentée ici) n'a pas permis de mettre en évidence le dépôt de Cu ou du ZnO sur la surface d'alumine. Ceci s'explique par la teneur en matière déposée, relativement faible, qui se situe au-dessous

de la limite de détection des DRX. De plus, les pics de diffraction obtenus, du dépôt, sont relativement larges et se superposent avec ceux du support.

Tableau IV. 4: Résultats d'analyses ICP de X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃

Echantillon	Pourcentage du cuivre et du zinc dans le précurseur	Masse du cuivre par bille d'alumine (µg)	Masse du zinc par bille d'alumine (µg)	Pourcentage du cuivre et du zinc sur la surface des billes
CuO/Al ₂ O ₃	Cu : 100% et Zn : 0%	1,43	0	Cu : 100%
60%CuO-40%ZnO/Al ₂ O ₃	Cu : 60% et Zn : 40%	0,32	0,168	Cu : 65% et Zn : 35%
30%CuO-70%ZnO/Al ₂ O ₃	Cu : 30% et Zn : 70%	0,21	0,43	Cu : 33% et Zn : 67%

IV.6.1.3. Caractérisation de CuO/Al₂O₃

La Figure IV. 19 présente le spectre d'analyse élémentaire effectué par EDX sur une bille d'alumine sur laquelle on a déposé du CuO par FSP. On s'intéresse aux pics les plus intenses de Cu, d'Al et d'O puis aux autres éléments présents sous forme de traces. Sur le spectre, on distingue, vers 0,95 eV, la raie caractéristique du Cu et, vers 1,5 eV, la raie caractéristique d'Al due à l'utilisation de la bille d'alumine comme un support du dépôt. L'oxygène détecté pourrait appartenir à l'alumine ou au dépôt de cuivre. Dans ce dernier cas, on aurait déposé l'oxyde de cuivre. Le degré d'oxydation sera déterminé par analyse Raman et par MET par la suite. Ainsi, ces résultats confirment les résultats d'ICP OES et la présence d'un dépôt de cuivre sur la surface des billes d'Al₂O₃. En revanche, il existe quelques raies témoignant de la présence de contaminations sous forme de traces.

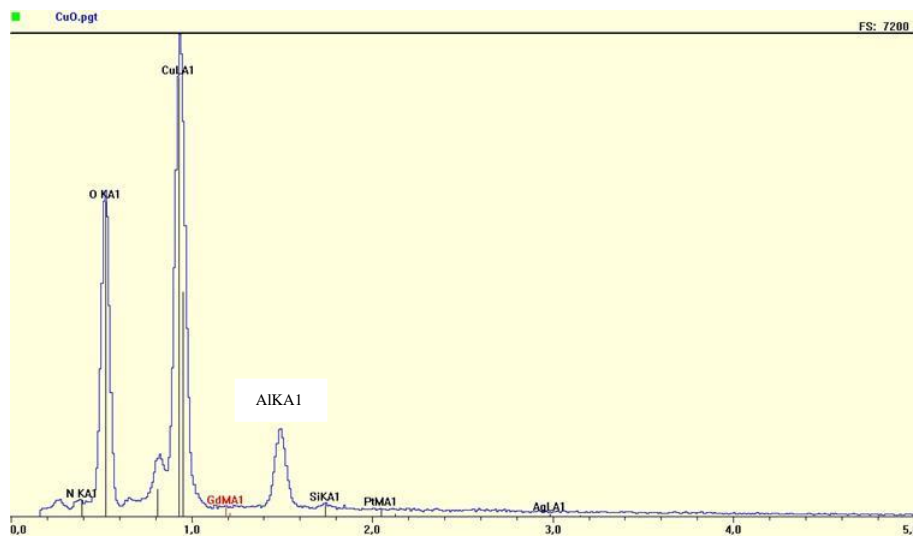
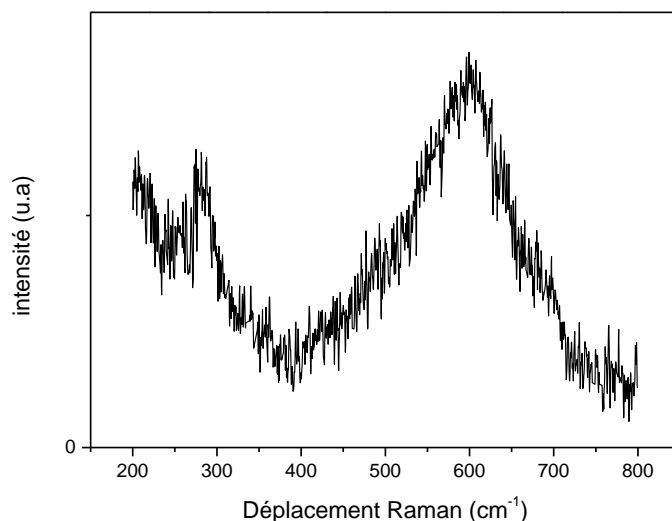


Figure IV. 19: Spectre EDX du catalyseur CuO/Al₂O₃

Le spectre de l'analyse Raman du CuO/Al₂O₃ est présenté sur la Figure IV. 20. Les bandes observées vers 280, 340 et 610 cm⁻¹ sont en accord avec celles rapportées par (Luo et al., 2005), (Ilinich et al., 2007) et (Liu et al., 2016) et correspondent à l'oxyde de cuivre. En effet, Luo *et al.* (Luo et al., 2005) ont élaboré des catalyseurs à base de cuivre CuO/Al₂O₃ par voie d'imprégnation pour l'oxydation du monoxyde de carbone CO. Les auteurs ont rapporté que les trois bandes situées à 290, 340 et 628 cm⁻¹ sont associées avec le CuO. Ilinich *et al.* (Ilinich et al., 2007) ont, quant à eux, étudié le mécanisme de désactivation de Cu/Al₂O₃ dans la réaction de water-gas shift (WGS). Ces auteurs ont rapporté que la bande à 292 cm⁻¹ correspond à l'oxyde de cuivre (CuO). Liu *et al.* (Liu et al., 2016) ont développé des catalyseurs à base de cuivre et de tungstène déposés sur l'alumine pour l'hydrogénation du glucose. Ces auteurs ont rapporté que tandis que l'alumine ne présente aucun mode actif pour le Raman, l'oxyde de Cuivre (CuO) présente 3 bandes caractéristiques à 293, 341 et 629 cm⁻¹. Nous constatons alors qu'il existe un déplacement des bandes caractéristiques de l'oxyde de cuivre qui peut être dû à la présence de contraintes internes dans le matériau après la déposition sur la surface des billes d'alumine.

**Figure IV. 20:** Spectre Raman du catalyseur CuO/Al₂O₃ élaborés par FSP

Les images obtenues par MEB du CuO/Al₂O₃ sont présentées sur la Figure IV. 21. La Figure IV. 21 (a) montre la surface de la bille d'alumine, avec un agrandissement de 5 kX, sur laquelle on peut apercevoir des particules d'oxyde de cuivre réparties de manière aléatoire. Le dépôt ne

couvre pas toute la surface de l'alumine. Il s'agit plutôt d'îlots ou d'agrégats de tailles variables (Figure IV. 21 (b)). Bien que nous puissions estimer la taille moyenne des grains à 100 nm, il existe des agglomérats de taille de l'ordre de 500 nm.

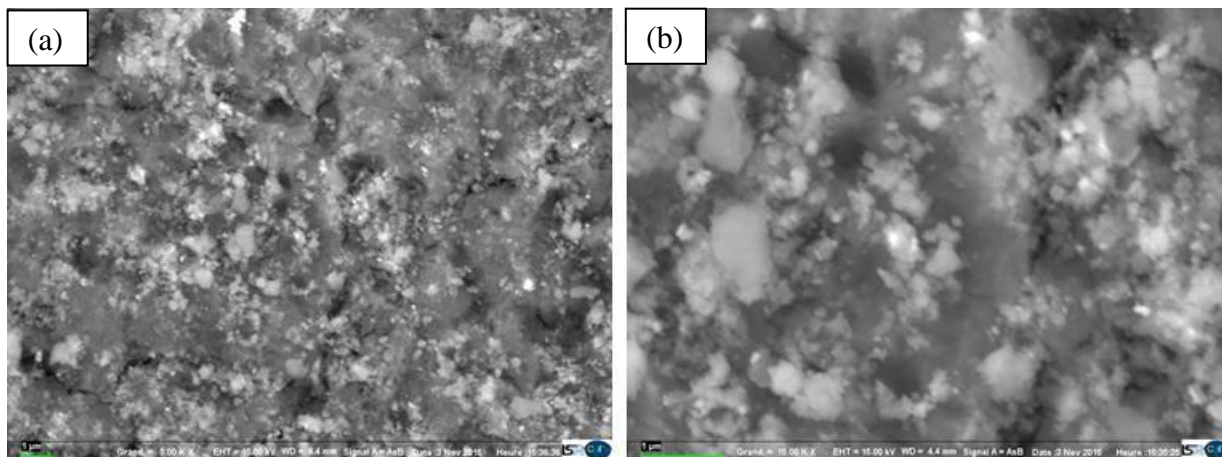


Figure IV. 21: Images MEB de CuO/Al₂O₃ élaboré par FSP à un agrandissement 5kX (a) et 15kX (b)

IV.6.1.4. Caractérisation du dépôt sur la surface des parois du réacteur FSP

Compte tenu de la faible quantité de dépôt sur les billes d'alumine, nous avons réalisé l'analyse MET sur un échantillon prélevé de la surface des parois du réacteur FSP. Le dépôt a été gratté de la surface des parois avant d'être mis en suspension dans une solution d'éthanol à l'aide d'un ultrason. Une goutte de cette suspension finale a été prélevée et disposée sur la grille d'analyse. Cette grille a été caractérisée par un Microscope Electronique de Transmission (MET) afin d'obtenir des micrographies de haute résolution. Les clichés MET ont été effectués sur un microscope JEOL 2011, fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV, équipé d'un filtre GIF 2000 de chez Gatan.

En couplant le MET avec l'analyse EDX (Energy Dispersive using X-ray), on peut également déterminer la composition chimique du dépôt. La Figure IV. 22 présente le résultat de cette analyse qui a été réalisée sur la zone de l'échantillon présenté sur la Figure IV. 23 (a). Sur le spectre de l'analyse élémentaire, on distingue, vers 540 eV, la raie caractéristique de l'oxygène et, vers 930 eV, la raie caractéristique du cuivre. Les résultats de l'analyse montrent que le cuivre présente 53% molaire tandis que l'oxygène présente 47% molaire. Ceci montre que le dépôt est de l'oxyde de cuivre (CuO), ce qui est en conformité avec le résultat de l'analyse Raman effectuée sur le dépôt sur la surface des billes d'alumine.

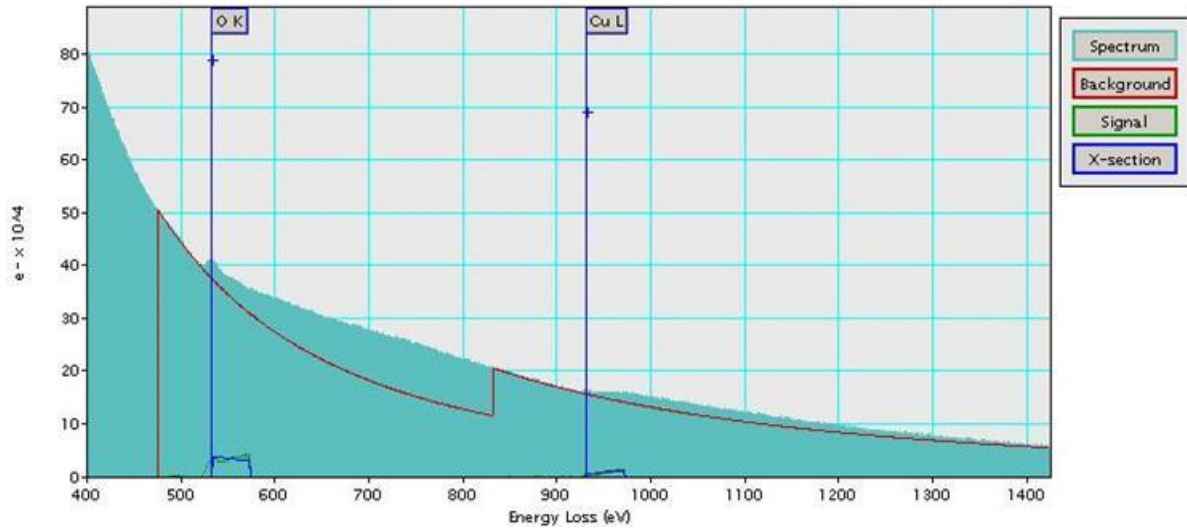


Figure IV. 22: Spectre EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) du CuO, déposé sur la surface du réacteur FSP, réalisé par MET

La Figure IV. 23 et la Figure IV. 24 présentent trois images MET montrant trois zones différentes de l'échantillon. La taille moyenne des grains varie entre 20 et 50 nm. Nous constatons la présence de deux types de formes : sphérique et lamellaire et une différence de contraste qui peut être liée aux différentes orientations cristallographiques des particules. Ces différentes orientations sont mises en évidence sur la Figure IV. 25. En effet, cette dernière figure illustre un cliché de diffraction des électrons sur le dépôt de CuO. Chaque anneau correspond à une famille de particules avec une orientation cristallographique différente.

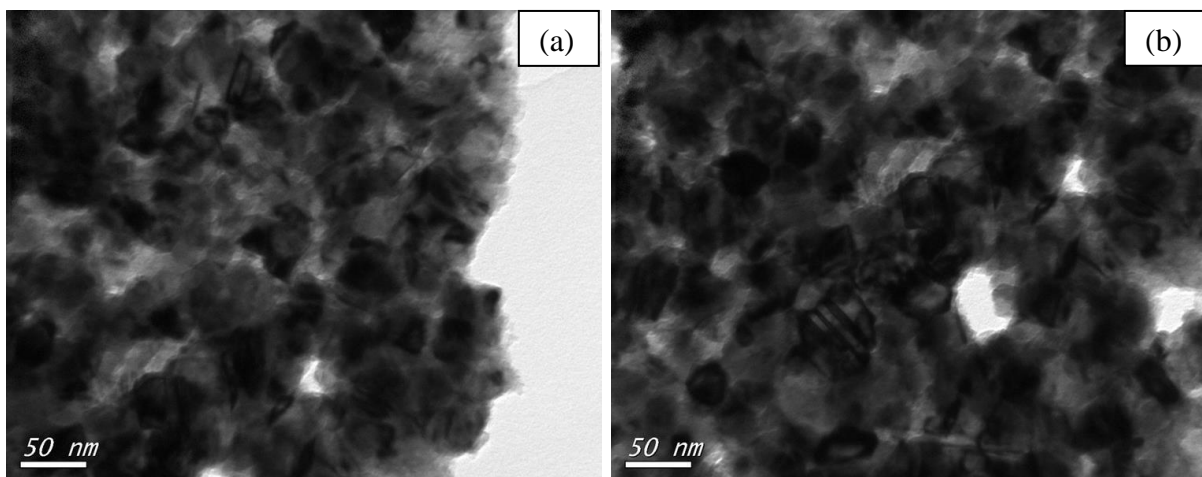


Figure IV. 23: Images MET de CuO déposé sur les parois du réacteur FSP

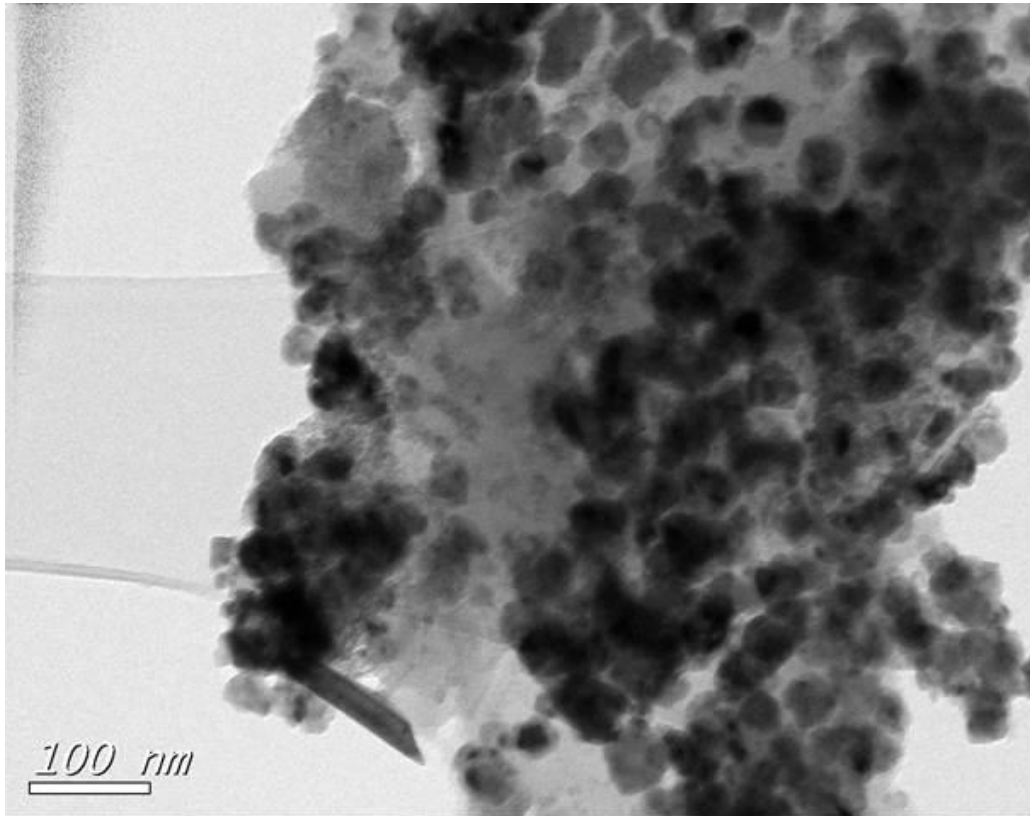


Figure IV. 24: Images MET de CuO déposé sur les parois du réacteur FSP

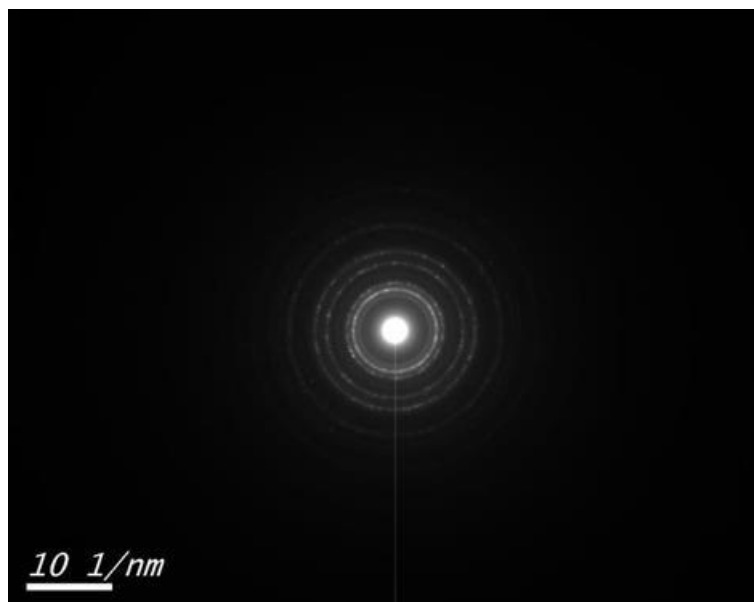


Figure IV. 25: Cliché de diffraction des électrons du CuO déposé sur la surface du réacteur FSP

IV.6.1.5. Caractérisation de 60%CuO-40%ZnO/Al₂O₃

Le catalyseur 60%CuO-40%ZnO/Al₂O₃ a été également caractérisé par ICP, MEB et EDX. Les résultats de l'analyse ICP ont été présentés au Tableau IV. 4. La Figure IV. 26 présente le spectre d'analyse élémentaire effectué par EDX sur une bille d'alumine sur laquelle nous avons déposé du 60%CuO-40%ZnO par FSP. Sur le spectre, on distingue, vers 0,95 eV, la raie caractéristique du Cu, vers 0,98 eV la raie du Zn et vers 1,5 eV celle d'Al. La raie caractéristique d'Al est due à l'utilisation de la bille d'alumine comme un support du dépôt. Ainsi, ces résultats confirment les résultats d'ICP OES et la présence d'un dépôt de cuivre et de zinc sur la surface des billes d'Al₂O₃. En revanche, il existe quelques raies témoignant de la présence de contaminations sous forme de traces. Cette contamination peut être liée à l'utilisation d'un support, sous forme de tamis, en métal afin de maintenir les billes d'alumine au niveau des spires et dans la zone de plasma. Il est possible que les espèces actives, telles que l'oxygène naissant, arrachent des particules de ce métal avant que ces particules se déposent sur la surface de l'alumine.

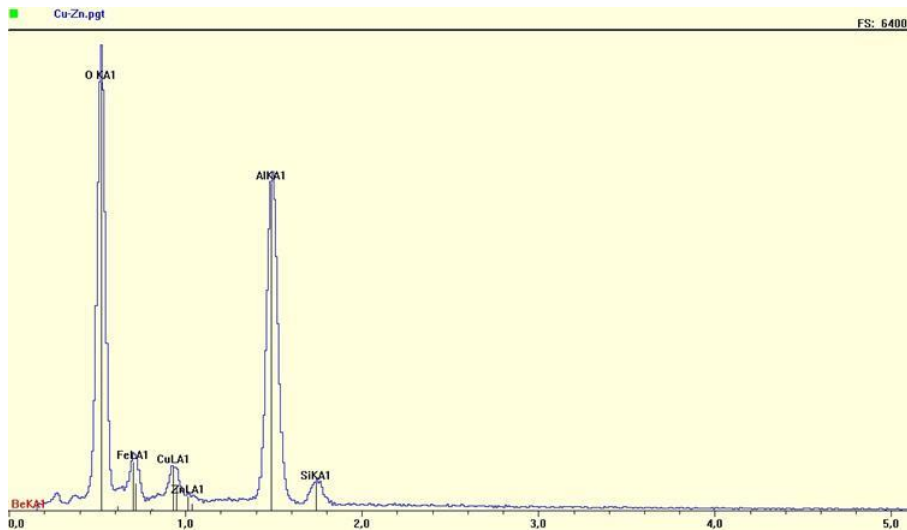


Figure IV. 26: Spectre EDX du catalyseur 60%CuO-40%ZnO/Al₂O₃

Les images obtenues par MEB sont représentées sur la Figure IV. 27. La Figure IV. 27 (a) montre la surface de la bille d'alumine, avec un agrandissement de 5 kX, sur laquelle on peut apercevoir des particules d'oxyde de cuivre et de zinc réparties de manière aléatoire. Il est à noter qu'il est difficile de distinguer les particules de cuivre et les particules de zinc comme ils sont voisins dans le tableau périodique. Ceci fait que les contrastes des deux éléments sont similaires. Le dépôt est sous forme de grains de taille plus homogène que dans le cas de

CuO/Al₂O₃ (cf. Figure IV. 21 (b)). La taille moyenne des grains est de l'ordre de 50 nm et il existe moins d'agglomérats que dans le cas de CuO/Al₂O₃. Ceci pourrait signifier que la dispersion de CuO a été améliorée par l'ajout de ZnO ce qui serait en conformité avec les résultats rapportés par (Spivey and Matsuhisa, 1996), (Tsai et al., 2012).

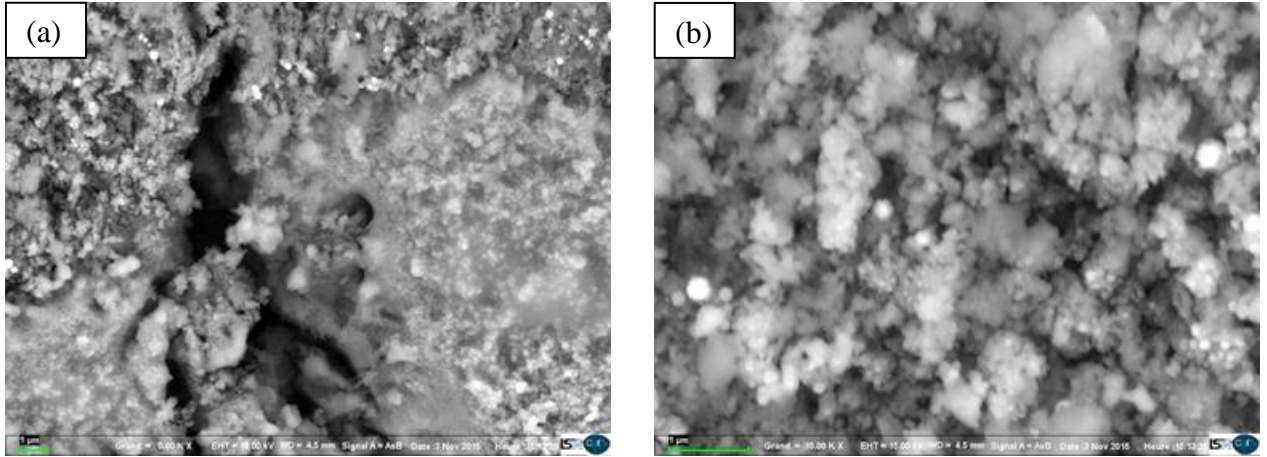


Figure IV. 27: Images MEB de 60% CuO-40% ZnO/Al₂O₃ élaboré par FSP à un agrandissement 5 kX (a) et 15 kX (b)

IV.6.1.6. Caractérisation de 30% CuO-70% ZnO/Al₂O₃

De même nous avons élaboré le 30% CuO-70% ZnO/Al₂O₃. Les images obtenues par MEB sont représentées sur la Figure IV. 28. L'ensemble des remarques pour décrire le dépôt de 60% CuO-40% ZnO/Al₂O₃ restent valables.

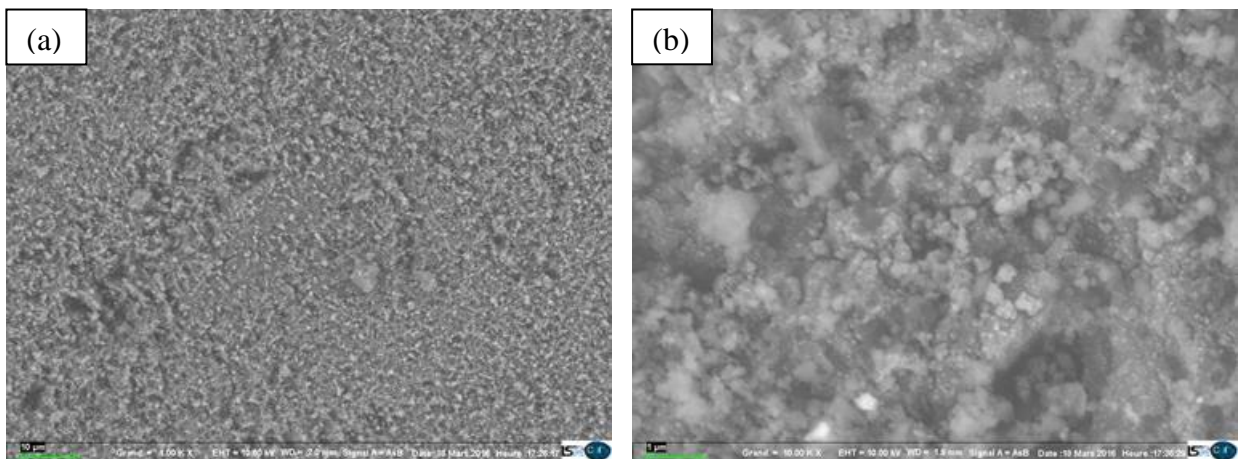


Figure IV. 28: Images MEB de 30% CuO-70% ZnO/Al₂O₃ élaboré par FSP à un agrandissement 1 kX (a) et 10 kX (b)

IV.6.2. NiCo/Al₂O₃

IV.6.2.1. Justification du choix

Le NiCo/Al₂O₃ est un catalyseur classique pour la réaction de Fischer-Tropsch (Bradford and Vannice, 1999). La résistance du cobalt à la réaction de « water gaz shift » $H_2O+CO=CO_2+H_2$ (Jacobs et al., 2014), responsable de la diminution du rendement en carburant liquides, rend le cobalt intéressant pour l'application de Fischer-Tropsch ou dans le RSM. Le nickel est ajouté afin de tirer profits de sa grande activité catalytique (Zeng et al., 2015) mais aussi pour réduire la température de réduction de l'oxyde de cobalt. Rappelons que nous avons préparé le NiCo/Al₂O₃ par imprégnation en s'inspirant de (Rahemi et al., 2013). Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu tester l'influence de ce catalyseur, largement étudié dans la littérature (Snoeckx and Bogaerts, 2017), sur la distribution des produits liquides du RSM.

IV.6.2.2. Caractérisation de NiCo/Al₂O₃

La Figure IV. 29 présente le spectre d'analyse élémentaire effectué par EDX du dépôt de Ni-Co sur des billes d'alumine obtenu par imprégnation. Sur ce spectre, on distingue, vers 0,78 eV, la raie caractéristique du Co et, vers 0,90 eV, la raie caractéristique du Ni. La raie caractéristique d'Al et celle de l'O apparaissent comme évoqué précédemment vers 1,5 eV et 0,55 eV respectivement. Ainsi, ces résultats confirment la présence d'un dépôt de nickel et de cobalt sur la surface des billes d'Al₂O₃.

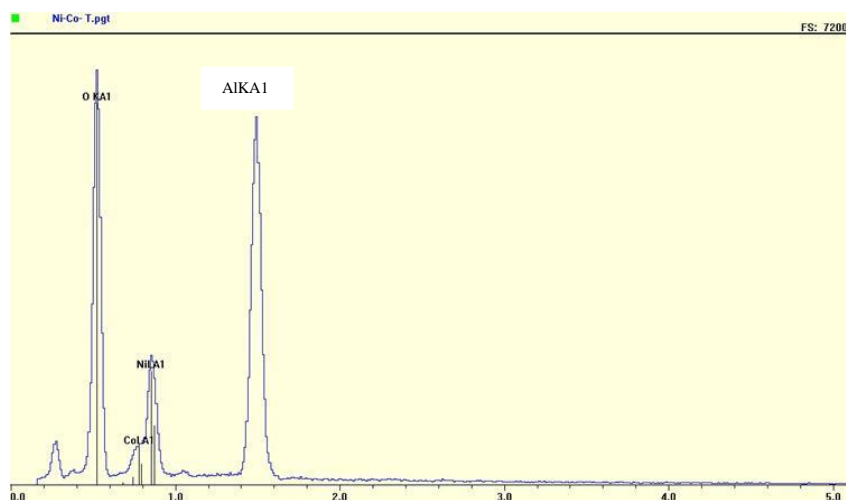


Figure IV. 29: Spectre EDX du catalyseur 77%Ni-23%Co/Al₂O₃

Les images obtenues par MEB du Ni-Co/Al₂O₃ sont présentées sur la Figure IV. 30. La Figure IV. 30 (a) montre la surface de bille d'alumine sur laquelle nous pouvons constater la présence de plusieurs grains de taille homogène, nanométrique, avec une bonne dispersion. Nous pouvons également constater la présence du dépôt à l'intérieur des pores.

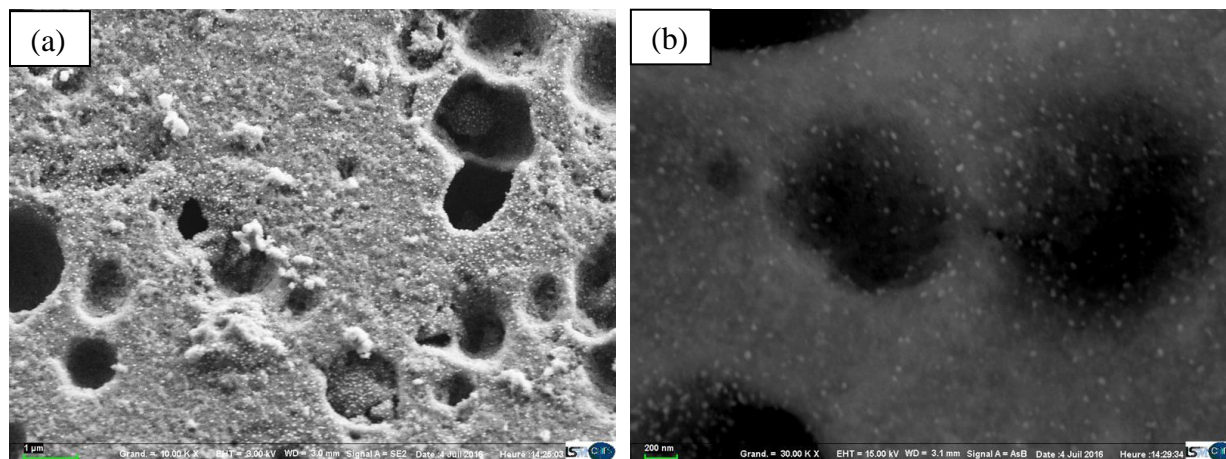


Figure IV. 30: Images MEB de 77%Ni-23%Co/Al₂O₃ élaboré par imprégnation à un agrandissement 10 kX (a) et 30 kX (b)

IV.6.3. TiO₂/SiO₂ et Ag/TiO₂/SiO₂

IV.6.3.1. Justification du choix

Le TiO₂ est un semi-conducteur à effets photo-catalytique remarquable. Son élaboration par chimie douce (sol gel) nécessite plusieurs étapes et des conditions strictes telles que : le taux d'hydrolyse, la nature et la quantité de solvant, la température d'élaboration etc... Développer un procédé d'élaboration de TiO₂ en une seule étape sans l'utilisation de solvant est très intéressant et plus pratique pour l'application à l'échelle industrielle. Au cours de ce travail, nous avons utilisé le procédé FSP pour déposer le dioxyde de titane en une seule étape sur la surface des billes de borosilicate.

Les conditions d'élaboration sont indiquées au Tableau IV. 2. Il est à noter que l'injection de l'oxygène avec l'argon dans le réacteur FSP a pour objectif de limiter le dépôt du carbone, issu du précurseur de titane, lors de l'élaboration. Suite au dépôt de TiO₂, nous avons traité le lit des billes de TiO₂/SiO₂ par un plasma d'oxygène durant 20 min, ensuite dans un four tubulaire ouvert à une température de 450°C pendant une heure pour enlever le carbone issu du précurseur organique (le tétra-isopropoxyde de titane).

Le $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ est un photo-catalyseur largement étudié dans la littérature. Le principe d'activation de ce catalyseur repose sur l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction de TiO_2 . Ceci permettra de former une paire électron-trou, *i.e.* l'émission d'un électron vers un niveau de la bande de conduction et la formation d'un trou dans la bande de valence. Cette paire électron-trou conduira à des réactions d'oxydo-réduction et à la formation des radicaux libres ce qui pourrait améliorer la réactivité.

Bien que Sano *et al.* (Sano et al., 2006) ont estimé que la quantité des photons émis au sein de la décharge est trop faible pour activer le TiO_2 , le catalyseur $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a permis d'améliorer les performances de procédé d'élimination d'acétaldéhyde dans un réacteur DBD cylindrique, dans le cadre des travaux de (JIA, 2013). Par conséquent, il était intéressant de tester ce catalyseur dans notre configuration afin d'étudier le résultat de son couplage avec un plasma pour le RSM.

IV.6.3.2. Caractérisation de TiO_2

La Figure IV. 31 présente le spectre d'analyse élémentaire effectué par EDX sur une bille de borosilicate sur laquelle on a déposé du TiO_2 . Sur ce spectre, on distingue, vers 4,20 eV, la raie caractéristique du Ti et, vers 1,90 eV, la raie caractéristique du Si. La raie caractéristique du C apparaît vers 1,4 eV juste au voisinage d'une deuxième raie caractéristique du Ti vers 1,35 eV. Le carbone provient du précurseur organique du titane utilisé. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats du Raman qui seront présentés ci-dessous.

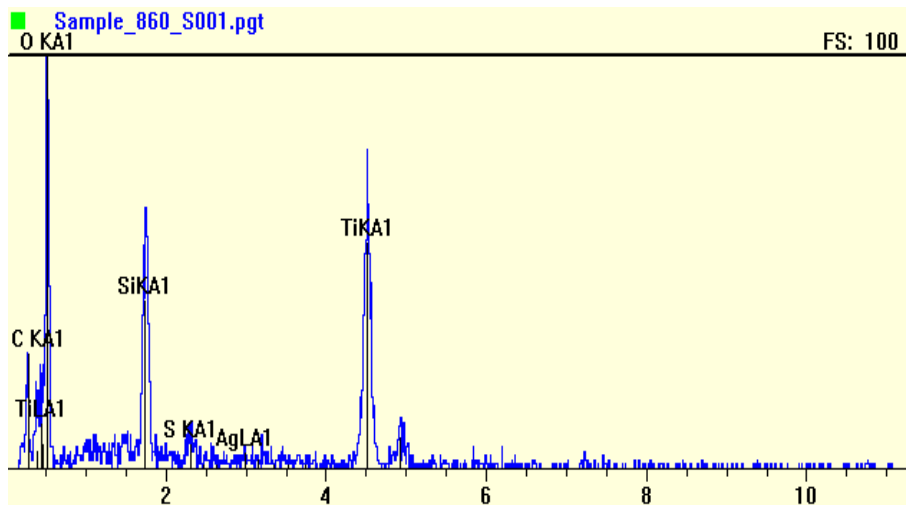


Figure IV. 31: Spectre EDX du catalyseur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ élaboré par FSP

Les images obtenues par MEB du $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sont présentées sur la Figure IV. 32. La Figure IV. 32 (a), obtenue avant la calcination du dépôt, montre la surface de bille de borosilicate sur laquelle nous pouvons constater la présence de plusieurs grains. Nous pouvons constater que les grains sont dispersés d'une manière aléatoire et qu'ils ont une taille qui varie entre 20 et 40 nm. Nous constatons également la présence des agglomérats qui ont une taille de l'ordre de 200 nm. La Figure IV. 32 (b) montre l'état de dépôt après la calcination à 450 °C pendant 1 heure. Nous pouvons constater l'agglomération de plusieurs grains, à cause de la température de calcination, pour former des clusters de taille qui varie entre 200 et 300 nm.

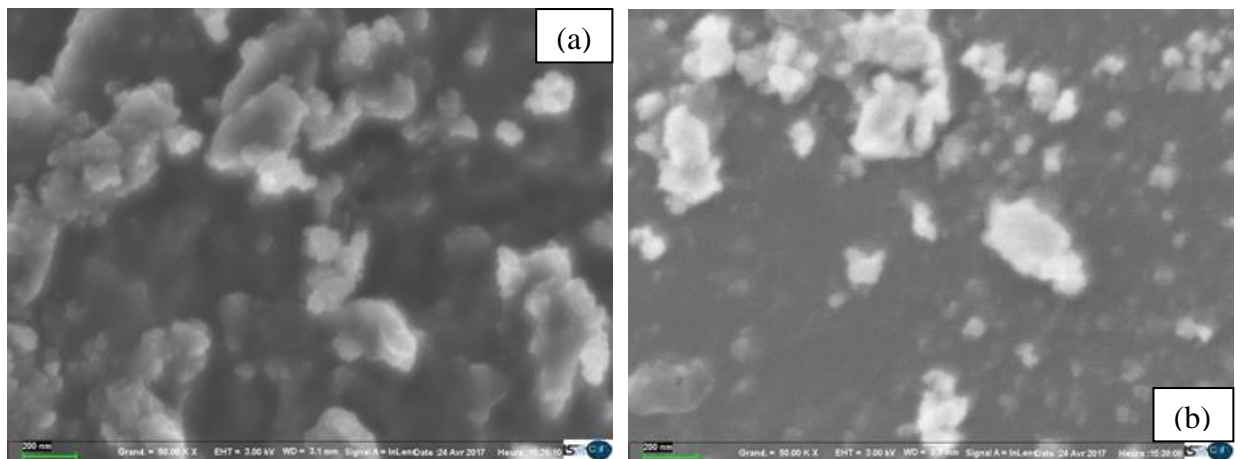


Figure IV. 32: Images MEB de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ élaboré par FSP à un agrandissement 50 kX, non calciné (a) et calciné (b)

IV.6.3.3. Caractérisation de l'Ag/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

La Figure IV. 33 présente le spectre d'analyse élémentaire effectué par EDX sur une bille de borosilicate sur laquelle on a déposé du TiO_2 et ensuite de l'argent. Sur ce spectre, on distingue, vers 1,35 eV et 4,20 eV, les deux raies caractéristiques du Ti et, vers 2,40 eV, la raie caractéristique de l'Ag. La raie caractéristique du C apparaît vers 1,4 eV et celle du Si vers 1,90 eV. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats du Raman réalisés sur l'Ag/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ présentés ci-dessous. Ainsi, ces résultats confirment la présence d'un dépôt d'argent sur la surface des billes de SiO_2 couvertes par le TiO_2 .

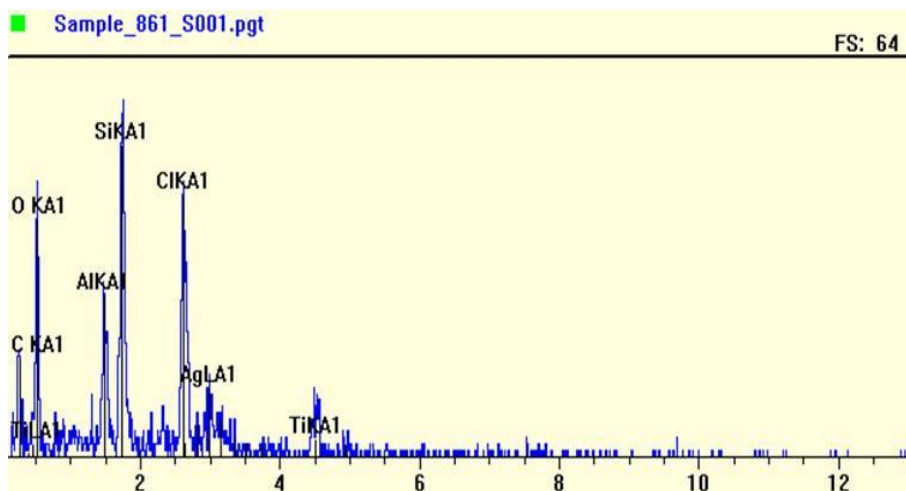


Figure IV. 33: Spectre EDX du catalyseur Ag/TiO₂/Al₂O₃ élaboré par FSP

Les spectres de l'analyse Raman de TiO₂/SiO₂ et de l'Ag/TiO₂/SiO₂ sont présentés sur la Figure IV. 34. Les bandes observées vers 147, 198, 395, 513, 642 cm⁻¹ sont en accord avec celles rapportées par (Romero and Binions, 2013) et correspondent au TiO₂ phase anatase. Les bandes observées vers 235, 242, 356, 435 cm⁻¹, quant à eux, sont en accord avec celles rapportées par (Martina et al., 2012) et correspondent aux modes élongation/flexion d'Ag-O (stretching/bending modes) La bande vers 140 cm⁻¹ correspond au mode vibrationnel du réseau Ag (lattice vibrational mode). Cette dernière bande pourrait également correspondre à des particules de TiO₂ en phase rutile. Mais l'absence des autres bandes caractéristiques de cette dernière phase, vers 447, 612 et 826 cm⁻¹, laissent penser que la bande vers 140 cm⁻¹ correspond au mode vibrationnel du réseau Ag. Ainsi l'analyse Raman est en conformité avec les résultats de l'analyse élémentaire EDX et confirment la présence d'un dépôt d'argent et de dioxyde de titane.

Les images obtenues par MEB de Ag/TiO₂/SiO₂ sont représentées sur la Figure IV. 35. La Figure IV. 35 (a) montre la surface de bille de borosilicate sur laquelle nous pouvons constater la présence de plusieurs grains de TiO₂ et d'Ag à un agrandissement de 5 kX. Nous pouvons constater que les grains sont dispersés d'une manière aléatoire et couvre pratiquement toute la surface de SiO₂. Les grains ont une taille de l'ordre de 30 nm. Nous constatons également la présence d'agglomérats d'environ 200 nm.

La Figure IV. 35 (b), quant à elle, montre le dépôt d'Ag/TiO₂/SiO₂ à grand agrandissement (50 kX). Sur cette dernière figure, Nous distinguons deux familles de grains. Une famille ayant une faible luminosité correspondant probablement aux grains de TiO₂ et une autre famille ayant une

forte luminosité correspondant aux grains de l'Ag. Cette différence de luminosité peut être attribuée à la différence entre les rayons atomiques des deux composés.

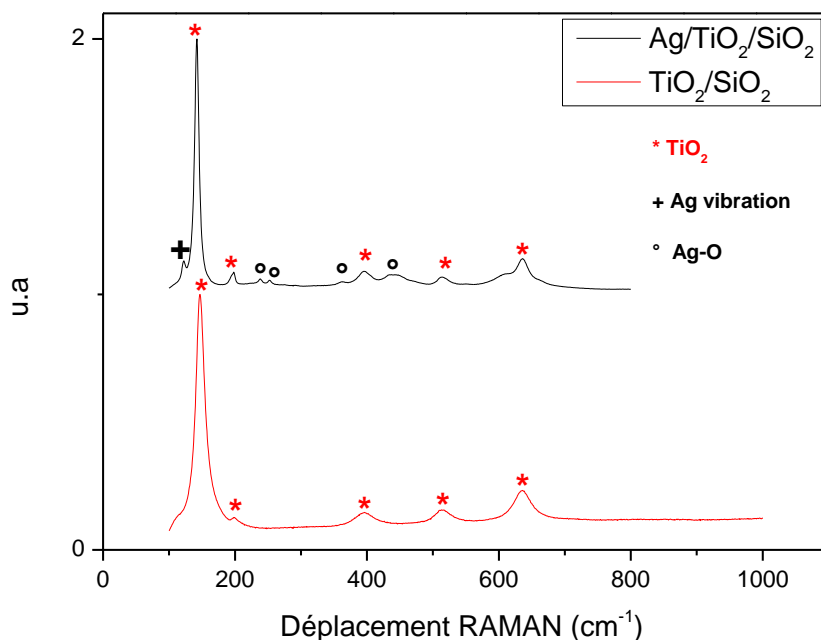


Figure IV. 34: Spectres Raman du $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ élaborés par FSP

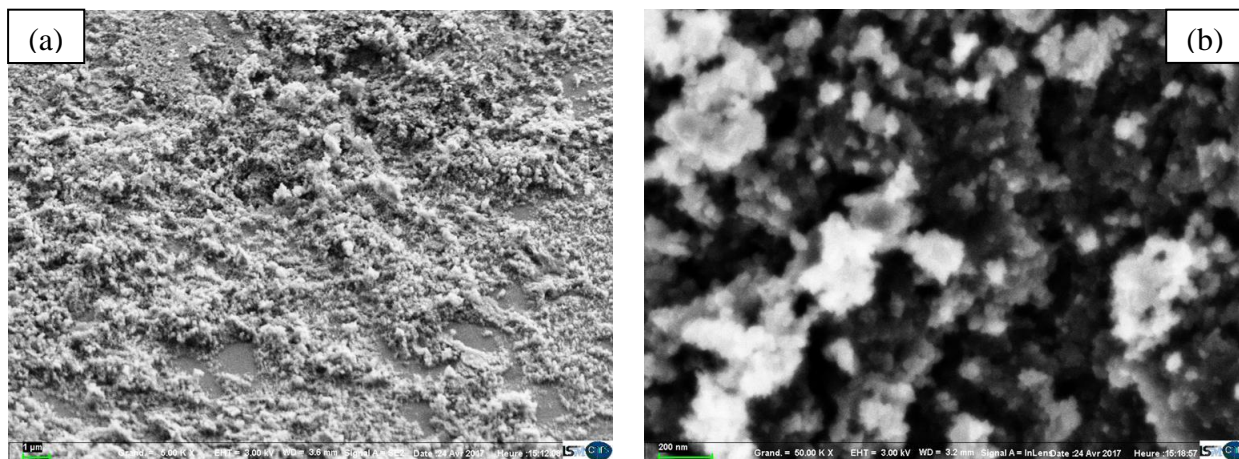


Figure IV. 35: Images MEB de $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ élaboré par FSP à un agrandissement 5 kX (a) et 50 kX (b)

IV.6.4. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le Pt et le Ru sont des métaux nobles et des catalyseurs parmi les plus anciens qui ont été utilisés pour le RSM (Bradford and Vannice, 1999). Ces deux catalyseurs ont été élaborés par

voie Polyol en vue d'être testés dans notre procédé. L'élaboration et la caractérisation de ces deux catalyseurs ont été réalisées par l'équipe « Nanomatériaux » au laboratoire ITODYS dans le cadre d'une collaboration (Ben-Ahmed, 2013) (*cf.* § IV.4.2).

Les deux catalyseurs élaborés ont été caractérisés, au laboratoire ITODYS, par MET afin d'étudier la morphologie du dépôt mais également la taille des grains du catalyseur déposés sur la surface d' Al_2O_3 . Les images obtenues par MET sont présentées sur la Figure IV. 36. La Figure IV. 36 (a) montre des particules de Ru de taille moyenne de 2,5 nm réparties de manière homogène sur le support d' Al_2O_3 mais également dans la solution. Ceci indique que la nucléation du Ru ne se fait pas uniquement sur la surface du support, mais également dans la solution. La Figure IV. 36 (b), quant à elle, montre des particules de Pt de taille moyenne de 2,6 nm réparties de manière homogène sur le support d' Al_2O_3 . Ces résultats mettent en évidence le dépôt du platine et du ruthénium sur la surface d'alumine par voie polyol. L'analyse XPS quantitative a montré que la teneur massique en Ru ou en Pt est égale à 1% (Ben-Ahmed, 2013).

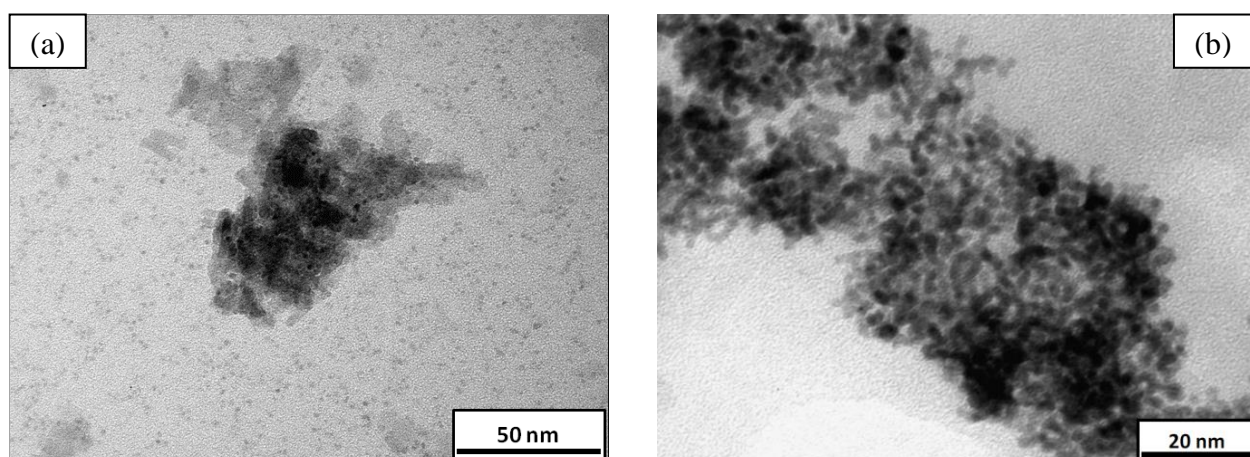


Figure IV. 36: Images MET des catalyseurs Ru/ Al_2O_3 (a) et Pt/ Al_2O_3 (b) préparés par voie Polyol (Ben-Ahmed, 2013)

IV.7. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux dispositifs expérimentaux : le dispositif de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive (SDBD) pour réaliser le Reformage à Sec du Méthane (RSM) et le dispositif de dépôt de catalyseurs Fluidized Spray Plasma (FSP). Ces deux dispositifs représentent les deux volets de la partie expérimentale de ce travail de thèse.

Le premier dispositif (RSM) a été développé afin d'étudier le RSM dans un réacteur plasma atmosphérique (SDBD) qui a été conçu au laboratoire. Nous avons expliqué les différentes techniques chromatographiques utilisées lors de ce travail afin d'analyser les produits gazeux mais également les produits liquides de la réaction du reformage à la sortie du réacteur. Nous avons également expliqué la mise en place de deux méthodes de mesure de la puissance électrique injectée dans la décharge et nous les avons comparé.

Le deuxième dispositif (FSP) a été développé pour élaborer des catalyseurs à base de métaux de transition destinés à l'utilisation dans le premier réacteur (le réacteur de RSM). Cette méthode tire avantage de la simplicité de la technique spray et de la grande réactivité du milieu plasma à basse pression. Ce couplage offre l'avantage de la possibilité d'utiliser une large gamme de précurseurs. Les différentes techniques de caractérisation de catalyseurs élaborés lors de ce travail ont été présentées.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons caractérisé les différentes particules élaborées par FSP ou par imprégnation. Les techniques de caractérisations employées ont permis de démontrer que nous avons réussi à déposer de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc sur la surface des billes d'alumine par la méthode FSP. L'analyse ICP a montré que la composition de dépôt est similaire à celle de la solution précurseur. Ceci montre qu'en utilisant la méthode FSP, on peut contrôler la composition de dépôt en jouant sur la composition de la solution précurseur. Les images MEB ont démontré que l'utilisation de zinc comme promoteur a permis d'améliorer la dispersion des particules déposées sur la surface d'alumine et de réduire la taille ainsi que le nombre des agglomérats. La taille moyenne des particules déposées est de l'ordre de 50 nm.

Par la suite, nous avons utilisé le procédé FSP pour déposer du TiO_2 et de l' $\text{Ag/TiO}_2/\text{SiO}_2$. L'analyse élémentaire par EDX a confirmé ces deux dépôts. Les images MEB ont montré que les grains de TiO_2 et de l'Ag sont dispersés d'une manière aléatoire et qu'ils ont une taille qui varie entre 20 et 40 nm. L'analyse Raman, quant à lui, a confirmé le dépôt de l'Ag et de TiO_2 et a permis de déterminer la phase cristalline de TiO_2 déposé, à savoir : phase anatase.

De même pour le $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3$, les résultats des caractérisations laissent affirmer le dépôt du nickel et de cobalt, même à l'intérieur des pores du support.

IV.8. Références

- ADAMOVICH, I., BAALRUD, S. D., BOGAERTS, A., BRUGGEMAN, P. J., CAPPELLI, M., COLOMBO, V., CZARNETZKI, U., EBERT, U., EDEN, J. G., FAVIA, P., GRAVES, D. B., HAMAGUCHI, S., HIEFTJE, G., HORI, M., KAGANOVICH, I. D., KORTSHAGEN, U., KUSHNER, M. J., MASON, N. J., MAZOUFFRE, S., THAGARD, S. M., METELMANN, H. R., MIZUNO, A., MOREAU, E., MURPHY, A. B., NIEMIRA, B. A., OEHRLEIN, G. S., PETROVIC, Z. L., PITCHFORD, L. C., PU, Y. K., RAUF, S., SAKAI, O., SAMUKAWA, S., STARIKOVSKAIA, S., TENNYSON, J., TERASHIMA, K., TURNER, M. M., VAN DE SANDEN, M. C. M. & VARDELLE, A. 2017. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 323001.
- AGILENT 2007. Colonnes Agilent J&W pour la CPG Guide de sélection. <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5989-6159FR.pdf>: Agilent.
- ALLEGRAUD, K. 2008. *Décharge à Barrière Diélectrique de Surface: Physique et procédé*. L'ECOLE POLYTECHNIQUE.
- ARENA, F., BARBERA, K., ITALIANO, G., BONURA, G., SPADARO, L. & FRUSTERI, F. 2007. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Journal of Catalysis*, 249, 185-194.
- AZOUANI, R., MICHAU, A., HASSOUNI, K., CHHOR, K., BOCQUET, J.-F., VIGNES, J.-L. & KANAIEV, A. 2010. Elaboration of pure and doped TiO₂ nanoparticles in sol–gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis. *Chemical engineering research and design*, 88, 1123-1130.
- BABA, K. 2013. *Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc -Application aux cellules photovoltaïques-*. Paris XIII.
- BARBILLAT, J., BOUGEARD, D., BUNTINX, G., DELHAYE, M., DHAMELIN COURT, P. & FILLAUX, F. 1999. Spectrométrie raman. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 9, 1-31.
- BEN-AHMED, N. 2013. *Elaboration par la voie polyol et caractérisation de catalyseurs M/Al₂O₃ (M = Ru, Pt, Ni, Co). Application à la réaction de reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone par plasma-catalyse*. Master, Université Paris Diderot.
- BOGAERTS, A., WANG, W., BERTHELOT, A. & GUERRA, V. 2016. Modeling plasma-based CO₂ conversion : crucial role of the dissociation cross section. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 055016.
- BRADFORD, M., C, J & VANNICE, M. A. 1999. CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41, 1-42.
- BRONKHORST, H.-T. Débitmètres Massiques et Régulateurs de Débit Massique à effet thermique pour gaz. *In: HIGH-TECH, B. (ed.)*. https://www.bronkhorst.fr/files/downloads/brochures_french/elflowfr.pdf.
- BUTTERWORTH, T. & ALLEN, R. W. K. 2017. Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 065008.
- FIEVET, F., LAGIER, J. P. & FIGLARZ, M. 2013. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bulletin*, 14, 29-34.
- FRAYRET, J., MERMET, J.-M. & PAUCOT, H. 2012. ICP-OES: couplage plasma induit par haute fréquence–spectrométrie optique.
- GIBALOV, V. I. & PIETSCH, G. J. 2000. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33, 2618.
- GIBALOV, V. I. & PIETSCH, G. J. 2012. Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements. *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 024010.
- GUAÏTELLA, O. 2006. *Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène*. doctorat, Ecole Polytechnique.
- HLM, Z. 2011. *Diffusion Raman* [Online]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Diffusion_Raman.
- HOSNI, M. 2014. *Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques*. Doctorat, Université Paris 13.

- ILINICH, O., RUETTINGER, W., LIU, X. & FARRAUTO, R. 2007. Cu–Al₂O₃–CuAl₂O₄ water–gas shift catalyst for hydrogen production in fuel cell applications: Mechanism of deactivation under start–stop operating conditions. *Journal of Catalysis*, 247, 112-118.
- JACOBS, G., MA, W. & DAVIS, B. 2014. Influence of Reduction Promoters on Stability of Cobalt/g-Alumina Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Catalysts*, 4, 49-76.
- JIA, Z. 2013. *Elaboration des matériaux composites nanostructurés Ag, Au/TiO₂ pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma*. Doctorat, Paris nord.
- LEE, J. K., KO, J. B. & KIM, D. H. 2004. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor. *Applied Catalysis A: General*, 278, 25-35.
- LIU, C., ZHANG, C., HAO, S., SUN, S., LIU, K., XU, J., ZHU, Y. & LI, Y. 2016. WO_x modified Cu/Al₂O₃ as a high-performance catalyst for the hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*, 261, 116-127.
- LUO, M.-F., FANG, P., HE, M. & XIE, Y.-L. 2005. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 243-248.
- MANLEY, T. 1943. The electric characteristics of the ozonator discharge. *Transactions of the electrochemical society*, 84, 83-96.
- MARTINA, I., WIESINGER, R., JEMBRIH-SIMBÜRGER, D. & SCHREINER, M. 2012. Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database. *E-Preservation Science: Morana RTD [Online]*, 1-8.
- MEI, D., ASHFORD, B., HE, Y.-L. & TU, X. 2017. Plasma-catalytic reforming of biogas over supported Ni catalysts in a dielectric barrier discharge reactor: Effect of catalyst supports. *Plasma Processes and Polymers*, 14, 1600076.
- MIYAZAKI, A., BALINT, I., AIKA, K.-I. & NAKANO, Y. 2001. Preparation of Ru Nanoparticles Supported on γ -Al₂O₃ and Its Novel Catalytic Activity for Ammonia Synthesis. *Journal of Catalysis*, 204, 364-371.
- NEYTS, E. C., OSTRIKOV, K. K., SUNKARA, M. K. & BOGAERTS, A. 2015. Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. *Chem Rev*, 115, 13408-46.
- OGATA, A., SHINTANI, N., MIZUNO, K., KUSHIYAMA, S. & YAMAMOTO, T. 1999. Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets. *IEEE Transactions on industry applications*, 35, 753-759.
- PINHAO, A. MOURA, BRANCO, J. & NEVES, A. J. incertitude mesure plasma. 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, July 5-10, 2015 2015 Antwerp, Belgium. <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/P-II-8-23.pdf>, 3.
- R.KUHN, E. & VICKERS, A. K. 2003. Complete Separation and Quantitation of Fusel Oils by Capillary GC. 2003 ed.: Agilent Technologies.
- RAHEMI, N., HAGHIGHI, M., BABALUO, A. A., JAFARI, M. F. & KHORRAM, S. 2013. Non-thermal plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of Co and Cu doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 16048-16061.
- ROLLETT, A. D. & KALU, P. N. 2008. *Microscopy: Overview of Different Methods* [Online]. <http://slideplayer.com/slide/2320013/>.
- ROMERO, L. & BINIONS, R. 2013. Effect of AC electric fields on the aerosol assisted chemical vapour deposition growth of titanium dioxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 230, 196-201.
- RUSTE, J. 2013. Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, 10.
- SANO, T., NEGISHI, N., SAKAI, E. & MATSUZAWA, S. 2006. Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245, 235-241.

- SNOECKX, R., AERTS, R., TU, X. & BOGAERTS, A. 2013. Plasma-Based Dry Reforming: A Computational Study Ranging from the Nanoseconds to Seconds Time Scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 4957-4970.
- SNOECKX, R. & BOGAERTS, A. 2017. Plasma technology—a novel solution for CO₂ conversion? *Chemical Society Reviews*, 46, 5805-5863.
- SNOECKX, R., ZENG, Y. X., TU, X. & BOGAERTS, A. 2015. Plasma-based dry reforming: improving the conversion and energy efficiency in a dielectric barrier discharge. *RSC Advances*, 5, 29799-29808.
- SPIVEY, J. J. & MATSUHISA, T. 1996. Structure of active sites of Cu-ZnO catalysts and selective formation of relevant precursors. *Catalysis*.
- TAKEMOTO, T., HE, D., TENG, Y., TABATA, K. & SUZUKI, E. 2002. The optimization of methanol yield in direct selective oxidation of methane with O₂ and NO in the presence of Cu-ZnO/Al₂O₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 179, 279-286.
- TIENG, S., AZOUANI, R., CHHOR, K. & KANAIEV, A. 2011. Nucleation– Growth of TiO₂ Nanoparticles Doped with Iron Acetylacetonate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 5244-5250.
- TRANCHANT, J. B., GUICHARD, J., LEBBE, N., PRÉVOT, J., SERPINET, A., TRANCHANT, J., TRANCHANT, J., BUZON, J., GUICHARD, N. & LEBBE, J. 1995. *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*.
- TSAI, Y.-T., MO, X. & GOODWIN, J. G. 2012. Synergy of Components in CuZnO and CuZnO/Al₂O₃ on Methanol Synthesis: Analysis at the Site Level by SSITKA. *Topics in Catalysis*, 55, 757-770.
- TU, X. & WHITEHEAD, J. C. 2012. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 439-448.
- VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017. How bead size and dielectric constant affect the plasma behaviour in a packed bed plasma reactor: a modelling study. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 085007.
- WANG, W., KIM, H.-H., VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017. Streamer propagation in a packed bed plasma reactor for plasma catalysis applications. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2467-2479.
- YUN, H. H. & ELI, R. 2004. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. 48, 297-345.
- ZENG, Y., ZHU, X., MEI, D., ASHFORD, B. & TU, X. 2015. Plasma-catalytic dry reforming of methane over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 256, 80-87.
- ZHANG, A.-J., ZHU, A.-M., GUO, J., XU, Y. & SHI, C. 2010. Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 156, 601-606.
- ZIMOWSKA, M., MICHALIK-ZYM, A., JANIK, R., MACHEJ, T., GURGUL, J., SOCHA, R., PODOBIŃSKI, J. & SERWICKA, E. 2007. Catalytic combustion of toluene over mixed Cu–Mn oxides. *Catalysis Today*, 119, 321-326.

**Chapitre V. Etude expérimentale du Reformage du Méthane dans une
Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive générée à température
ambiante et à pression atmosphérique**

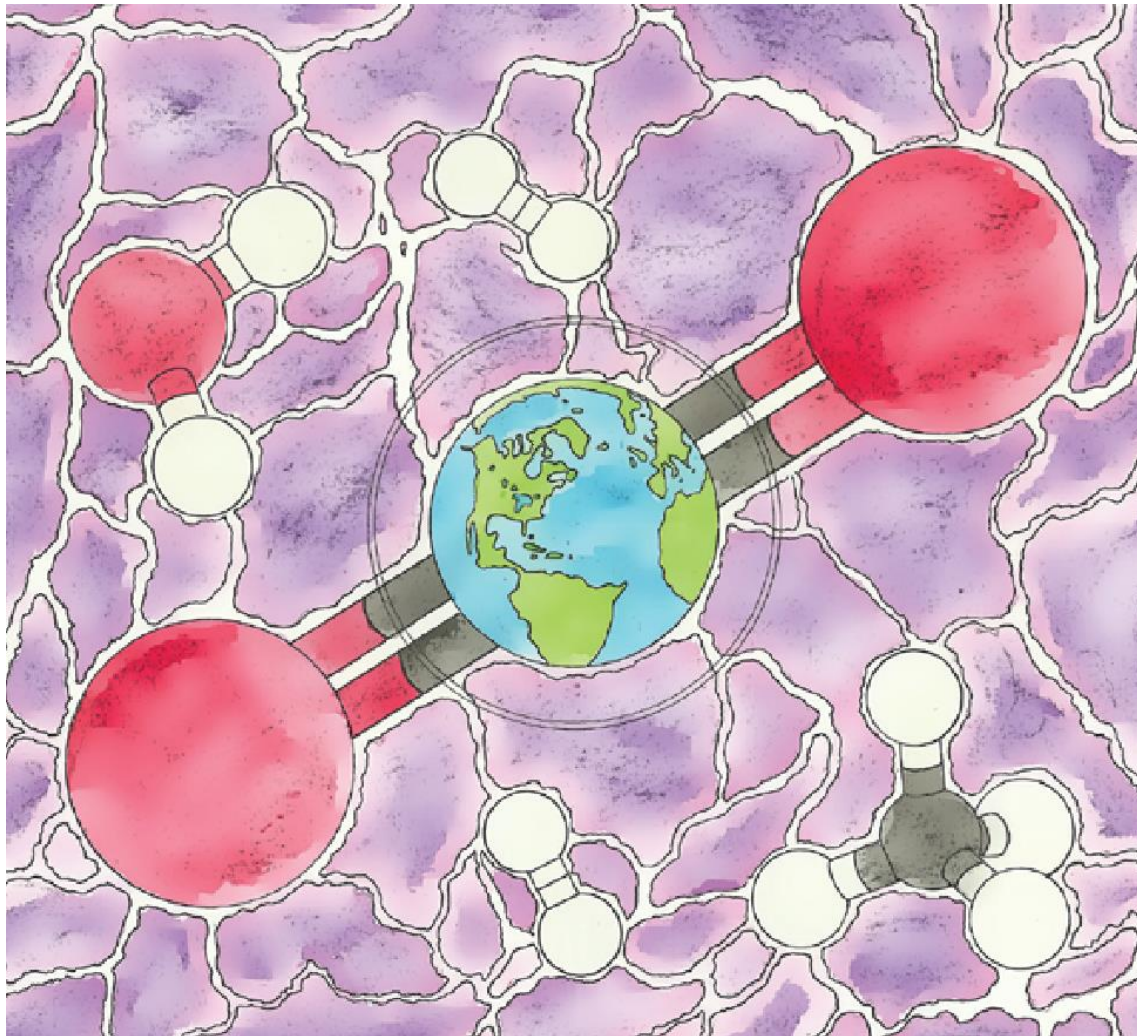


Image de couverture du journal plasma processes and polymers session 6/2017

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude du Reformage à Sec du Méthane (RSM) dans un réacteur plasma froid de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive (SDBD), à température ambiante et à pression atmosphérique en vue de transformer le biogaz en carburants liquides.

Ce chapitre se décompose en deux grandes parties. La première partie sera consacrée à l'étude du reformage du méthane sans catalyseur solide. Cette partie s'articule sur les trois axes suivants :

i/ Etude de l'influence de la puissance et du débit total du flux de gaz réactif, paramètres connus pour être les plus influents, sur la conversion du biogaz ainsi que sur l'efficacité énergétique du procédé.

ii/ Etude de l'effet de l'addition d'argon dans le mélange réactionnel sur le RSM. Cette étude permet notamment d'ouvrir une discussion sur le rôle de l'argon, généralement rapporté comme bénéfique pour le RSM.

iii/ Etude du rôle des radicaux OH et O considérés comme essentiels dans les processus réactifs mis en jeu durant le reformage. Pour ce faire, de la vapeur d'eau (H_2O_v), précurseur de ces deux dernières espèces, a été volontairement ajoutée au mélange gazeux (CH_4 , CO_2 , Ar).

Lors de cette étude nous avons porté une attention toute particulière à l'étude de la réactivité du milieu ainsi que sur la distribution des produits liquides en sortie de procédé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, le couplage plasma-catalyse pour le RSM sera étudié. Les résultats de ce couplage notamment sur la conversion du biogaz et la sélectivité en carburants liquides seront présentés. Un intérêt particulier sera porté à l'influence chimique de la nature des catalyseurs sur les processus qui gouvernent le RSM.

V.2. Réactivité de la décharge SDBD à la pression atmosphérique

L'étude consiste ici à montrer la réactivité de la SDBD en présentant l'évolution temporelle des taux de conversion des deux réactifs (CH_4 et CO_2) (Figure V.1). Cette évolution a été obtenue en analysant la phase gazeuse par la micro GC avec une fréquence d'échantillonnage de 3 minutes, Cf. § IV.2.3.2. L'analyse de la phase gazeuse dure deux minutes. Ce montage nous permet donc de suivre la conversion du biogaz en fonction du temps. Ces résultats montrent

une augmentation rapide des taux de conversion, puis une stabilisation vers 5 minutes autour de 45% pour le CH₄ et de 25% pour le CO₂ dans les conditions indiquées. Dans les procédés plasma, la cinétique des réactions est gouvernée par l'énergie des électrons, ce qui n'est pas le cas avec les procédés thermiques classiques où la température globale du gaz est le facteur cinétique prépondérant. A titre d'exemple, le chauffage du gaz jusqu'à des températures dépassant 700°C est indispensable pour avoir des rendements acceptables en gaz de synthèse «H₂ + CO» (Yun and Eli, 2004) à partir d'un mélange CH₄+CO₂. La présence d'électrons d'énergie suffisante ainsi que des espèces radicalaires réactives rendent les réacteurs plasma attractifs pour développer un dispositif de transformation de biogaz qui peut démarrer à froid et qui ne nécessite pas de chauffage préalable ni de régime thermique particulier.

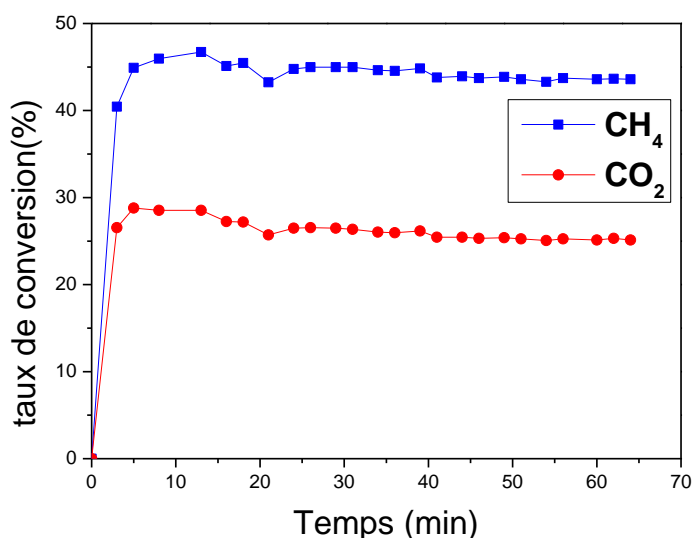


Figure V.1: Evolution temporelle des taux de conversion P=76 watt, débit total des réactifs 120 mL/min (CH₄, CO₂, Ar) = (20, 20, 80 mL/min)

Le régime permanent dans un milieu plasma devrait être atteint au bout de 10 s comme le montre les résultats du modèle 0D de Snoeckx *et al.* (Snoeckx *et al.*, 2013). Cette transition relativement longue qu'on peut observer sur la Figure V.1 est liée au dispositif expérimental. En effet, le temps d'évacuation du gaz résiduel dans les conduites du gaz, entre le réacteur et la micro GC, ainsi que la durée d'analyse par cette dernière Micro-GC sont les causes de cette transition longue par rapport aux résultats de modélisation. Néanmoins, la mesure des concentrations des produits de réactions de reformage montre aussi une mise en régime rapide par rapport au procédé thermique suivie d'une stabilité tout au long de l'expérience. Le même type de courbes a été tracé pour étudier l'influence du temps de fonctionnement sur les sélectivités en produits

gazeux. La tendance des courbes est la même que celle des taux de conversion de CH_4 et de CO_2 quelles que soient les conditions opératoires. Il est à noter que le réacteur est refroidi durant toute la durée des expériences, par convection forcée à l'aide de deux ventilateurs installés des deux côtés du réacteur, afin d'éviter une amélioration de la réactivité liée à une hausse de température du réacteur par effet Joule.

D'une manière générale nous constatons que le taux de conversion de CH_4 est toujours supérieur à celui de CO_2 . L'écart entre les deux taux de conversion est lié à l'énergie de liaison dans chaque molécule. En effet, l'énergie de liaison C-H dans la molécule CH_4 est égale à 4,3 eV/molécule tandis que l'énergie de double liaison C=O de CO_2 est égale à 7,6 eV/molécule. La différence qui existe au niveau des sections efficaces et des énergies de seuil de collisions inélastiques de ces molécules conduit aussi à cette différence de taux de conversion. A titre d'exemple, il faut un électron avec une énergie égale à 8,8 eV pour dissocier le CH_4 , tandis qu'il faut 11,9 eV pour dissocier le CO_2 . La même chose peut être dite à propos des sections efficaces des collisions d'ionisation des deux molécules.

Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2013) ont développé un modèle 0D pour décrire le RSM dans une DBD cylindrique à température ambiante et à pression atmosphérique. Les résultats de ce modèle ont montré que la transformation de CO_2 est due principalement aux collisions avec les radicaux libres durant la phase « Off » d'une micro décharge. La transformation de CH_4 est due aux collisions avec les électrons durant la phase « On » d'une micro décharge ainsi qu'aux collisions avec les radicaux libres durant la phase « Off » de cette micro décharge. La question de la différence entre le taux de conversion de CH_4 et celui de CO_2 sera abordée en détails au chapitre suivant en exploitant les résultats du modèle cinétique que nous avons développé au chapitre III.

V.3. Influence de l'Énergie Spécifique Injectée (SEI) dans le plasma

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de l'énergie spécifique injectée (SEI), qui est définie comme étant l'énergie injectée dans la décharge en kilo joules par litre de gaz. Pour cela, nous avons fait varier la SEI de deux manières différentes : i/ en faisant varier le débit total du flux réactif, entre 60 et 150 mL/min ce qui correspond à un temps de séjour entre 15,7 et 6,3 s, ii/ en faisant varier la puissance injectée entre 44 et 92 W. Dans les deux cas la fréquence du générateur est fixée à 35 kHz. Le flux réactif est constitué d'un mélange équimolaire de CH_4 , CO_2 et Ar.

V.3.1. Influence de la SEI sur la réactivité

Les taux de conversion de CH₄ et de CO₂ augmentent en fonction de la SEI comme le montre la Figure V.2. En effet, les taux de conversion passent de 17% à 44% pour le CH₄ et de 11% à 23% pour le CO₂, lorsque la SEI augmente de 22 à 73 kJ/L. Nous constatons que les taux de conversion obtenus sont alignés sur les mêmes droites démontrant ainsi la pertinence de ce paramètre. La SEI semble donc inclure ces deux paramètres opératoires : la puissance et le temps de séjour. La tendance des deux courbes est linéaire et nous ne pouvons pas séparer la contribution des deux paramètres. Toutefois, les mécanismes d'influence de ces deux derniers paramètres sont différents.

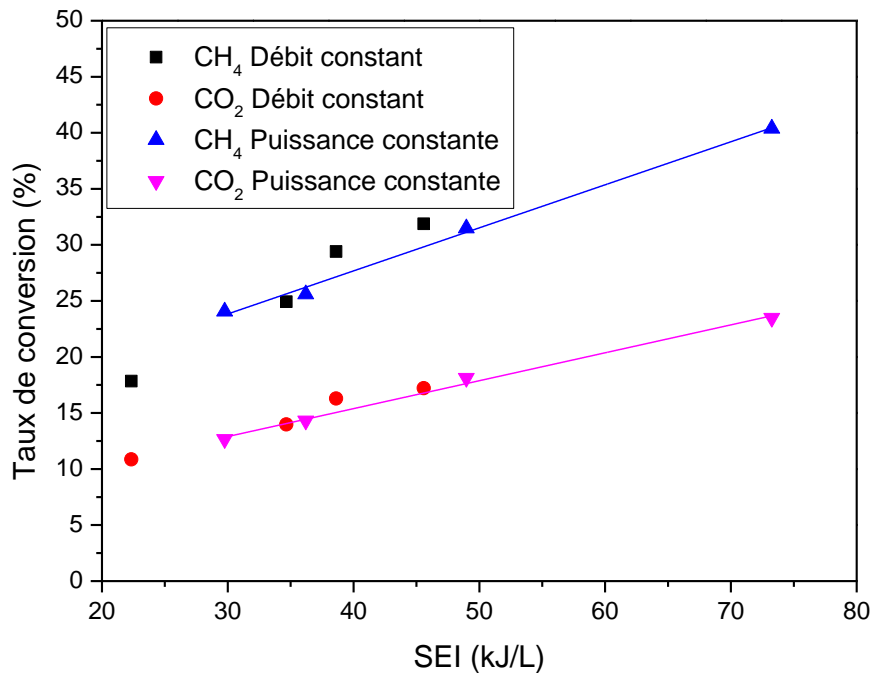


Figure V. 2: Evolution des taux de conversion en fonction de l'énergie spécifique injectée, puissance constante à 73 W ou débit constant à 120 mL/min

Il faut avoir à l'esprit que les deux méthodes de variation de la SEI n'ont pas la même étendue ni les mêmes effets sur les propriétés de la décharge. Par exemple l'augmentation de puissance électrique injectée par unité de volume de gaz peut se faire de deux manières, soit par une augmentation de la fréquence soit par une augmentation de la tension. Cette dernière agit directement sur le champ électrique et sur les propriétés de la décharge. La variation du débit d'alimentation n'a pas, quant à elle, d'incidence sur les propriétés de la décharge.

Dans notre cas, on peut injecter davantage de puissance dans le plasma en augmentant la tension appliquée aux bornes de la SDBD. Ceci engendre une augmentation du nombre de micro-décharges (Figure V. 3) ce qui est en cohérence avec la littérature (Allegraud, 2008). Ceci permet d'augmenter la quantité des charges qui traversent la SDBD ainsi que l'intensité du courant ce qui résulte en une augmentation de la puissance.

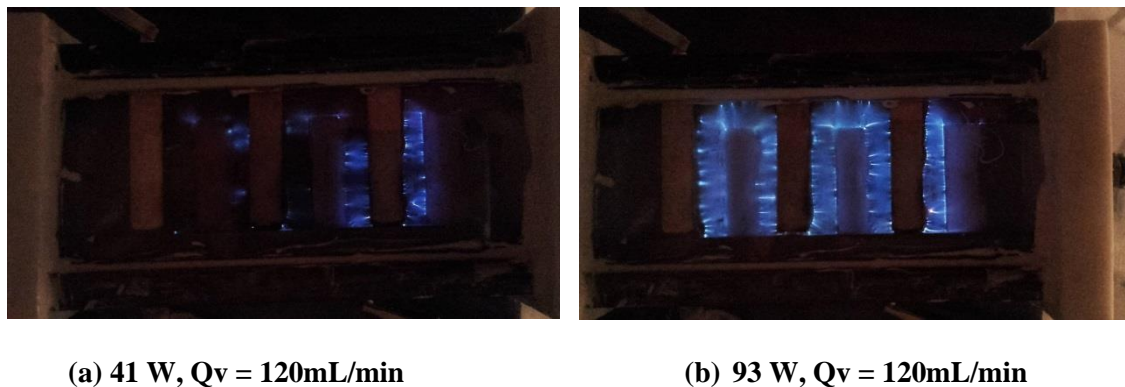


Figure V. 3 : Photos de la décharge SDBD de mélange CH₄-CO₂-Ar, 41W (a) et 93W (b)

L'augmentation du nombre de micro-décharges permettra d'augmenter le taux de conversion des deux réactifs, car chaque micro-décharge se comporte comme un microréacteur. La densité électronique ainsi que la température électronique sont élevées dans ces micro-décharges ce qui permet d'initier des collisions électroniques d'excitation, d'ionisation et de dissociations. Ces collisions sont responsables de la formation d'espèces excitées, d'ions ainsi que des radicaux libres. Ces espèces, très réactives, sont formées dans ces micro-décharges ou dans la zone de diffusion au voisinage des micro-décharges avant qu'ils diffusent dans le volume du réacteur et qu'elles développent des réactions en chaîne pour former les produits stables qu'on trouve à la sortie du réacteur. Un réacteur SDBD peut être alors modélisé comme un ensemble de microréacteurs en série et en parallèle.

Les résultats de nos expériences ont révélé également une augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance. Cette tendance sera exposée et expliquée au paragraphe V.3.3. L'augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance engendre une augmentation du champ réduit responsable de l'accélération des électrons. Ceci permet d'augmenter la température et la densité électronique (Mei et al., 2017b) et de favoriser les collisions inélastiques et d'augmenter le taux de conversion des deux réactifs en fonction de la

SEI. Bien que l'augmentation de la SEI par l'augmentation de la puissance injectée engendre généralement une augmentation de la densité électronique et affecte peu ou cause la diminution de la température électronique (Latrasse et al., 2007), (Baba, 2013) et (Khan et al., 2013), en l'occurrence, l'augmentation de la SEI s'accompagne par une augmentation de la tension de claquage et donc du champ réduit, ce qui permet également d'augmenter la température électronique.

En revanche, une augmentation de débit total du mélange réactif se traduit par la diminution du temps de séjour entraînant une diminution de taux de conversion. En effet, réduire le temps de séjour se reflète par une diminution de la probabilité de collisions inélastiques et les réactions entre des espèces actives générées.

V.3.2. Influence de la SEI sur l'efficacité énergétique effective

Les évolutions du coût énergétique ainsi que de l'efficacité énergétique du procédé en fonction de la SEI sont présentées sur la Figure V. 4. Nous constatons que le coût énergétique passe de 50 à 74 eV/molécule lorsqu'on augmente la SEI de 22 à 73 kJ/L. Ceci correspond à une diminution de l'efficacité énergétique de 4,3% à 2,9%. Ce résultat est en cohérence avec la littérature, (Zheng et al., 2015), (Snoeckx and Bogaerts, 2017) et (Mei et al., 2017b), et montre qu'augmenter la SEI pour augmenter le taux de conversion n'est pas la bonne solution pour améliorer les performances de ce procédé. Il s'avère que l'augmentation de la SEI est plus rapide que l'augmentation des taux de conversion expliquant ainsi la diminution de l'efficacité énergétique en fonction de la SEI.

L'efficacité énergétique dépend de plusieurs paramètres, à titre d'exemple : la SEI comme montrée ci-dessus, la fréquence ainsi que le type d'alimentation électrique et la composition du flux réactif. Il est alors assez difficile de comparer l'efficacité de deux géométries différentes car chaque auteur utilise des conditions opératoires propres à lui. Dans des conditions similaires aux conditions imposées dans cette étude, Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2015) ont rapporté que l'efficacité énergétique de la DBD cylindrique était comprise entre 2,8% et 6%. Ainsi, la SDBD montre une efficacité énergétique comparable à celle de la DBD cylindrique pour le RSM.

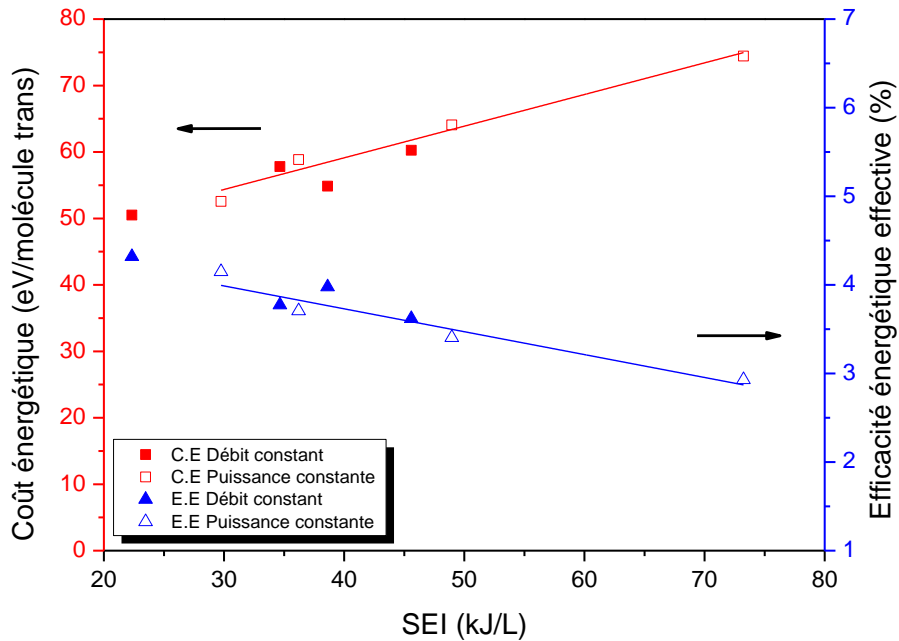


Figure V. 4: Evolution du coût énergétique de la conversion du biogaz et de l'efficacité énergétique du procédé en fonction de la SEI

Pour expliquer la diminution de l'efficacité énergétique en fonction de la SEI, il faudrait tracer la courbe de potentiel de Lennard-Jones pour le CH_4 et le CO_2 et présenter certains de leurs niveaux d'excitation vibrationnels et électroniques. Dans cette étude, nous nous focalisons sur le CO_2 mais notre raisonnement est valable aussi pour le CH_4 . La Figure V.5 présente la courbe de l'énergie potentielle de la molécule de CO_2 en fonction de la distance interatomique. La courbe de l'état fondamental est celle pour laquelle l'énergie de la molécule est minimale.

Pour dissocier la molécule de CO_2 en CO et O , plusieurs mécanismes sont possibles. Soit par le mécanisme « stepwise » qui correspond à une succession d'excitation vibrationnelle jusqu'à atteindre le niveau dissociatif situé à 7 eV. Ce type d'excitation est caractérisé par une énergie de seuil relativement faible, de l'ordre de 10^{-1} eV, ce qui permet à une bonne partie des électrons présents dans notre plasma ($T_e < 1\text{eV}$) d'intervenir dans ces collisions. En revanche, pour atteindre le niveau de dissociation, plusieurs collisions vibrationnelles sont nécessaires. La densité assez élevée dans un plasma atmosphérique ainsi que la température électronique moyenne relativement faible sont alors en faveur de ce type de mécanisme.

La dissociation électronique directe est un autre type de mécanisme qui permet de dissocier le CO_2 , en revanche elle est relativement énergivore. En effet, la dissociation de CO_2 par

excitation électronique est caractérisée par une énergie de seuil égale à 11,9 eV (Itikawa, 2002), une valeur plus importante que l'énergie nécessaire pour la rupture de la double liaison C=O. La réaction d'excitation dissociative $e + \text{CO}_2 (^1\Sigma^+) \rightarrow e + \text{CO} (^1\Sigma^+) + \text{O} (^1\text{S})$ nécessite 11,9 eV, tandis que la réaction d'excitation électronique $e + \text{CO}_2 (^1\Sigma^+) \rightarrow e + \text{CO} (^1\Sigma^+) + \text{O} (^1\text{D})$ nécessite seulement 7 eV.

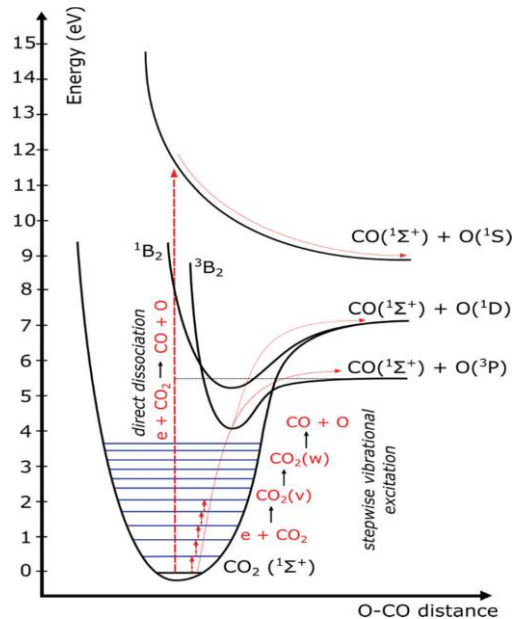


Figure V.5: Potentiel de Lennard-Jones et certains niveaux électroniques et vibrationnels de CO_2 , figure adaptée à partir de (Bogaerts et al., 2015)

Le même raisonnement pourrait être extrapolé pour décrire les mécanismes de dissociation de CH_4 (Nozaki et al., 2004). En effet, bien que plusieurs degrés de dissociation de CH_4 soient possibles pour former des radicaux CH_i , avec i allant de 3 à 0, l'énergie de seuil la plus faible pour dissocier le CH_4 en CH_3 et H est égale à 8,8 eV (Tableau V.1). Une valeur également supérieure à l'énergie nécessaire pour la rupture de la liaison C-H. Il semble alors que plus la température électronique augmente, plus les réactions énergivores seront privilégiées.

Comme évoqué précédemment, une augmentation de la puissance, dans un plasma homogène, engendre une augmentation de la densité électronique (Qi et al., 2009) et une diminution de la température électronique (Latrasse et al., 2007), (Baba, 2013) et (Khan et al., 2013). Dans notre cas, ceci pourrait expliquer la diminution de l'efficacité énergétique du RSM en fonction de la puissance, autrement dit la SEI, dans la mesure où les collisions électroniques seront plus nombreuses mais moins efficaces. En revanche, l'augmentation des taux de conversion en fonction de la SEI sera plus difficile à expliquer dans ce cas. De plus, la diminution de la température électronique sera contradictoire avec l'augmentation de la tension de claquage en

fonction de la puissance dans le sens où l'augmentation de la tension de claquage engendre une augmentation du champ réduit responsable de l'accélération des électrons.

Tableau V.1: Des réactions de dissociation de CH₄ et de CO₂ et leurs énergies de seuil

Réaction	Numéro réaction	Energie de seuil (eV)	Référence
$e + \text{CH}_4 \rightarrow e + \text{CH}_3 + \text{H}$	(1)	8,8	(Janev and Reiter, 2002)
$e + \text{CH}_4 \rightarrow e + \text{CH}_2 + \text{H}_2$	(2)	9,4	(Janev and Reiter, 2002)
$e + \text{CH}_4 \rightarrow e + \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	(3)	12,5	(Janev and Reiter, 2002)
$e + \text{CH}_4 \rightarrow e + \text{C} + 2\text{H}_2$	(4)	14	(Janev and Reiter, 2002)
$e + \text{CO}_2 \rightarrow e + \text{CO} + \text{O}$	(5)	11,9	(Itikawa, 2002)

Pour résumer, injecter davantage d'énergie dans le plasma permettrait alors d'augmenter le nombre d'électrons énergétiques ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie moyenne des électrons. Cette augmentation des électrons énergétiques favorisent les dissociations électroniques, relativement énergivores, ce qui explique la diminution de l'efficacité énergétique du procédé en fonction de la SEL.

Cependant, il existe d'autres mécanismes de dissociation de CH₄ et de CO₂, à titre d'exemple:

- Des excitations électroniques suivies d'excitations vibrationnelles.
- Des collisions de molécules à l'état fondamental avec d'autres espèces excitées suivies de transfert d'énergie depuis l'espèce excitée vers la molécule à l'état fondamental. Ce transfert d'énergie pourrait être poursuivi par une dissociation « effet Penning de dissociation » ou ionisation « effet Penning d'ionisation » (Goujard et al., 2011b).
- Des réactions de transfert de charges poursuivies par des réactions d'attachement dissociatives.
- Des réactions avec des radicaux libres.

Nous discuterons ultérieurement ces derniers mécanismes dans le chapitre VI.

Tous ces mécanismes coexistent et dépendent les uns des autres ce qui rend assez difficile une modélisation d'un plasma atmosphérique en prenant tous les phénomènes en considération. Plusieurs auteurs ont essayé d'estimer l'énergie consommée par chaque type de mécanismes, à titre d'exemple : Nozaki *et al.* (Nozaki et al., 2004) pour étudier le vapo-reformage de CH₄, Bogaerts *et al.* (Bogaerts et al., 2015) pour étudier la conversion de CO₂ et Janeco *et al.* (Janeco et al., 2014) pour étudier le RSM. La distribution de l'énergie dépend de la composition du gaz mais principalement du champ réduit (autrement dit l'énergie injectée). Les résultats du modèle auto-cohérent de Janeco *et al.* (Janeco et al., 2014) ont montré que dans un mélange gazeux de

(CH₄, CO₂, He)=(0,2 ; 0,2 ; 0,6), à un champ réduit inférieur à 60 Td, l'énergie est absorbée principalement par les excitations vibrationnelles de CH₄ et de CO₂. Seulement à partir de 40 Td, les excitations électroniques deviennent significatives. Au-delà de 100 Td, les excitations électroniques consomment la partie la plus importante de l'énergie injectée pour atteindre 80% à un champ réduit égal à 200 Td. Les collisions d'ionisation, quant à elles, deviennent significatives à partir d'un champ égal à 100 Td. Ces résultats sont en cohérence avec les explications que nous avons avancées pour expliquer la diminution de l'efficacité énergétique en fonction de la SEI.

En revanche, si l'efficacité énergétique du procédé est de l'ordre de 4%, où part le reste de l'énergie injectée dans le plasma ? Malheureusement, les espèces excitées ne participeront pas toutes dans des réactions pour former les produits finaux. Parfois ces espèces se désexcitent naturellement, en émettant des photons, ou contre les parois de la SDBD ce qui cause le réchauffement du réacteur. Abdelaziz *et al.* (Abdelaziz et al., 2016) ont étudié les caractéristiques d'une SDBD alimentée par un courant alternatif pour une fréquence variant de 1 à 10 KHz. La SDBD a été utilisée pour la production d'ozone à partir de l'air. Les auteurs ont conclu qu'entre 11,6%–15,2% de l'énergie injectée est dissipée dans le diélectrique par radiation, ce qui correspond à une augmentation de 28 °C de la température de diélectrique au bout de 10 min à une fréquence égale à 10 KHz. Les résultats de ces derniers auteurs ont montré également que plus la fréquence augmente, plus l'énergie dissipée dans le diélectrique augmente. Entre 16,3% et 23,7% de l'énergie injectée est dissipée par radiation en dehors du plasma (Figure V. 6). Ces valeurs d'énergie dissipée dépendent principalement de la géométrie du réacteur, des matériaux utilisés pour concevoir le réacteur ainsi que de l'application et les conditions opératoires. Une étude similaire à cette dernière pour estimer l'énergie perdue sous chaque forme dans le cas du RSM est intéressante, mais ne fera pas l'objet de ce travail de thèse.

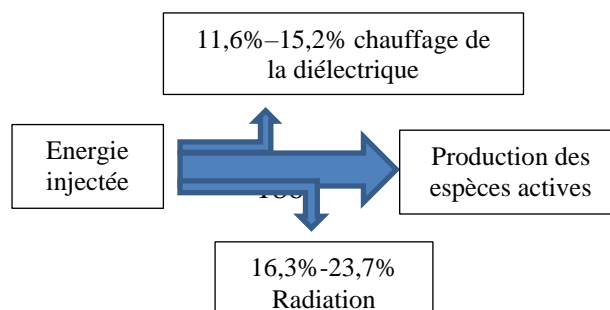


Figure V. 6: Distribution de l'utilisation de l'énergie injectée dans la SDBD pour produire l'ozone, figure dessinée à partir des résultats de (Abdelaziz et al., 2016)

V.3.3. Influence de la SEI sur la tension de claquage

La tension de claquage correspond à la tension qu'il faut appliquer pour que l'électron puisse acquérir une énergie au moins égale à l'énergie d'ionisation du gaz sur la longueur de son libre parcours moyen (Paschen, 1889). Cette tension initie l'avalanche et permet d'augmenter d'une manière exponentielle le nombre d'électrons, ce qui permet d'amorcer le plasma. La tension de claquage dépend alors de la nature du gaz, la pression et la distance inter-électrodes comme la loi de Paschen le stipule (Rax, 2005).

Les résultats de nos expériences ont révélé que la tension de claquage n'est pas constante en fonction du temps (Figure V.7). En effet, nous avons constaté que la tension de claquage diminue en fonction du temps en passant de 4,3 kV à 3,6 kV après une heure de fonctionnement, à une puissance égale à 77 W. La même tendance a été observée pour différentes puissances, 44 W et 69 W. Nous observons que cette tendance est plus prononcée à une puissance relativement élevée.

Etant donné que la constante diélectrique du quartz, notre diélectrique, varie peu en fonction de la température (Li et al., 2009), l'effet mémoire avancé par plusieurs auteurs (Zhu et al., 1996), (Fridman et al., 2005), (Allegraud, 2008) et (Gibalov and Pietsch, 2012) semble être une bonne explication pour cette tendance. En effet, les charges déposées sur le diélectrique durant une alternance, écrantant le champ appliqué, vont le renforcer lors de l'alternance suivante. Ceci permettrait de réduire la tension de claquage en fonction de temps de fonctionnement (*Cf.* § II.2.4.2). Une autre explication consiste à considérer l'augmentation de la température de la SDBD pour atteindre 70 °C au bout d'une heure de fonctionnement. Cette augmentation de la température conduira à une baisse de la densité du gaz ce qui pourrait mener à une diminution de la tension de claquage.

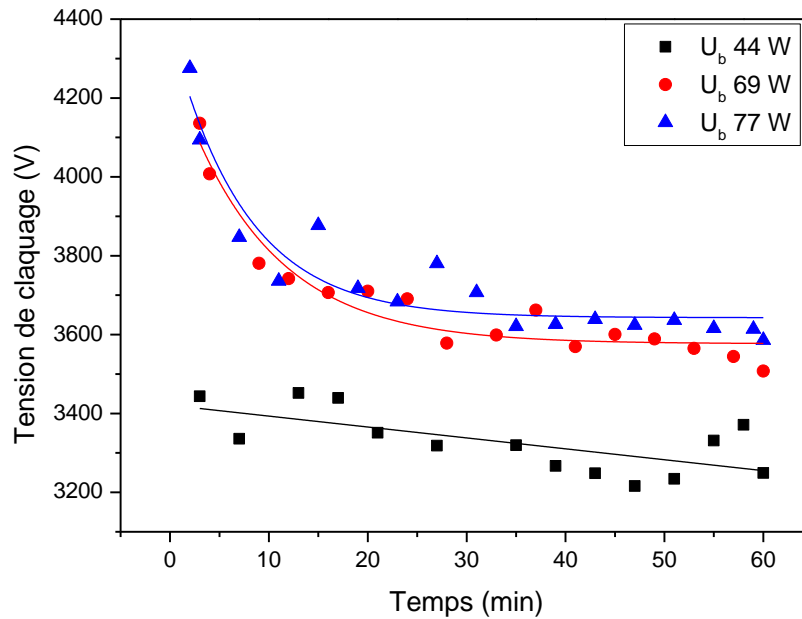


Figure V.7: Evolution de la tension de claquage en fonction de temps de fonctionnement

Gibalov et Pietsch (Gibalov and Pietsch, 2012) ont rapporté que dans une DBD alimentée par un courant alternatif d'une fréquence de l'ordre du kHz ou par une tension pulsée avec un front de montée inférieure à 1 kV/ns, les mécanismes physiques dans la décharge DBD sont plus rapides que la variation de la tension appliquée. Par conséquent, dans ces conditions, la tension de claquage n'est pas affectée par l'amplitude ou la forme de la tension appliquée. Or, la Figure V.8 montre que la tension de claquage augmente en fonction de la puissance, *i.e.* en fonction de l'amplitude de la tension appliquée.

Oukacine et son équipe (Oukacine, 2009) ont étudié le couplage plasma-catalyse pour traiter des flux gazeux importants à faibles teneurs en COV. Le mélange traité était de l'air avec un débit de l'ordre de 1 L/min contenant du propène avec une concentration égale à 3 ppm. Ces auteurs ont proposé des corrélations donnant la puissance en fonction de la tension appliquée. Bien que, les courbes de Lissajous dans la thèse d'Oukacine révèlent que la tension de claquage augmente en fonction de la puissance, les auteurs n'ont pas souligné cet effet.

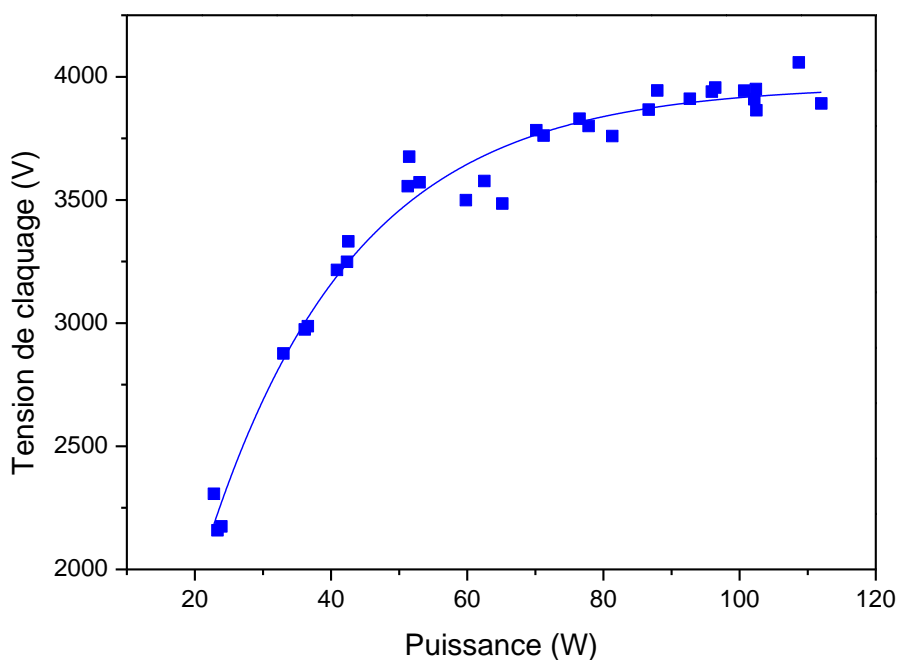


Figure V.8: Evolution de la tension de claquage en fonction de la puissance

Afin de confirmer cette évolution de la tension de claquage, nous avons réalisé plusieurs expériences pour différentes tensions appliquées, pour traiter le même mélange (CH_4 , CO_2 , Ar)=(40, 40, 40 mL/min). La tension de claquage a été tracée en fonction de la puissance sur la Figure V.8. Nous constatons que la tension de claquage passe de 2,2 kV à 3,9 kV lorsque la puissance injectée dans le plasma passe de 25 W à 110 W. Le changement dans la composition du mélange gazeux dans la SDBD pourrait expliquer cette tendance. En effet, plus la puissance injectée augmente, plus les taux de conversion de CH_4 et de CO_2 augmentent conduisant à une augmentation des fractions molaires de H_2 et de CO . Or, ces deux derniers gaz, sont caractérisés par une énergie de seuil d'ionisation plus élevée que celles de CH_4 et de CO_2 respectivement (Tableau V.2). Ceci réduit la vitesse de développement de l'avalanche ce qui se traduit par un retardement de l'amorçage du plasma et donc par une augmentation de la tension de claquage. De plus, le H_2 et le CO sont caractérisés par un nombre de niveaux d'excitation possibles plus important que chez le CH_4 et le CO_2 , respectivement. Ceci se traduit par une augmentation des collisions inélastiques, *i.e.* une diminution du libre parcours moyen. Il faudrait alors une tension appliquée plus importante pour créer un champ plus intense afin d'accélérer les électrons pour qu'ils acquièrent assez d'énergie pour ioniser le gaz et déclencher le phénomène d'avalanche. Ceci mène à une augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance.

Tableau V.2: Les énergies de seuil d'ionisation et des différents niveaux d'excitations de quelques gaz (Phelps, 2017)

Gaz	Energie de seuil d'ionisation (eV)	Energie de seuil d'excitation (eV)	Coefficient de Townsend réduit (m ²) à Te=5,088 eV
Ar	15,8	11,5	$1,81 \times 10^{-21}$
CH ₄	12,9	0,16; 0,37; 7,9.	$2,674 \times 10^{-21}$
CO ₂	13,3	0,083; 0,17; 0,25; 0,29; 0,34; 0,42; 0,51; 2,5; 7.	$1,734 \times 10^{-21}$
H ₂	14,01	0,044; 0,073; 0,52; 1; 1,5; 8,9; 11,3; 11,75; 11,8; 12,4; 13,86; 14; 15; 15,2.	$8,7755 \times 10^{-22}$
CO	15,4	0,27; 0,53; 0,79; 1,04; 1,3; 1,54; 1,79; 2,03; 2,27; 2,51; 6,22; 6,8; 7,9; 10,4; 10,6; 13,5.	$1,188 \times 10^{-21}$

La vitesse de développement de l'avalanche est caractérisée par la différence entre les deux coefficients d'ionisation et d'attachement de Townsend. Cette différence décrit le nombre d'électrons créés par unité de longueur. Le nombre de ces électrons à partir d'un seul électron initial se calcule par l'équation (V. 01).

$$N = e^{(\alpha-\mu)*x} \text{ (Equation V. 01)}$$

Où α correspond au coefficient d'ionisation de Townsend, μ au coefficient d'attachement de Townsend et x à la distance à la cathode. A l'aide de Bolsig+ et de la base de donnée (Morgan, 2017), nous avons calculé cette différence pour différentes compositions de gaz. Nous avons supposé que la fraction molaire de CH₄ est égale à celle de CO₂ et que la fraction molaire de H₂ est égale à celle de CO. La fraction molaire de l'Ar, quant à elle, a été fixée à 0,34. La courbe présentée sur la Figure V.9 montre l'évolution du coefficient de Townsend réduit en fonction de la somme des fractions de CO et H₂ à une température électronique égale à 5,088 eV.

La même tendance a été constatée à des températures électroniques différentes de 5,088 eV. Ce calcul confirme les explications précédemment proposées, basées sur l'énergie de seuil d'ionisation et les différents niveaux d'excitation de H₂ et CO, pour expliquer l'augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance. En effet, un mélange dont le coefficient de Townsend est relativement faible nécessitera une tension appliquée plus importante pour initier le plasma.

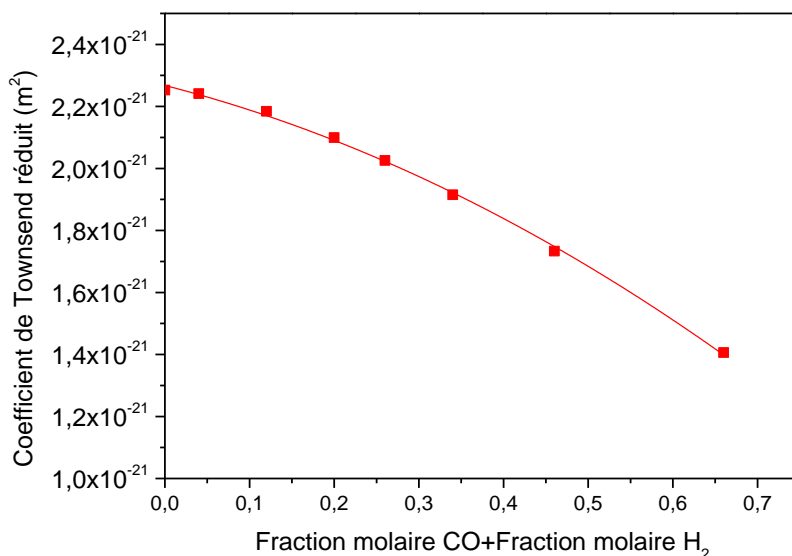


Figure V.9: Evolution de coefficient de Townsend réduit en fonction de la composition du mélange gazeux

V.3.4. Influence de la SEI sur le bilan de carbone

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe IV.2.1, les principaux produits de la phase gazeuse sont : CO, H₂, C₂H₆, C₂H₄. Quant à la phase liquide, elle est composée principalement par des alcools, des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones. Le rapport entre la quantité totale du carbone quittant le réacteur et la quantité totale de carbone à l'entrée du réacteur définit le Bilan de Carbone (B.C). Ce paramètre permet de déduire le pourcentage de carbone déposé sur les parois du réacteur ainsi que les sous-produits qui n'ont pas été quantifiés en phase gazeuse et en phase liquide.

Comme le montre la Figure V.10, le bilan de carbone passe de 96% à 92%, lorsque l'énergie injectée augmente de 22 à 73 kJ/L, *i.e.* l'augmentation de la SEI conduit à une augmentation de la formation de noir de carbone dans le SDBD au détriment de la formation des produits cités ci-dessus à cause d'une décomposition plus poussée de CH₄ et de CO₂. L'augmentation de la SEI permet d'augmenter le nombre d'électrons énergétiques ainsi que leurs températures, ce qui joue en faveur des réactions (2-4) citées au Tableau V.1 privilégiant ainsi la formation de noir de carbone.

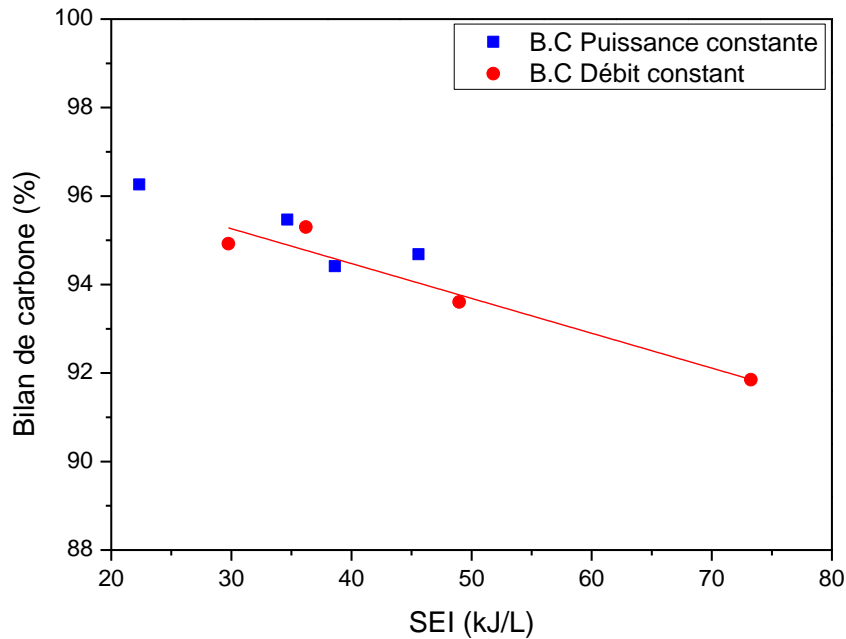


Figure V.10: Evolution du bilan de carbone en fonction de la SEI

V.3.4.1. Caractérisation du noir de carbone

La caractérisation du noir de carbone déposé sur les parois du réacteur et sur les catalyseurs solides placés dans le réacteur SDBD a été effectuée par le laboratoire CRMD d'Orléans dans le cadre du projet collaboratif PIE 2009 [Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, (2009)], Les dépôts carbonés analysés ont été prélevés sur les parois du réacteur (Figure V.11) ou sur des billes d' Al_2O_3 . Les décharges électriques orientent parfois les dépôts pour former des réseaux dendritiques (fractals). La caractérisation des dépôts par microscopie optique a montré qu'ils sont totalement isotropes avec une organisation texturale sub-micrométrique.

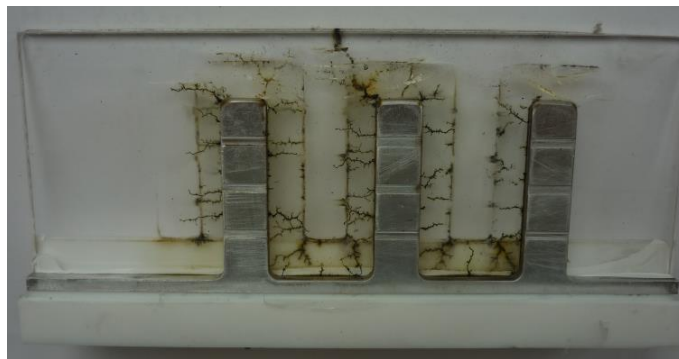


Figure V.11: Image macroscopique des dépôts carbonés sur les parois du réacteur

Les dépôts ont été également caractérisés par microscopie électronique par transmission (MET).

- Les images présentées sur la Figure V.12 permettent de visualiser la morphologie des dépôts. Nous pouvons constater que les dépôts sont constitués de particules aux formes très irrégulières, elles sont massives, non lamellaires.

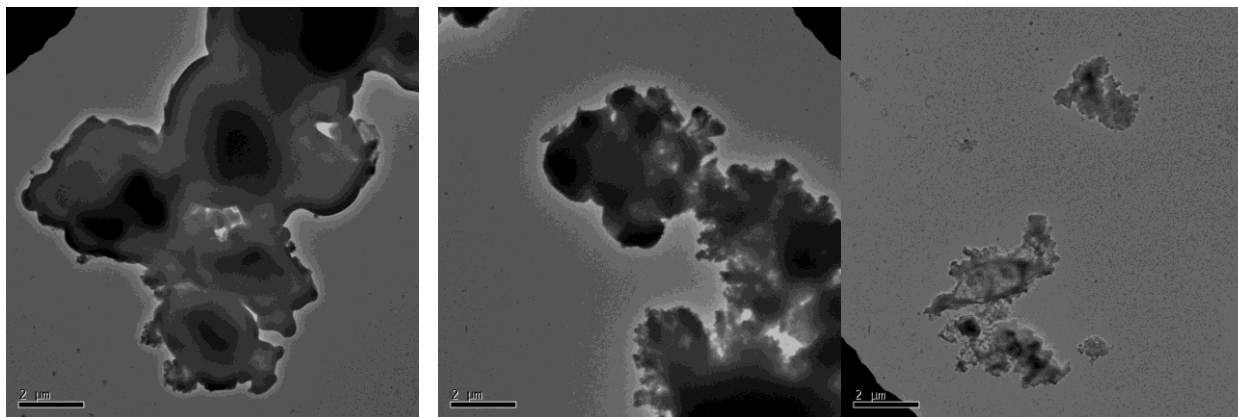


Figure V.12: Images MET montrant la morphologie des particules constituant le dépôt carboné

Les diagrammes de diffraction électronique des particules montrent qu'ils sont constitués de 3 anneaux diffus (Figure V.13) : l'anneau Debye Scherrer 002 correspondant aux réflexions des feuillets aromatiques qui sont sous l'angle de Bragg 002, les anneaux correspondant aux bandes 10 et 11. Cette structure correspondant à des entités aromatiques en désordre rotationnel total est caractéristique de carbones désordonnés à structure turbostratique 2D.

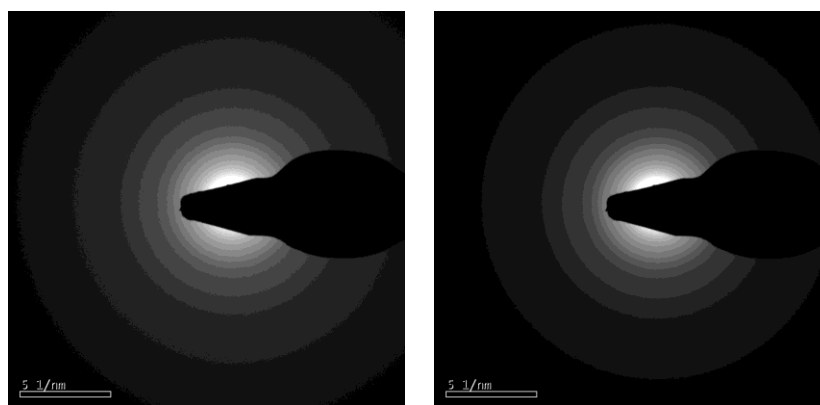


Figure V.13: Diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée (MET-DEAS) des particules carbonées

- Les images en franges de réseau 002 (FR 002), présentées sur la Figure V.14, permettent de visualiser le profil des couches aromatiques vues sur la tranche en faisant interférer le faisceau transmis et les faisceaux diffractés 002.

Les images de la Figure V.14 montrent que les particules carbonées sont constituées de feuillets aromatiques, empilés le plus souvent par 2 ou 3 et dont la taille n'excède pas le nanomètre. Ces empilements sont appelés des Unités Structurales de Base (USB). Elles sont caractéristiques des carbones désordonnés. Au sein des particules, les images montrent le plus souvent une répartition aléatoire des USB (*cf.* Figure V.14, (a) et (c)). Ce type d'organisation est typique de matériaux carbonés désordonnés peu évolués.

Localement, nous constatons que les USB tendent à s'associer latéralement formant des domaines un peu mieux organisés (Figure V.14, (d)).

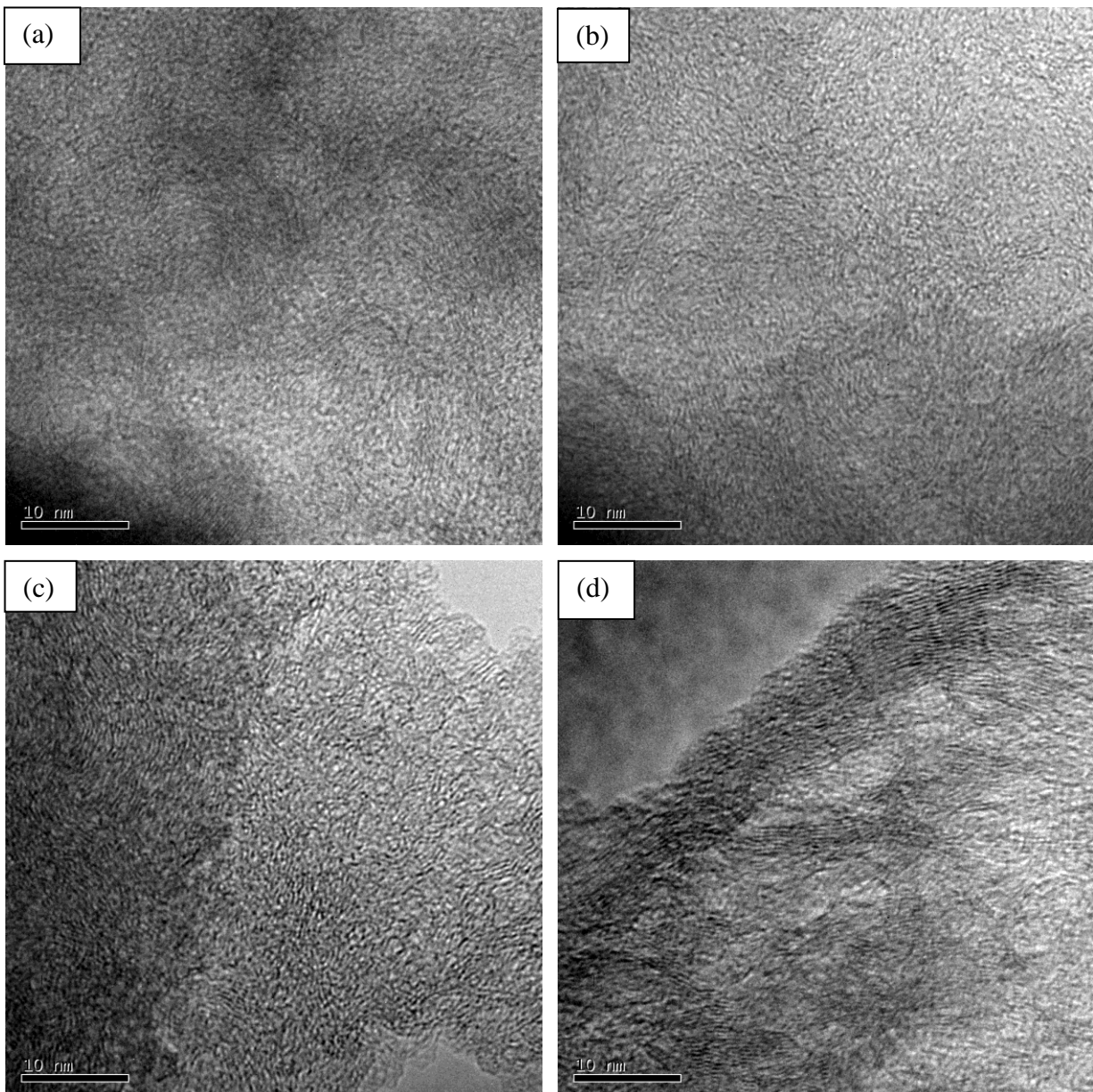


Figure V.14 : Images de MET en franges de réseau 002 (FR 002), visualisation des entités aromatiques (unités structurales de base) au sein des dépôts carbonés

La MET permet de visualiser le squelette carboné, les USB, et leur organisation mutuelle dans l'espace. En fait ces entités aromatiques sont reliées entre elles par des fonctions non aromatiques très variées (fonctions oxygénées, fonctions aliphatiques, alicycliques,...). La présence de ces dernières limite l'association latérale des USB et gouverne le degré d'évolution et d'organisation des matériaux carbonés.

Les dépôts carbonés ont donc été également caractérisés par spectroscopie infra-rouge, une technique qui permet de rendre compte de la présence et de la concentration des groupes C-H aliphatiques et C-H aromatiques et des fonctions oxygénées au sein des dépôts. L'analyse des spectres IRTF montre la présence de composés très aromatiques. En effet, le rapport d'aire entre les pics représentatifs des C-H aromatiques et ceux des C-H aliphatiques est supérieur à 20. La présence d'oxygène (C-O), bande à 1260 nm, a également été observée, mais non quantifiée. Ces données physico-chimiques confirment que les dépôts carbonés étudiés correspondent à un matériau carboné peu évolué, d'où sa structure très désordonnée.

V.4. Effet de l'Argon sur le RSM

L'influence de l'Ar sur la distribution des produits liquides du RSM dans une DBD surfacique n'a pas été traitée à notre connaissance. Ramakers *et al.* (Marleen Ramakers, 2015) ont étudié le rôle de l'argon et de l'hélium sur la conversion de CO₂ dans une DBD. Ils ont démontré que la conversion de CO₂ augmente en utilisant l'Ar et l'He et que l'effet de l'Ar est plus important que celui de l'He. En revanche, l'efficacité énergétique baisse en ajoutant l'Ar car une partie considérable de l'énergie injectée est consommée pour ioniser et exciter les atomes de l'Ar et de l'He. Jo *et al.* (Jo et al., 2015) ont réalisé une étude comparative de l'influence des gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, et Xe) sur la conversion de CH₄ dans une DBD. Le débit total du flux réactif a été fixé à 336 ml/min dont le gaz noble représente 90% et la puissance moyenne a été variée entre 4 et 20 W. Les produits de la transformation sont principalement des alcanes comme C₂H₆ et C₃H₈ qui sont produits indépendamment du gaz noble. L'ajout de Kr leur a permis d'avoir le meilleur taux de conversion dans les mêmes conditions. Pinhao *et al.* (Pinhão et al., 2011) et Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011b) ont étudié l'influence de l'He sur RSM dans une DBD. Les produits majeurs de la réaction étaient: H₂, CO, C₂H₆ et C₃H₈ et des traces d'hydrocarbures liquides condensables. Ils ont démontré que l'He réduit la tension de claquage et améliore le taux de conversion de CH₄ et de CO₂.

L'objectif de cette partie est d'étudier le rôle de l'argon dans une décharge SDBD et ses conséquences sur la conversion du biogaz ainsi que la distribution des produits de la réaction. Les conditions opératoires sont : un pourcentage d'Ar dans le mélange CH₄-CO₂ variant de 0 à 66%, un rapport molaire CH₄/CO₂ fixé à 1, un débit total des réactifs fixé à 120 mL/min et une puissance de 74 W.

V.4.1. Influence de l'Ar sur le comportement de la décharge et la tension de claquage du mélange CH₄-CO₂

Le premier effet observé de dilution par l'Ar était un changement dans le comportement du plasma (Figure V.15). Le nombre de micro-décharges augmente lorsque le pourcentage en Ar augmente. On observe également sur les photos de la Figure V.15 une plus grande homogénéité du plasma quand le pourcentage en Ar dans le mélange CH₄-CO₂ passe de 0 à 66% pour la puissance injectée. Nous constatons aussi que la tension de claquage diminue en fonction du pourcentage en Ar dans le flux réactif comme le montre la Figure V.16. La tension de claquage passe de 3,95 à 3,30 kV quand on augmente le pourcentage en Ar jusqu'à 66%. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par (Marleen Ramakers, 2015), (Jo et al., 2015), (Pinhão et al., 2011), (Goujard et al., 2011b).



a) 73 W, 0%Ar

b) 74 W, 66%Ar

Figure V.15: Photos de la décharge SDBD: sans argon (a) et avec 66% Ar (b).

Ramakers *et al.* (Marleen Ramakers, 2015) ont expliqué ce comportement par un coefficient de Townsend d'ionisation pour l'Ar supérieur à celui de CO₂ ainsi que par un libre parcours moyen plus important dans le cas d'un mélange de CO₂-Ar (α proportionnel à $1/\lambda$). Sebastien et Wadehra. (Sebastian and Wadehra, 2005) ont développé un modèle en se basant sur l'équation de Boltzmann afin de calculer les différents paramètres d'un plasma CH₄-Ar, dont le coefficient d'ionisation de Townsend. Ils ont trouvé que ce dernier coefficient augmente en fonction du pourcentage en Ar.

Une autre conséquence de la dilution par l'argon est la modification du libre parcours moyen des électrons. En effet, pour l'Ar, la probabilité de collisions inélastiques est faible en comparaison à celle pour le CO₂ ou le CH₄. Pour l'Ar, l'excitation électronique et l'ionisation sont les seules collisions inélastiques possibles et elles sont caractérisées par un seuil d'énergie d'activation assez élevé (11,55 et 15,76 eV respectivement (Phelps, 2017)). Ceci n'est pas le cas pour le CH₄ et le CO₂ pour lesquelles différents niveaux possibles d'excitations vibrationnelles, électroniques, d'ionisations et de dissociations existent. Donc en présence d'Ar, les électrons ont moins de possibilités de participer dans des collisions inélastiques. Par ailleurs, la probabilité d'attachement des électrons avec Ar⁺ est plus faible que celle avec le CO₂⁺ du fait de l'absence de réactions d'attachement dissociatives dans le cas de l'Ar (Marleen Ramakers, 2015). Par conséquent, le libre parcours moyen en présence d'Ar est plus important. De ce fait les électrons, accélérés par le champ électrique, acquièrent une énergie plus importante entre deux collisions. Donc, une tension de claquage faible est suffisante pour initier le plasma.

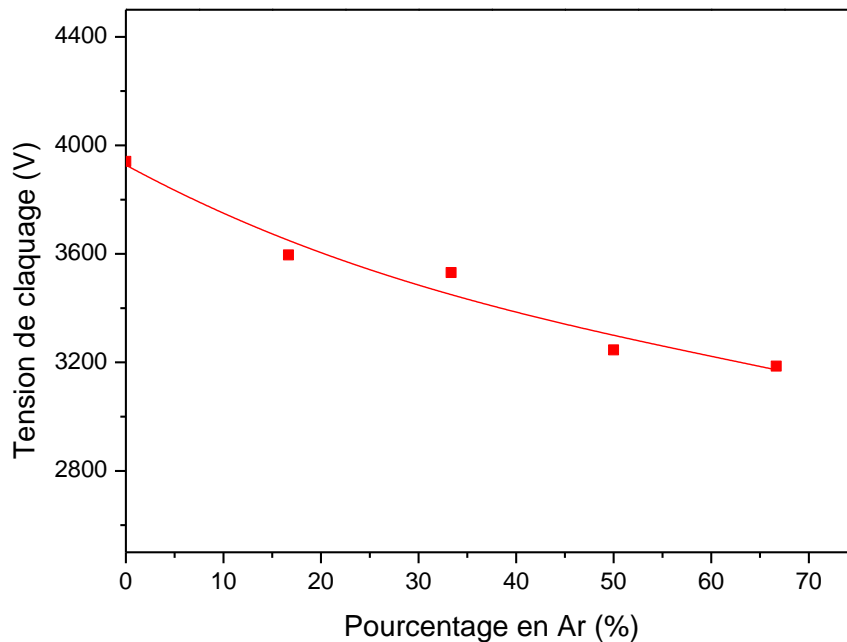


Figure V.16: Evolution de la tension de claquage en fonction du pourcentage en Ar, P=74 W

V.4.2. Influence de l'Ar sur la densité électronique

Afin d'étudier l'influence de l'Ar sur la densité et l'énergie des électrons, nous avons utilisé l'équation de la densité du courant et Bolsig+ respectivement.

$$n_e = \frac{J}{E\mu_e e} \quad (\text{Equation V. 02})$$

Où n_e correspond à la densité électronique. J est la densité du courant, définie comme étant le rapport entre le maximum des pointes de courant, mesurées par la sonde de courant, et la surface d'une micro-décharge ($1,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2$) (Marleen Ramakers, 2015). E correspond au champ électrique réduit (T_d) déterminé par la tension de claquage, la distance entre les deux électrodes et la densité du gaz. μ_e est la mobilité électronique calculée par Bolsig+ et e la charge d'un électron.

Plusieurs auteurs ont utilisé cette équation pour estimer la densité électronique (Marleen Ramakers, 2015), (Lowke, 1997), (Kim et al., 2006). L'hypothèse de la distribution Maxwellienne des électrons est faite afin de faciliter la résolution de l'équation de Boltzmann par le code de calcul Bolsig+ (Hagelaar, 2016). On néglige donc les mécanismes secondaires notamment les collisions super-élastiques ou de dé-excitations, les collisions inélastiques entre les états excités ainsi que les recombinaisons électron-ion. On prend en considération les réactions de transfert de moment, d'excitation et d'ionisation.

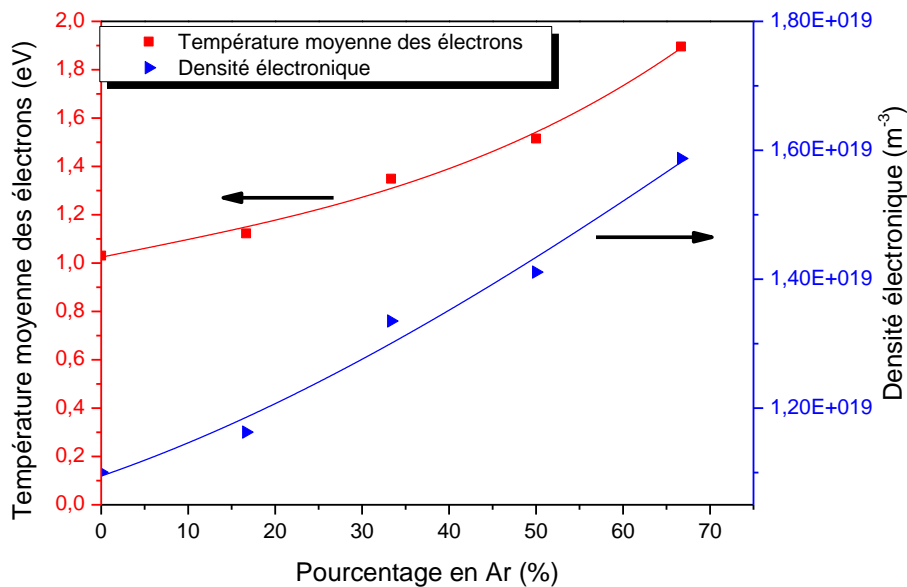


Figure V.17: Evolution de l'énergie moyenne des électrons et de la densité électronique en fonction du pourcentage en Ar ; P=74 W

Les résultats des calculs présentés sur la Figure V.17 montrent que la densité et la température électronique augmentent en fonction du pourcentage en Ar. L'énergie moyenne des électrons passe de 1 eV à presque 2 eV lorsqu'on augmente le pourcentage en Ar de 0 à 66%. La densité

électronique passe de 10^{19} à $1,6 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, soit une augmentation de 60%. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par le modèle cinétique (Cf. § VI.3). Les deux hypothèses pour expliquer la diminution de la tension de claquage en fonction du pourcentage en Ar sont valables également pour expliquer cette augmentation de densité et de température électronique. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature (Goujard et al., 2011a) et (Snoeckx et al., 2013). Cependant, nous devrions être prudents quant à la valeur absolue de la densité des électrons puisque la valeur de la surface d'une micro-décharge est estimée grossièrement (Marleen Ramakers, 2015).

V.4.3. Influence de la dilution par l'Ar sur la conversion et la réactivité

Le taux de conversion de CH_4 et de CO_2 passe de 19% à 43%, et de 12% à 25% respectivement lorsqu'on augmente le pourcentage en Ar à 66% à une puissance égale à 74 W (Figure V.18). La même tendance a été constatée à une puissance égale à 51 W. L'influence de la puissance sur le taux de conversion ainsi que la différence au niveau de taux de conversion des deux réactifs ont été abordées dans la première partie de ce chapitre.

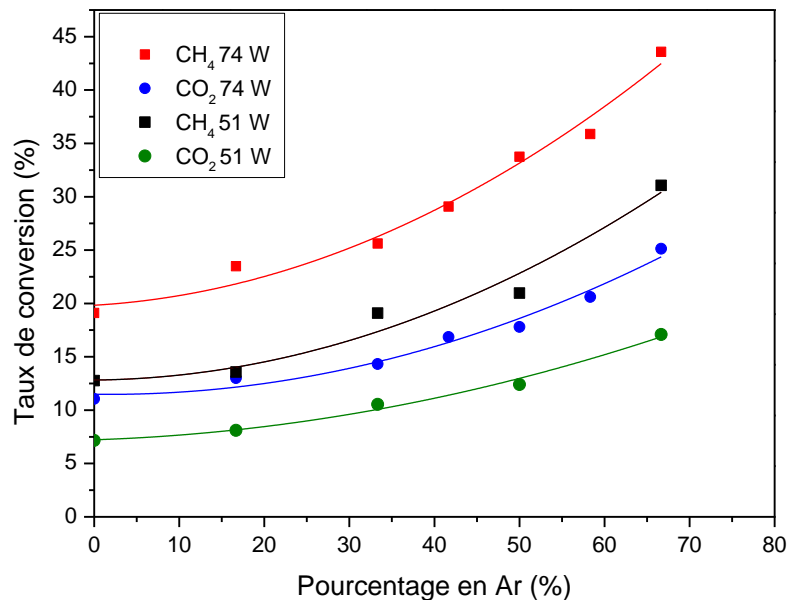


Figure V.18: Evolution de taux de conversion de CH_4 et de CO_2 en fonction de pourcentage en Ar ; pour $P=51 \text{ W}$ et $P=74 \text{ W}$

L'ajout d'Ar dans le flux réactif permet d'augmenter la densité et la température électronique comme nous l'avons montré précédemment. Ceci permet d'augmenter le nombre et l'efficacité

des collisions électroniques avec les réactifs et donc d'accroître les taux de conversion. Dans leurs travaux sur l'influence de l'argon dans la conversion de CO₂, Ramakers *et al.* (Marleen Ramakers, 2015) ont rapporté que le transfert de charges entre les ions de Ar⁺ ou Ar⁺⁺ et le CO₂ suivi d'une réaction d'attachement dissociatif électron-ion de CO₂⁺ peut être un mécanisme très important pour la dissociation de CO₂. On pense que le même mécanisme peut être présent dans le RSM et surtout favorisé en présence d'argon comme le montre l'ensemble des réactions listées dans le Tableau V.3. De plus, les résultats de notre modèle cinétique confirment ce raisonnement. En effet, à un pourcentage en Ar égal à 33%, une puissance égale à 69 W, la réaction (8) contribue à hauteur de 1% à la conversion de CH₄ alors que la réaction (9) contribue à hauteur de 3% à la conversion de CO₂ (Cf. § VI.2.2.1). A un pourcentage en Ar plus élevé, ces deux réactions contribuent plus dans la conversion du biogaz (Cf. § VI. 3).

Tableau V.3: Les réactions d'attachement dissociatives possibles pour le CH₄ et le CO₂ et leurs vitesses cinétiques. Les vitesses cinétiques sont estimées à T=300 K (Anicich, 2003), (Janev and Reiter, 2002)

Réaction	Numéro réaction	Vitesse cinétique (cm ³ s ⁻¹)
$e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$	(6)	$2,40 \times 10^{-16}$
$Ar^+ + CH_4 \rightarrow Ar + CH_4^+$	(7)	$2,94 \times 10^{-11}$
$Ar^+ + CH_4 \rightarrow Ar + CH_3^+ + H$	(8)	$8,33 \times 10^{-10}$
$Ar^+ + CO_2 \rightarrow Ar + CO_2^+$	(9)	$5,00 \times 10^{-10}$
$e + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H$	(10)	$1,18 \times 10^{-08}$
$e + CH_4^+ \rightarrow CH_2 + 2H$	(11)	$2,42 \times 10^{-08}$
$e + CH_4^+ \rightarrow CH + H_2 + H$	(12)	$1,41 \times 10^{-08}$
$e + CO_2^+ \rightarrow CO + O$	(13)	$2,71 \times 10^{-07}$

Une autre explication consiste à considérer l'ionisation Penning ce qui correspond à un transfert d'énergie de l'atome d'Ar* excité à la molécule de CH₄ ou de CO₂, ce qui pourrait dissocier ces deux molécules ou tout du moins les ioniser. Des réactions d'attachement par la suite pourraient dissocier ces molécules ionisées. La même explication a été donnée par Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011b). D'autre part, les calculs effectués par Janeco *et al.* (Janeco et al., 2014) ont montré que l'hélium absorbe moins de 5% de l'énergie injectée dans le plasma, en raison de la grande section efficace des gaz moléculaires et d'énergie de seuil élevée qui caractérisent les collisions inélastiques de l'hélium. En conséquence, les auteurs ont affirmé que l'effet Penning ne peut pas rivaliser avec l'ionisation directe des collisions électroniques. Le même raisonnement peut être appliqué à l'argon car il dispose des caractéristiques assez similaires à celles de l'hélium.

Dans notre cas, les quantités initiales de CH₄ et de CO₂ diminuent en faveur de la quantité d'argon afin d'avoir un débit total fixe (120 mL/min). Le temps de séjour et l'énergie spécifique restent donc constants pour permettre l'étude du rôle de l'argon. La même démarche est adoptée dans tous les articles traitant l'influence de l'argon ou de l'hélium sur la conversion de CO₂ ou le reformage de CH₄ par plasma atmosphérique (Marleen Ramakers, 2015), (Jo et al., 2015), (Pinhão et al., 2011) et (Goujard et al., 2011b). Ainsi, la conversion absolue est un paramètre insuffisant pour décrire la réactivité. En effet, pour prendre en compte l'effet de dilution par l'argon, il faut calculer la conversion effective. Ceci peut être vu sur la Figure V.19 où le taux de conversion effective pour les deux réactifs diminue en fonction du pourcentage en Ar. La conversion effective de CH₄ diminue de 9,5% à 7,3% en augmentant le pourcentage en Ar de 0 à 66% à une puissance égale à 74 W, tandis que le taux de conversion effective de CO₂ diminue de 5,5% à 4,2%. La même tendance a été observée à une puissance égale à 51 W.

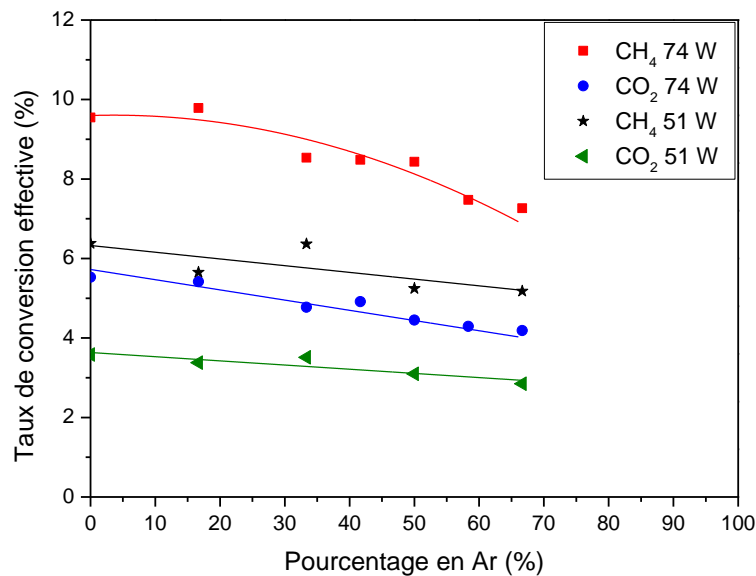


Figure V.19: Evolution de taux de conversion effective en fonction du pourcentage en Ar, pour P=51 W et P=74 W

V.4.4. Influence de la dilution par l'Ar sur l'efficacité énergétique

L'évolution de l'efficacité énergétique effective du RSM en fonction du pourcentage en Ar est représentée sur la Figure V.20. Nous pouvons constater que l'efficacité énergétique passe de 4,2% à 3% lorsqu'on augmente le pourcentage en Ar jusqu'à 66% à une puissance égale à 74 W. Nous constatons la même tendance à une puissance égale à 51 W

A un pourcentage en Ar élevé, les réactions d'excitation de cette dernière espèce consommeront davantage d'énergie. Les réactions de de-excitation contre les parois du réacteur ou la relaxation naturelle de ces espèces excitées les empêchent d'intervenir dans la conversion de biogaz. La diminution des taux de conversion effective des deux réactifs (Figure V.19) explique également la diminution de l'efficacité énergétique en fonction du pourcentage en Ar. Nous pouvons également faire l'analogie entre l'effet de l'Ar et l'effet de l'énergie spécifique. En effet, l'augmentation de la concentration en Ar ou l'augmentation de l'énergie spécifique s'accompagnent par une augmentation de la température électronique et de la densité électronique. Ceci favorise les collisions électroniques de dissociation directes, mécanismes énergivores, au détriment des processus de dissociation par paliers vibrationnels, plus économiques en termes d'énergie, ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité énergétique effective (Figure V.20).

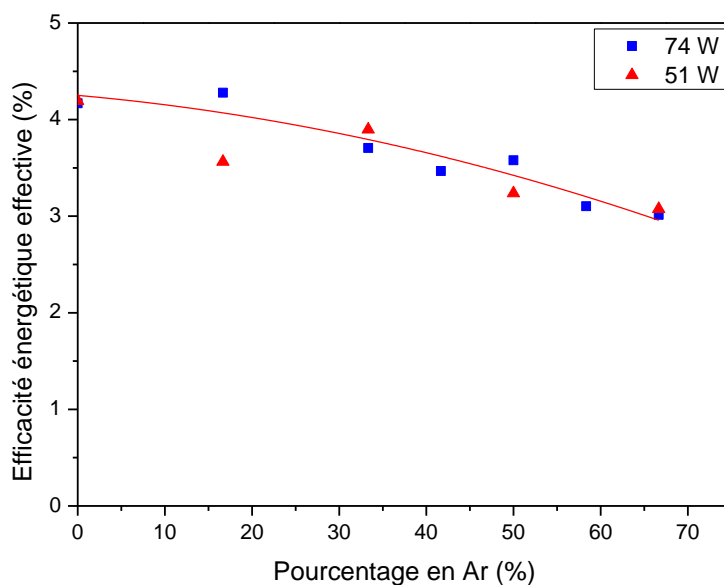


Figure V.20: Evolution de l'efficacité énergétique effective en fonction du pourcentage en Ar pour P=51 W et P=74 W

V.4.5. Influence de la dilution par l'Ar sur la distribution des produits gazeux

L'analyse des produits gazeux de la réaction révèle que H_2 , CO, C_2H_4 et C_2H_6 sont les produits principaux du RSM dans nos conditions expérimentales. La sélectivité vis-à-vis de la formation du H_2 et du CO augmente légèrement en fonction du pourcentage en Ar tandis que la sélectivité vis-à-vis de la formation de C_2H_4 et C_2H_6 diminue comme le montre la Figure V.21. A titre

d'exemple, la sélectivité en C₂H₆ passe de 18% à 11% et celle de C₂H₄ de 1% à 0,6% lorsqu'on augmente le pourcentage en Ar jusqu'à 66%.

La première hypothèse pour expliquer cette tendance est la dilution du mélange réactif par l'Ar. En effet, la teneur élevée en Ar réduit la fraction molaire de tous les radicaux libres, y compris le CH₃, ce qui réduit la probabilité de rencontre de deux radicaux libres. Cela diminue la production d'éthane même s'il s'agit d'une réaction à trois corps (réaction 14). Cette hypothèse pourrait être extrapolée pour expliquer la diminution de la sélectivité de l'éthylène (réaction 15). Une deuxième hypothèse consiste à considérer une dégradation avancée du CH₄ et du CO₂ favorisée par une densité et une température électronique plus élevées à un pourcentage d'Ar élevé, comme indiqué au paragraphe V.4.2. En effet, le H₂ et le C sont les produits principaux de la dégradation avancée du CH₄, comme O et CO sont pour le CO₂, comme le montrent les réactions (4) et (5).

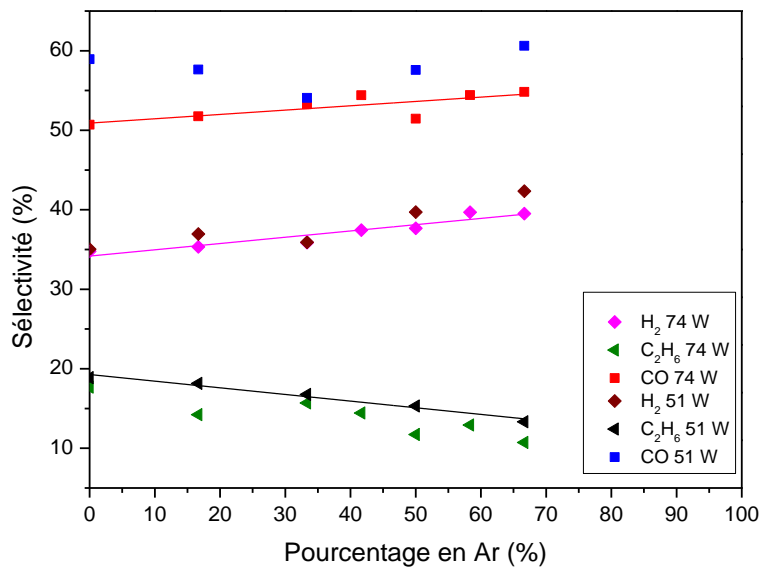
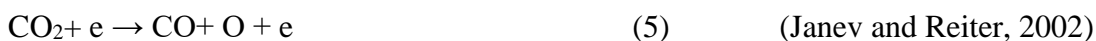


Figure V.21: Evolution de la sélectivité en fonction du pourcentage en Ar pour P=74 W et P=51 W



L'évolution du rapport H₂/CO et celle du bilan de carbone sont représentées sur la Figure V.22. On peut constater que les tendances de ces courbes changent lorsque le pourcentage en Ar

atteint 33% dans le mélange. Le bilan de carbone est relativement stable autour de 95% lorsque le pourcentage en Ar augmente de 0 à 33%, puis diminue fortement jusqu'à 90% lorsque le pourcentage en Ar atteint 66%, pour une puissance égale à 74 W. L'augmentation du pourcentage en Ar conduit alors à une augmentation de la formation de noir de carbone dans le SDBD au lieu d'hydrocarbures. Ceci confirme l'hypothèse de la dégradation avancée de CH₄ à un pourcentage élevé en Ar.

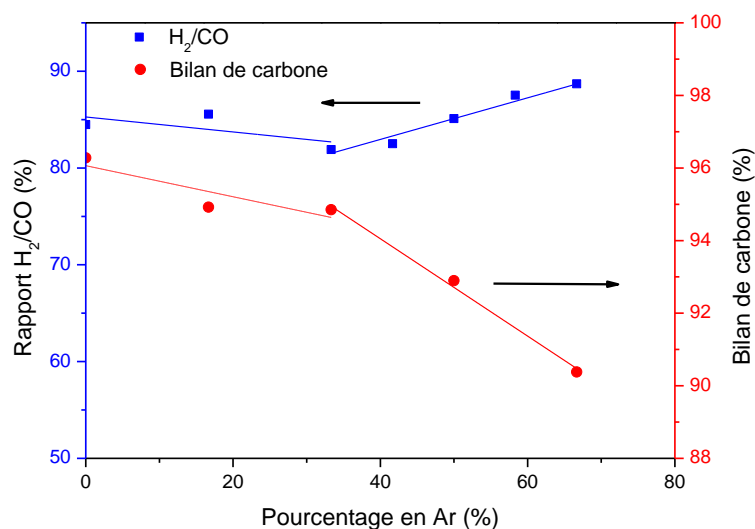


Figure V.22: Evolution du rapport H₂/CO et le bilan de carbone en fonction du pourcentage en Ar à une puissance égale à 74 W

V.4.6. Influence de la dilution par l'argon sur la distribution des produits liquides

La conversion du biogaz par SDBD conduit à la formation de produits gazeux et de produits liquides. Les produits liquides ont été séparés par condensation à 4 °C pendant 1 heure. La sélectivité en produits liquides est définie comme suivant:

$$\text{Sélectivité totale liquides (wt\%)} = \frac{\text{Masse liquides produits totale}}{(\text{masse de } CH_4 \text{ transformée}) + (\text{masse de } CO_2 \text{ transformée})} \times 100$$

(Equation V. 03)

La sélectivité en liquides, représentée sur la Figure V.23, augmente légèrement de 15% à 16% lorsque le pourcentage en Ar augmente de 0 à 33%, puis diminue drastiquement pour un pourcentage d'Ar supérieur. Ces résultats soulignent qu'au-delà de 33% d'argon dans le mélange, la sélectivité des liquides diminue. En même temps, nous avons observé que la quantité de carbone et de suie déposée sur les parois du réacteur augmente. Les changements de tendance de la production de liquide observés dans nos conditions, P=74 W et une

composition de flux réactif : (Ar-CH₄-CO₂)=(40-40-40 mL/min), correspondent à une température moyenne des électrons égale à 1,3 eV et à une densité électronique égale à $1,35 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Les carburants liquides représentent entre 10% et 30% de la masse totale des produits liquides, le reste est constitué de produits liquides non identifiés et notamment de l'eau produite par Water Gas Shift Reaction (réaction 16).

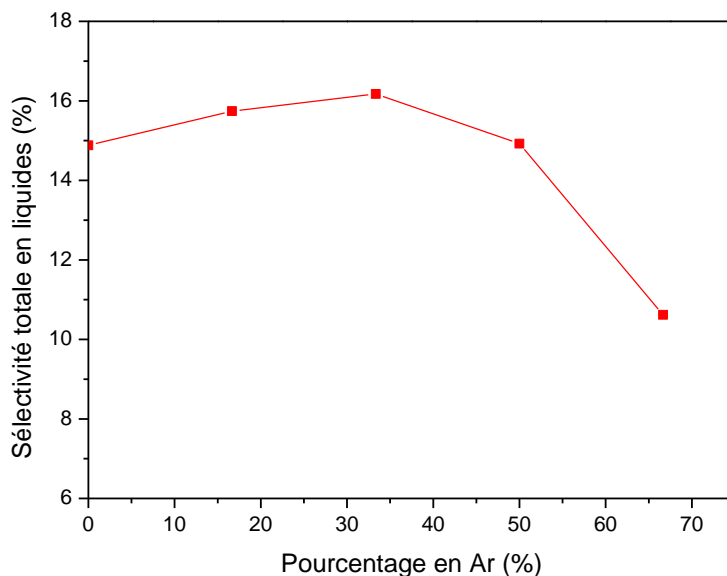


Figure V.23: Evolution de la sélectivité totale en produits liquides en fonction du pourcentage en Ar, pour P=74 W

La sélectivité en produits liquides est définie comme étant le rapport entre la masse de carburant en question et la masse totale des carburants liquides. La distribution des produits liquides, en fonction du pourcentage en Ar représentée sur la Figure V.24, montre que les principaux produits sont: le tertio-butylique (2,5%-3,8%), l'acétaldéhyde (11,4%-13,9%), l'acétone (3,4%-4,8%), le 2-butanol (7,3%-10,6%), le méthanol (19,3%-23,8%), l'isopropanol (11,4%-13,9%), l'éthanol (15,1%-18,1%), le propanol (3,0%-5,8%), le butanol (5,8%-12,4%) et l'acide acétique (6,4%-10,4%). Dans le Tableau V.4, nous donnons des exemples de réactions intermédiaires responsables de la formation du méthanol, l'éthanol et l'isopropanol.

Lorsque le pourcentage en Ar augmente de 0 à 66%, la sélectivité en méthanol diminue de 23% à 18%, tandis que l'isopropanol passe de 14% à 16%, puis diminue légèrement et celle de l'éthanol augmente de 15% à 18%. Les changements pourraient s'expliquer par le fait qu'une augmentation du pourcentage en argon entraîne une augmentation de l'énergie moyenne des électrons, ce qui entraîne une dégradation avancée du CH₄, *i.e.* une diminution de la

concentration de CH_3 , radical clef pour la formation du méthanol. Une autre explication possible est la dissociation du méthanol, ou des autres produits liquides par les électrons énergétiques. Zhang *et al.* (Zhang Hao, 2017) ont étudié le reformage à sec du méthanol pour produire du gaz de synthèse. Ils ont rapporté qu'il existe sept voies réactionnelles pour la dissociation du méthanol par des collisions électroniques, ce qui rend ce produit fragile. La même chose peut être dite à propos des autres produits.

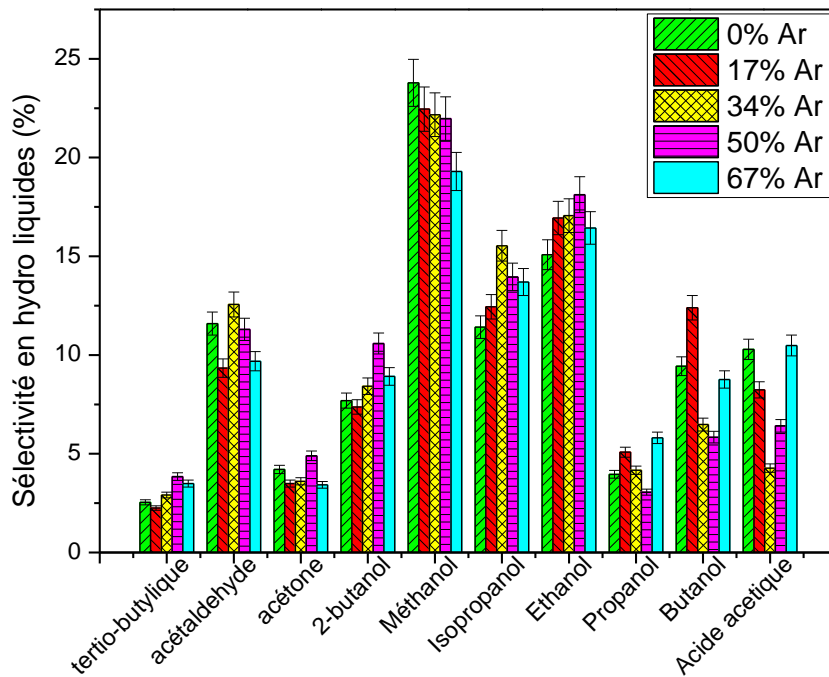


Figure V.24: Evolution des sélectivités en hydrocarbures en fonction du pourcentage en Ar pour $P=74$ W

Pour résumer, dans cette partie, nous avons présenté des résultats expérimentaux de l'influence de l'Ar sur les propriétés du plasma ainsi que sur la réactivité et la distribution des produits gazeux et liquides du RSM. Des taux de conversion absolue de 47% pour le CH_4 et de 28% pour le CO_2 ont été atteints. Les principaux produits sont: CO , H_2 , C_2H_6 et C_2H_4 . Plus de 10 produits liquides oxygénés ont été détectés, représentant 2% à 4% de la masse totale des produits. Les résultats ont montré que l'introduction d'Ar dans le SDBD réduit la tension de claquage, augmente la densité et la température électronique. Cela conduit à pousser la dégradation de CH_4 et de CO_2 et donc à améliorer la sélectivité en CO , H_2 et en noir de carbone, en particulier lorsque le pourcentage en Ar est supérieur à 33%.

Tableau V.4: Des réactions intermédiaires de formation du méthanol, éthanol and isopropanol (Tsang and Hampson, 1986)

Réaction	Numéro réaction
$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$	(16)
$CH_3 + OH + M \rightarrow CH_3OH + M$	(17)
$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	(18)
$C_2H_5 + OH \rightarrow C_2H_5OH$	(19)
$C_2H_6 + CH + M \rightarrow C_3H_7$	(20)
$C_3H_7 + H \rightarrow C_3H_6 + H_2$	(21)
$C_3H_6 + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$	(22)

Par ailleurs, l'utilisation de l'argon diminue les taux de conversion effective des deux réactifs et la sélectivité en carburants (C_2H_6 , C_2H_4 et produits liquides). Nous avons observé que la sélectivité totale en produits liquides atteignait son maximum à un pourcentage en Ar égal à 33% et diminuait significativement pour un pourcentage d'Ar plus élevé. Ces résultats démontrent que le contrôle du pourcentage en Ar dans le flux réactif permettra le contrôle de l'énergie et de la densité électronique ainsi que la tension de claquage afin de les adapter à la transformation chimique requise.

V.5. Effets de la vapeur d'eau sur le RSM

Dans cette partie, nous combinons le RSM avec le vapo-reformage en injectant de la vapeur d'eau dans le flux réactif. H_2Ov est un précurseur de radicaux OH, O et O^{\cdot} , considérés comme des espèces clés dans les processus réactifs mis en jeu durant le reformage du méthane, ce qui montre l'intérêt d'étudier l'effet de la vapeur d'eau, d'autant plus que ce produit pourrait exister sous forme de traces dans le mélange du biogaz issu de la méthanisation.

Peu d'études dans la littérature traitent l'influence de la vapeur d'eau sur le RSM. De plus, aucune de ces études, à notre connaissance, aborde la formation des produits liquides et le rôle que le H_2Ov pourrait avoir et les mécanismes qu'il pourrait développer. Zheng *et al.* (Zheng and Liu, 2014) ont mené une étude numérique et expérimentale pour étudier l'effet de la vapeur d'eau sur la conversion du CH_4 . Ils ont démontré que la présence de H_2Ov améliore le taux de conversion du CH_4 mais diminue le bilan de carbone. Ils ont affirmé que les groupements OH se combinent avec CH_4 pour régénérer H_2Ov . Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2017a) ont essayé d'imiter la photosynthèse naturelle en recréant la réaction entre le CO_2 et H_2O dans un plasma DBD. Bien que Snoeckx *et al.* (Snoeckx et al., 2017a) aient rapporté que d'autres équipes avaient identifié le méthanol et l'éthanol en ppm, les principaux produits formés étaient H_2 , CO et O_2 . Wang *et al.* (Wang et al., 2011) ont étudié le RSM dans une DBD à une température

située entre 623K et 773 K en utilisant un catalyseur commercial NiO/Al₂O₃. Ils ont démontré qu'en ajoutant une certaine quantité de H₂Ov aux réactifs, CH₄ et CO₂, les conversions de CH₄ et de CO₂ peuvent être améliorées. Le dépôt de noir de carbone, quant à lui, a diminué en présence de H₂Ov. Les produits identifiés dans cette étude étaient: H₂ et CO.

L'objectif de cette partie est d'exploiter la grande réactivité des radicaux OH et O, provenant de la dissociation de H₂O, mais également d'étudier l'influence de la vapeur d'eau, présente dans le biogaz produit dans les unités de méthanisation et considérée comme une impureté, sur la conversion du biogaz et la distribution des produits liquides.

V.5.1. Effets de la vapeur d'eau et de l'énergie spécifique injectée

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de la SEI et le rôle de la vapeur d'eau sur le RSM. La puissance électrique appliquée a été variée de 31 à 90 W en augmentant la tension appliquée de 14 à 18 kV crête à crête et en injectant de la vapeur d'eau dans le flux réactif. La composition du flux réactif a été fixée comme suivant: (Ar-CH₄-CO₂-H₂Ov)=(40-40-40-16 mL/min). Les résultats de ces expériences sont comparés aux résultats obtenus sans vapeur d'eau et présentés au paragraphe V.3.

V.5.1.1. Effets de la vapeur d'eau sur le plasma et la réactivité

Les courbes de Lissajous représentées sur la Figure V.25 ont été obtenues avec et sans vapeur d'eau pour une puissance égale à 80 ± 2 W. Chaque courbe représente la moyenne de 16 acquisitions, chacune contenant 16 périodes. Comme on peut le constater, la présence de H₂Ov dans le flux réactif affecte la forme de la courbe de Lissajous en la rendant plus elliptique que celle obtenue sans vapeur. Ceci signifie que la présence de H₂Ov entraîne une augmentation de la présence des charges dans le réacteur. Cela peut être facilement confirmé en calculant la capacité du diélectrique et la capacité de la cellule. En effet, la capacité de la cellule (gaz + diélectrique) correspond à la pente de la courbe en "phase off" du plasma; et la capacité du diélectrique correspond à la pente de la courbe pendant la "phase On" du plasma (Cf. § IV. 2.4.2) (Biganzoli et al., 2014). Les résultats montrent qu'en présence de H₂Ov, la capacité du gaz double et la tension de claquage passe de 3,7 kV à 3kV pour la même puissance injectée.

Tableau V.5 : Caractérisation électrique du plasma avec H₂Ov et sans H₂Ov dans le flux réactif, résultats calculés graphiquement à partir de la Figure V.25 (C_{cell} est la capacité de la

SDBD, C_{die} est la capacité du diélectrique, C_g est la capacité du gaz et U_b est la tension de claquage)

Mélange gazeux	C_{cell} [pF]	C_{die} [pF]	C_g [pF]	U_b [kV]
Sans H ₂ Ov	10,06	39,23	13,53	3,70
Avec H ₂ Ov	15,31	36,48	26,38	3,00

L'augmentation de la capacité électrique du gaz est due à une augmentation de la quantité des charges dans le gaz, étant donné que la capacité d'un gaz est proportionnelle à la quantité de charges présentes dans ce gaz, qui peut être attribuée à une augmentation de la quantité d'ions due à l'ajout de H₂Ov.

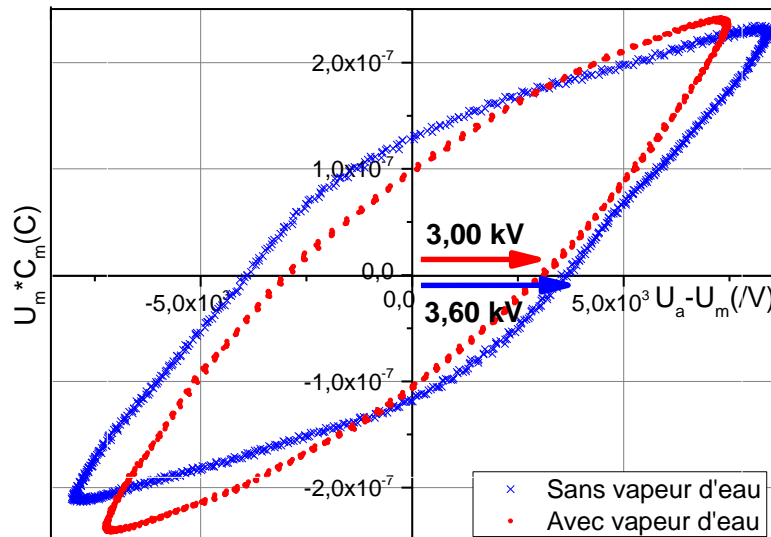


Figure V.25: Influence de la vapeur d'eau sur la forme des courbes de Lissajous $Q=f(U)$. Composition du flux réactif: courbe en rouge (Ar-CH₄-CO₂)=(40-40-40mL/min) et courbe en bleue (Ar-CH₄-CO₂-H₂Ov)=(40-40-40-16mL/min)

La diminution de la tension de claquage est probablement liée à un changement de la conductivité du mélange gazeux à cause de l'ajout de H₂Ov. Nous notons que la capacité diélectrique est quasiment constante car elle dépend principalement de la constante diélectrique du matériau ainsi que de son épaisseur. La légère variation de la valeur de C_{die} est liée à la précision de la méthode graphique utilisée pour la déterminer.

Tableau V.6: Réactions d'impact électronique avec H₂Ov et leurs énergies de seuil

Réaction	Nombre	Energie de seuil (eV)	Référence
$e + H_2O \rightarrow H_2O^{\cdot-}$	(23)	0,00	(Morgan, 2017)
$e + H_2O \rightarrow OH + H^{\cdot}$	(25)	4,36	(Zheng and Liu, 2014)
$e + H_2O \rightarrow H_2 + O^{\cdot-}$	(26)	5,60	(TRINITI, 2017)
$e + H_2O \rightarrow e + H + OH$	(27)	7,10	(Zheng and Liu, 2014)
$e + H_2O \rightarrow e + e + H_2O^+$	(28)	12,60	(Zheng and Liu, 2014)

L'évolution des taux de conversion du CH₄ et du CO₂, illustrés sur la Figure V.26, montre que dans les deux cas, les taux de conversion augmentent en fonction de SEI. Nous notons que le débit est maintenu constant à 120 mL/min dans le cas d'un flux réactif sans vapeur d'eau. En ajoutant le H₂Ov, le débit du flux réactif est égal à la somme du débit de H₂Ov et 120 mL/min. Ceci ne pose pas de problème particulier pour comparer les résultats obtenus sans et avec H₂Ov, car comme nous l'avons indiqué au paragraphe V.3.1, le taux de conversion évolue d'une manière linéaire en fonction de la SEI.

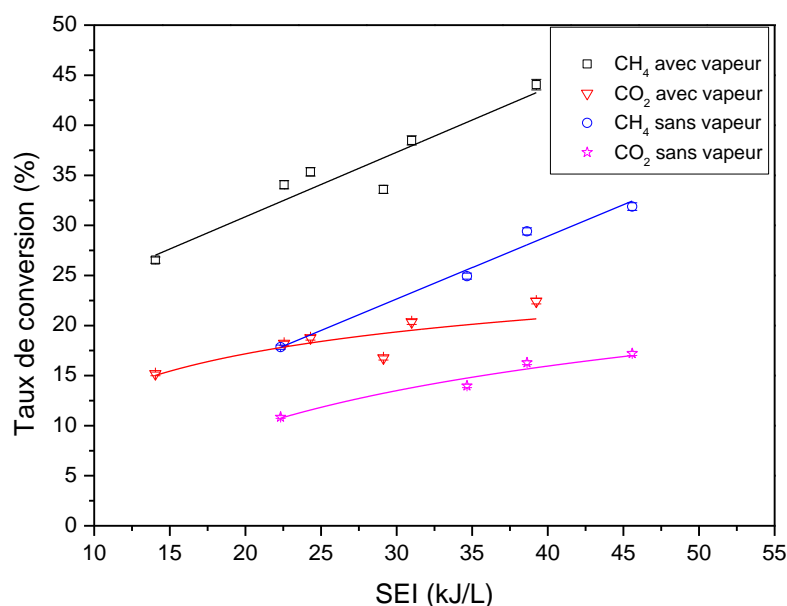


Figure V.26: Taux de conversion de CH₄ et de CO₂ en fonction de l'énergie spécifique injectée avec vapeur d'eau (16 mL/min) et sans vapeur d'eau

L'augmentation des taux de conversion en fonction de la SEI a été discutée précédemment. Dans cette partie, nous nous focalisons sur l'effet de H₂Ov sur la réactivité du milieu. En effet, l'injection de H₂Ov dans le réacteur augmente le taux de conversion du CH₄ de 26% à 14 kJ/L à 44% à 39 kJ/L. Les mêmes tendances ont été obtenues pour le CO₂ dont le taux de conversion croît de 15% à 22% pour la même gamme de SEI. Ces résultats démontrent clairement que l'ajout de H₂Ov améliore de plus de 15% le taux de conversion du CH₄ et d'environ 5% le taux

de conversion du CO₂ à une énergie spécifique injectée égale à 22 kJ/L. Kolb *et al.* (Kolb et al., 2012) ont constaté que l'ajout de H₂O_v améliore le taux de conversion de CH₄, mais en aucun cas, augmente le taux de conversion du CO₂. Au contraire, ils ont rapporté qu'ajouter plus de 4% de H₂O_v réduit le taux de conversion de CO₂. Il est à noter que Kolb *et al.* (Kolb et al., 2012) ont utilisé un mélange de 80% de CH₄ et 20% de CO₂. Ce mélange a été dilué à 2,5% avec de l'hélium et les expériences ont été réalisées dans un plasma atmosphérique DBD cylindrique à 60W.

L'augmentation des taux de conversion de CH₄ et de CO₂ en ajoutant le H₂O_v peut être attribuée à la formation des espèces suivantes : H, OH, O⁻ et H₂O⁺. Ces espèces sont très réactives et peuvent provenir de la dissociation de H₂O_v comme le montre les réactions listées dans le Tableau V.6. La forme elliptique de la courbe de Lissajous (Figure V.25), due à l'ajout de H₂O_v, confirme également la présence d'espèces chargées provenant de la dissociation de H₂O_v. Ces radicaux actifs et ces ions sont capables de développer des chaînes réactionnelles supplémentaires pendant les deux phases du plasma "On et Off". Les réactions listées dans le Tableau V.7 sont des exemples de mécanismes élémentaires potentiellement favorisés par la présence de H₂O_v.

Tableau V.7: Des réactions de consommation de CH₄ et de CO₂ qui font intervenir des espèces résultants de la dissociation de H₂O_v et leurs coefficients cinétiques K

Réactions	Nombre	Coefficient cinétique (cm ³ s ⁻¹)	Référence
CH ₄ + OH → CH ₃ + H ₂ O	(29)	6,62 x 10 ⁻¹⁵	(Zheng and Liu, 2014)
CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂	(30)	8,43 x 10 ⁻¹⁹	(Zheng and Liu, 2014)
O ⁻ + CH ₄ → OH ⁻ + CH ₃	(31)	1,00 x 10 ⁻¹⁰	(Snoeckx et al., 2013)
O ⁻ + CO → CO ₂ + E	(32)	6,50 x 10 ⁻⁰⁵	(Snoeckx et al., 2013)
H ₂ O ⁺ + CH ₄ → H ₃ O ⁺ + CH ₃	(33)	1,11 x 10 ⁻⁰⁹	(Anicich, 2003)
H ₂ O ⁺ + CH ₄ → H ₂ O + CH ₄ ⁺	(34)	2,30 x 10 ⁻¹⁰	(Anicich, 2003)
CH ₄ ⁺ + CO ₂ → OCOH ⁺ + CH ₃	(35)	1,20 x 10 ⁻⁰⁹	(Anicich, 2003)

Ces réactions ne représentent pas la totalité des réactions possibles entre les dérivés de H₂O_v et le CH₄ ou le CO₂. Toutefois, nous observons que les dérivés de H₂O_v ont plus de possibilités de réagir avec le CH₄ qu'avec le CO₂ à cause des différentes réactions possibles mais également à cause des constantes cinétiques de ces réactions. De plus, l'ion O⁻ produit par la réaction de l'attachement (26), régénère le CO₂ en réagissant avec le CO comme indiqué dans la réaction (32). Ceci explique l'augmentation du taux de conversion de CH₄, plus prononcée par rapport à celle de CO₂ en présence de H₂O_v, pour la même énergie spécifique injectée. La réaction (35) pourrait expliquer l'augmentation du taux de conversion de CO₂ en ajoutant de H₂O_v. Les constantes cinétiques donnent des indications sur les processus prédominants. Toutefois, il faut

prendre aussi en considération les concentrations des différents réactifs pour déterminer la contribution de chaque mécanisme dans la conversion ou la formation d'un produit stable. Cette analyse des mécanismes réactionnels sera présentée au chapitre VI à travers le modèle cinétique développé au chapitre III pour établir et discuter les mécanismes de consommation de biogaz favorisés en présence de H₂O_v.

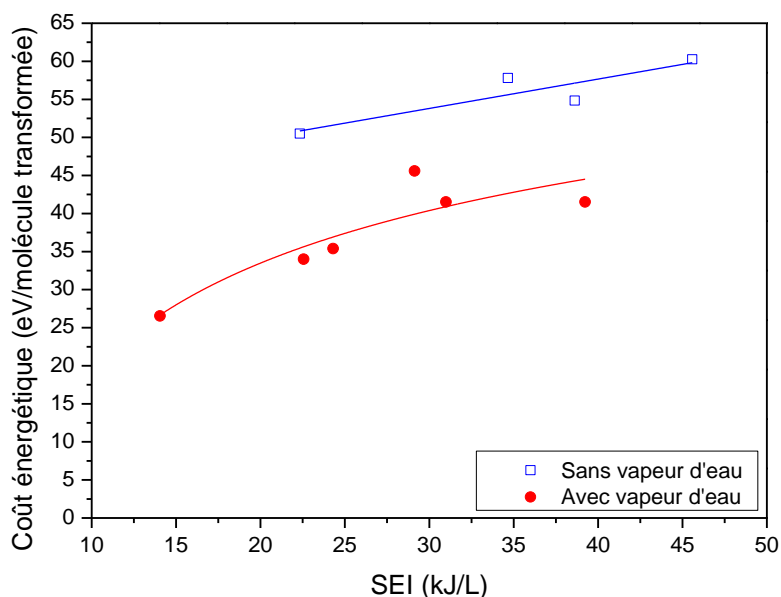


Figure V.27. Coût énergétique (eV/molécule de biogaz transformée) en présence de H₂O_v (16 mL/min) et sans H₂O_v

L'augmentation de taux de conversion des deux réactifs, en ajoutant H₂O_v, se traduit par une diminution du coût énergétique de la réaction comme nous pouvons le constater sur la Figure V.27. En absence de H₂O_v, le coût énergétique du RSM passe de 50 à 60 eV/molécule transformée lorsque la SEI passe de 22 kJ/L à 46 kJ/L. Alors qu'en présence de H₂O_v, le coût énergétique est égal à 26 eV/molécule transformée à 14 kJ/L, mais augmente rapidement pour atteindre 39 eV/molécule transformée à mesure que la SEI croît jusqu'à 41 kJ/L. L'augmentation du coût énergétique en fonction de SEI signifie que l'efficacité énergétique du procédé diminue. En l'occurrence, l'efficacité passe de 8,82% à 5,03%, en présence de H₂O_v, lorsque la SEI augmente de 14 kJ/L à 41 kJ/L.

V.5.1.2. Effets de la vapeur d'eau sur la distribution des produits liquides

V.5.1.2.1. Distribution des produits liquides sans H₂O_v en fonction de la SEI

Comme évoquée ci-dessus, la conversion du CH₄ et de CO₂ conduit à la production de produits liquides et gazeux. Les liquides ont été séparés par condensation à 4 °C pendant la durée de l'expérience. La masse totale des produits liquides condensés représente entre 0,1 g et 0,2 g pour 6,9 g de flux réactif total. Compte tenu des taux de conversion de CH₄ et de CO₂, cela nous mène à confirmer que les produits oxygénés liquides représentent entre 2% et 3% en poids de la masse totale des produits. L'injection de la vapeur d'eau augmente ce pourcentage jusqu'à 8% comme nous le montrerons par la suite. Il est à noter que ce pourcentage ne représente pas l'ensemble des produits liquides lors des expériences en raison de la pression de saturation des produits oxygénés relativement élevée. Ceci ne nous permet pas la récupération totale des produits oxygénés même à 4 °C.

La distribution des produits liquides en fonction de la SEI, sans H₂O_v, est représentée sur la Figure V.28 . Nous constatons que les principaux produits sont les suivants: le méthanol (23%-30%), l'éthanol (17%), l'isopropanol (15%) et l'acétaldéhyde (12%). On peut voir que la concentration de méthanol diminue de 30% à 23% à mesure que la SEI augmente de 22 kJ/L à 45 kJ/L.

Le méthanol peut être formé par la réaction entre le méthyle et le radical OH comme il est illustré sur le Tableau V.8. D'autres mécanismes de formation de méthanol sont également possibles (Brock and Savage, 1995). Mais il semble que cette dernière réaction est l'une des voies principales de formation du méthanol (Cf. § VI. 2.4). Ceci est en cohérence avec les résultats de (Snoeckx et al., 2013) et (Zheng and Liu, 2014).

La diminution de la sélectivité en méthanol peut s'expliquer par la diminution de la concentration en radicaux de méthyle à cause de la dissociation de CH₃ en CH₂ et CH ou à cause de la dégradation avancée du CH₄ à une SEI élevée. En d'autres termes, la diminution de la concentration de CH₃ engendre une diminution de la sélectivité en méthanol. La dissociation du méthanol par des collisions avec des électrons énergétiques, comme Zhang *et al.* (Zhang et al., 2017) ont proposé dans leur étude du reformage de méthanol, est également une éventuelle explication de la diminution de la sélectivité en méthanol en fonction de la SEI. Nous notons que l'évolution de la sélectivité en méthanol en fonction du pourcentage en Ar et en fonction de la SEI est similaire. Dans les deux cas, la sélectivité en méthanol diminue. Nous avons démontré également que dans les deux cas, la température électronique augmente. Ceci montre que pour améliorer la sélectivité en méthanol, une des solutions consiste à opérer à basse température électronique.

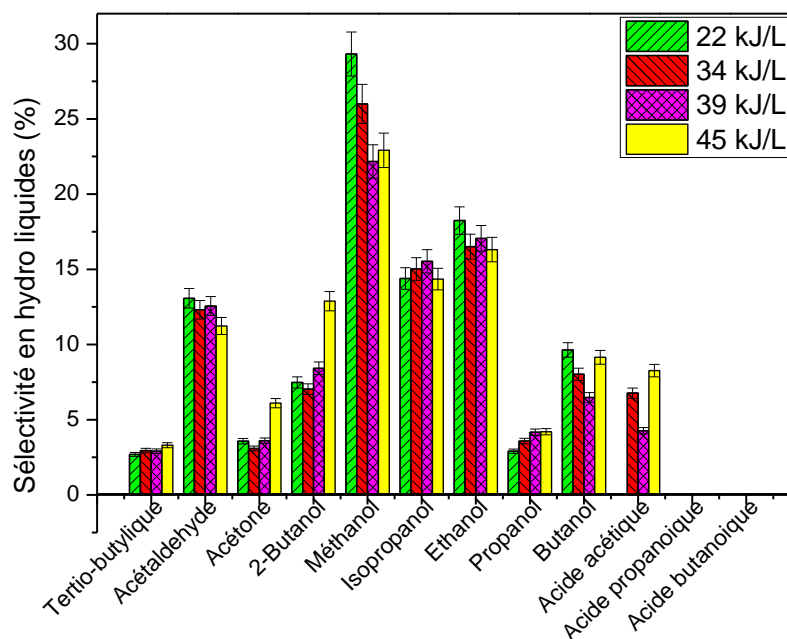


Figure V.28 : Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de l'énergie spécifique injectée sans vapeur d'eau ajoutée (Ar-CH₄-CO₂)=(40-40-40 mL/min)

Tableau V.8: Un mécanisme de formation du méthanol

Réactions	Nombre	Référence
$\text{CH}_4 + \text{E} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{E}$	(01)	(Janev and Reiter, 2002)
$\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{M}$	(17)	(Tsang and Hampson, 1986)

Nous observons également une légère augmentation de la sélectivité pour les produits suivants: tertio-butylrique, acétone, 2-butanol et propanol; et une légère diminution de la sélectivité pour les produits suivants: acétaldéhyde, méthanol et éthanol. L'acide acétique est formé uniquement à une SEI élevée, ce qui pourrait signifier qu'il résulte d'une oxydation de l'éthanol par la vapeur d'eau. Cette dernière est formée principalement par la réaction « water gaz shift » (16) favorisée à haute SEI et pour une concentration de H₂ plus significative. Ceci pourrait expliquer la diminution de la sélectivité en éthanol et l'augmentation de la sélectivité en acide acétique. Nous notons qu'il est difficile d'affirmer avec certitude ce mécanisme à cause des incertitudes de mesures sur les produits liquides. Des études plus approfondies devraient être réalisées pour étudier plus en détails ce mécanisme.

V.5.1.2.2. Distribution des produits liquides avec H₂O_v en fonction de la SEI

La distribution des produits liquides en fonction de la SEI, en présence de H₂Ov, est représentée sur la Figure V.29. Nous pouvons constater que l'ajout de H₂Ov modifie considérablement la distribution des produits liquides. En effet, à faible SEI, la sélectivité en méthanol est plus faible que dans le cas sans H₂Ov. Mais à une SEI élevée, la sélectivité en méthanol est plus importante. D'autre part, l'addition de H₂Ov diminue la sélectivité des alcools en particulier: tertio-butylque, isopropanol et butanol, en faveur des acides carboxyliques (l'acide acétique, l'acide propanoïque et l'acide butanoïque).

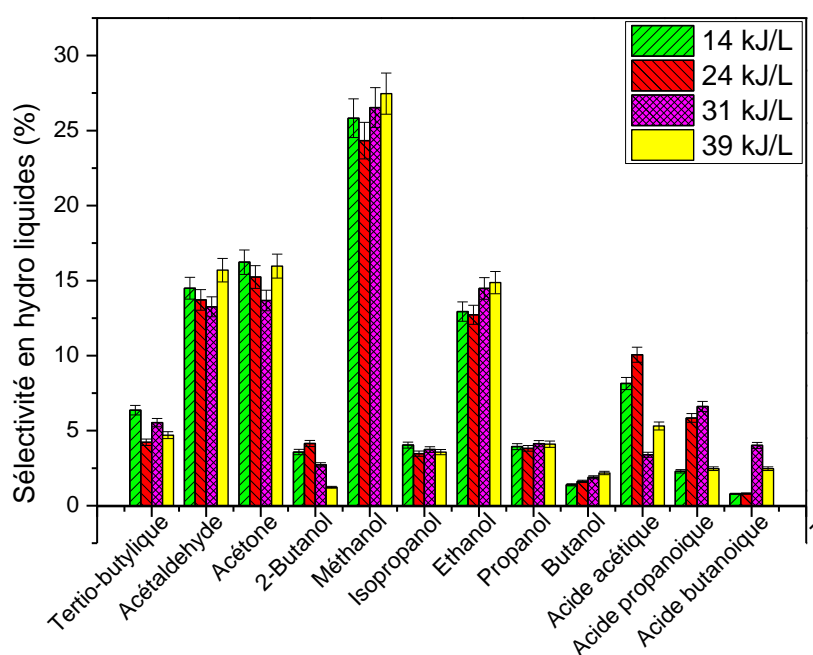


Figure V.29: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de l'énergie spécifique injectée avec vapeur d'eau ; (Ar-CH₄-CO₂-H₂Ov)=(40-40-40-16mL/min)

En d'autres termes, l'ajout de H₂Ov pousse l'oxydation des alcools jusqu'à la formation des acides carboxyliques. Ce résultat est conforme aux travaux de Martini *et al.* (Martini et al., 2014) qui ont étudié, par le biais de calculs basés sur la physique quantique et la théorie de DFT (Density Functional Theory), la synthèse des acides carboxyliques par RSM. Ils ont proposé trois mécanismes possibles pour former l'acide acétique, l'acide propanoïque et l'acide butanoïque. Les auteurs ont proposé les réactions élémentaires citées au Tableau V.9 (36-40) pour illustrer certains mécanismes de formation d'acide acétique. Le groupement COOH pourrait être formé par les réactions (41) et (42).

Tableau V.9: Mécanismes de formation de l'acide acétique, de l'acide propénoïque et de l'acide butanoïque (Martini et al., 2014).

Réactions	Nombre
$\text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{M}$	(36)
$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	(37)
$\text{CH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}$	(38)
$\text{CH}_3\text{COO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	(39)
$\text{CH}_3 + \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	(40)
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{COOH}$	(41)
$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{COOH}$	(42)
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$	Ces réactions illustrent quatre voies possibles de formation de l'acide propénoïque. En ajoutant un groupement CH_3 à la chaîne de la molécule C_2H_5 , des réactions similaires peuvent illustrer également la formation de l'acide butanoïque
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3$	
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	

En revanche, il est difficile de savoir quel est le mécanisme prédominant responsable de la formation d'acide acétique, car nous ne connaissons pas les concentrations des différents radicaux. Néanmoins, on peut voir que le radical OH intervient à plusieurs reprises dans les réactions, notamment les réactions (37) et (41). L'addition de H_2O_v augmente la concentration des OH par dissociation électronique comme le montrent les réactions (25) et (27). Ceci permet d'augmenter les sélectivités en acide acétique, en acide propénoïque et en acide butanoïque.

V.5.1.3. Effets de la vapeur d'eau sur la distribution des produits gazeux

L'évolution des sélectivités des différents produits gazeux sans H_2O_v et avec H_2O_v est représentée sur la Figure V.30. Nous constatons que la sélectivité des produits gazeux diminue légèrement en fonction de la SEI.

Les résultats obtenus sans ajout de H_2O_v montrent que la sélectivité la plus élevée, environ 50%, est celle de CO probablement grâce aux réactions de dissociations du CO_2 . La sélectivité de H_2 , environ 40%, est liée aux réactions dissociatives de CH_4 et à la recombinaison des radicaux H. La formation d'éthane semble être due à la recombinaison des radicaux CH_3 (réaction 14) issus de la dissociation de CH_4 . Les radicaux CH_3 peuvent subir des réactions dissociatives à leurs tours pour produire du CH_2 ou CH. Ces derniers radicaux peuvent réagir avec un autre CH_3 pour produire de l'éthylène (réaction 15 et 43). Ces hypothèses ont été confirmées par les résultats de notre modèle cinétique (Cf. § VI. 2.4)



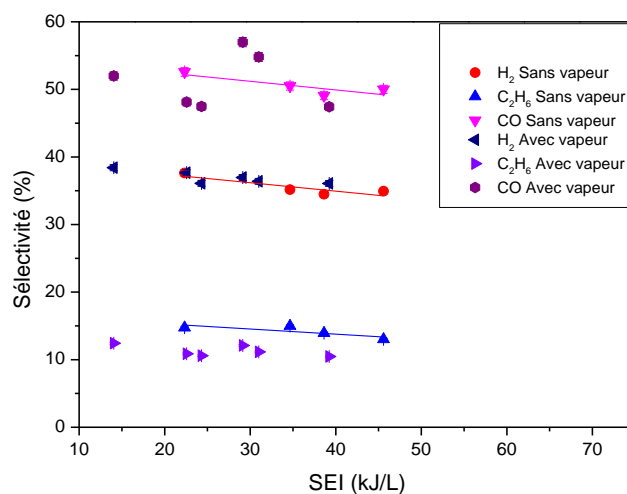


Figure V.30: Sélectivité en produits gazeux en fonction de la SEI avec H₂Ov (Débit H₂Ov=16 mL/min), et sans H₂Ov

L'ajout de H₂Ov a peu d'effets sur la sélectivité des produits gazeux sauf dans le cas de C₂H₆ où la sélectivité est plus faible en présence de vapeur d'eau. Cette diminution de la sélectivité de C₂H₆ en ajoutant de H₂Ov peut être liée à la réaction qui fait intervenir OH, un radical qui peut être issu de la dissociation de H₂Ov, et le C₂H₆ ce qui conduit à la régénération de H₂O.



Le calcul du bilan de carbone montre qu'à une SEI égale à 39 kJ/L, le bilan de carbone sans H₂Ov est égal à 95%, alors que l'addition de vapeur d'eau diminue le bilan de carbone à 90% pour la même SEI. Ceci est en cohérence avec les résultats de (Zheng and Liu, 2014) et (Kolb et al., 2012). Cette diminution du bilan de carbone traduit une augmentation de dépôt de noir de carbone dans le réacteur. Ce phénomène explique probablement la diminution de la sélectivité de C₂H₆ dans le cas du RSM avec de H₂Ov.

L'addition de H₂Ov n'a pas d'effet sur la sélectivité en H₂, alors que l'inverse aurait été attendu car la dissociation de H₂O, comme montré par les réactions citées dans le Tableau V.6, pourrait conduire à former du H₂. Zheng et Liu (Zheng and Liu, 2014) ont également constaté l'absence de cet effet et l'ont expliqué par la réaction (29). En effet, les résultats du modèle de Zheng *et al.* (Zheng and Liu, 2014) montrent que la plupart des radicaux OH se combinent avec CH₄ pour régénérer H₂O. Les réactions citées au Tableau V.10 peuvent également expliquer pourquoi la H₂Ov n'a pas d'effet sur la sélectivité en H₂.

Tableau V.10: Réactions de régénération de H₂O et de CH₄

Réactions	Nombre	Coefficient cinétique	Référence
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	(43)	$7,02 \times 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	(Zheng and Liu, 2014)
$CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M$	(44)	$2,97 \times 10^{-28} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	(Tsang and Hampson, 1986)
$H + OH + Ar \rightarrow H_2O + Ar$	(45)	$3,19 \times 10^{-21} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	(Anicich, 2003)

Ainsi le H₂ formé, réagit avec les radicaux OH pour régénérer H₂O. Les radicaux H, capables de former H₂, se recombinent avec les radicaux CH₃ pour régénérer le CH₄. Ceci limite l'influence de H₂Ov sur la sélectivité en H₂. Cette explication est en accord avec les résultats de Kolb *et al.* (Kolb et al., 2012) qui ont rapporté qu'aucune conversion de H₂O n'a été observée. En d'autres termes, le H₂Ov se dissocie, initie certaines réactions pour se régénérer par la suite.

V.5.2. Effets de la quantité de la vapeur d'eau injectée

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'influence de la quantité injectée de H₂Ov sur le RSM. La quantité injectée de H₂Ov sous forme de vapeur a été variée entre 11 et 73 mL/min en maintenant la puissance injectée fixe à 56 W. L'effet du temps de séjour sera alors pris en considération dans le calcul de l'énergie spécifique injectée. L'évolution des taux de conversion des deux réactifs en fonction de la SEI est représentée sur la Figure V.31. Etant donné que la puissance injectée est constante, la variation de la SEI est inversement proportionnelle à la quantité de H₂Ov injectée dans le flux réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(40, 40, 40 mL/min). Nous constatons que les taux de conversion des deux réactifs augmentent en fonction de la SEI. En d'autres termes, l'effet de la SEI, est plus important que l'effet de H₂Ov, ce qui explique la diminution des taux de conversion en fonction de la quantité de H₂Ov injectée dans le flux réactif.

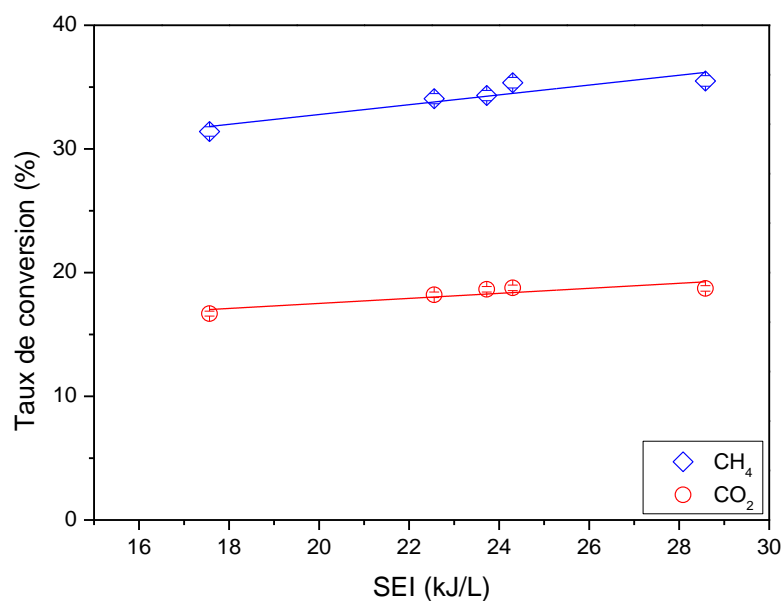


Figure V.31: Taux de conversion de CH₄ et de CO₂ en fonction de l'énergie spécifique injectée en présence de H₂Ov

La distribution des produits liquides est représentée sur la Figure V.32. Les sélectivités en produits oxygénés ont été tracées en fonction de la quantité de H₂Ov ajoutée afin de mettre en avant l'influence de la vapeur d'eau. Nous constatons une augmentation de la sélectivité de : l'acétaldéhyde, le 2-butanol, le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol et le propanol tandis que celle de l'acétone reste constante. Pour tous ces derniers produits, à l'exception du méthanol et de l'acide acétique, une diminution est observée lorsque le débit de H₂Ov est égal à 73 mL/min.

Ces résultats confirment les explications que nous avons avancées pour commenter les résultats présentés sur la Figure V.29. En effet, il semble que la formation des radicaux OH par dissociation de H₂O conduit à développer des réactions d'oxydation pour former par exemple du méthanol ou de l'acide acétique. Cependant, lorsque la fraction molaire de H₂Ov dans le flux réactif dépasse une certaine valeur, deux phénomènes peuvent avoir lieu:

- ✓ L'excès de molécules d'eau réduit la concentration d'électrons énergétiques disponibles, en d'autres termes le H₂Ov gèle la réactivité du plasma (Du et al., 2017) ce qui conduit à la diminution du taux de conversion et de la concentration des produits.
- ✓ Les radicaux CH₃ réagissent avec les radicaux OH, présents en forte concentration, pour former du méthanol (réaction 17) au lieu de subir d'autres réactions qui conduisent à former d'autres produits.

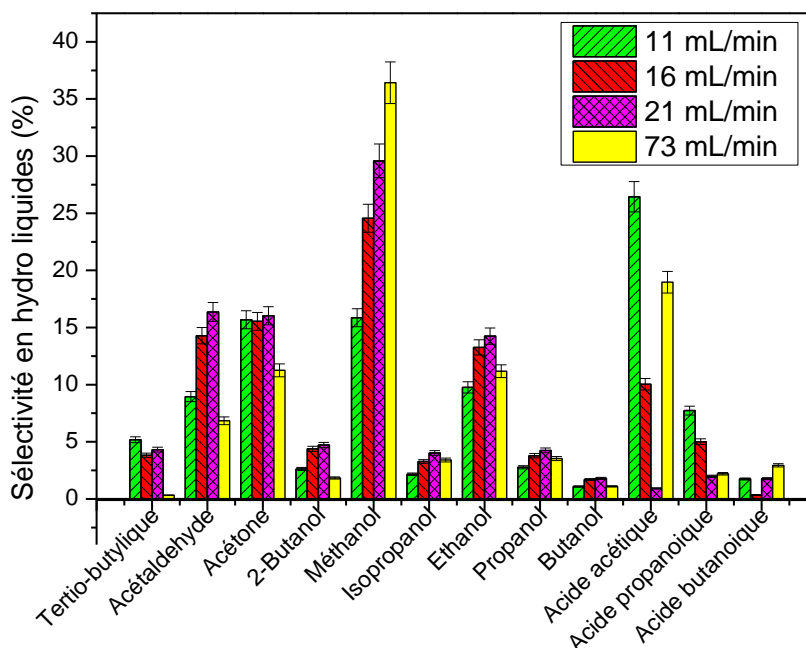


Figure V.32: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de débit de vapeur d'eau injectée. Pour P=56 W

V.6. Effets du rapport CH₄/CO₂

V.6.1. Effets du rapport CH₄/CO₂ sur la réactivité

L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'influence du rapport CH₄/CO₂ sur le RSM. La variation du rapport CH₄/CO₂ est intéressante dans la mesure où la qualité du biogaz dépend du rapport CH₄/CO₂. Ce rapport permet aussi de contrôler le rapport H₂/CO à la sortie du réacteur. Ceci est intéressant si on veut installer un réacteur Fischer-Tropsch pour former des produits chimiques oxygénés ou d'hydrocarbures liquides à partir du gaz de synthèse.

Nous avons réalisé des expériences au cours desquelles nous avons fait varier le rapport CH₄/CO₂ de 1 à 3, tout en maintenant le débit total constant à 120 mL/min (débit d'argon constant = 30 mL/min). En présence de H₂O_v, le débit de ce dernier a été fixé à l'entrée du réacteur à 16 mL/min. Le temps de résidence a été fixé à 9±0,5 s. La SEI a été fixée à 40 kJ/L pour les expériences menées sans H₂O_v et à 36 kJ/L pour les expériences menées avec H₂O_v. Les évolutions des taux de conversion de CH₄ et de CO₂, illustrées sur la Figure V.33, montrent que les taux de conversion de CH₄ avec ou sans H₂O_v ont la même tendance en fonction du rapport CH₄/CO₂. La même observation peut être faite à propos des taux de conversion de CO₂.

La Figure V.33 montre que le taux de conversion de CH_4 augmente en fonction du pourcentage de CO_2 dans le flux réactif. En l'absence de H_2O , le taux de conversion du CO_2 est quasiment constant en fonction du pourcentage de CH_4 dans le flux réactif. En présence de H_2O , le taux de conversion de CO_2 reste constant à 18%. Cela signifie que le CO_2 permet d'améliorer le taux de conversion de CH_4 mais l'inverse n'est pas forcément réciproque. Ceci est dû aux radicaux dérivés de CO_2 par des collisions électroniques telles que l'oxygène atomique qui réagit et qui forme le radical OH. Celui-ci peut être formé également par la réaction directe entre CO_2 et H et qui donne le CO et le OH. Les radicaux O et OH sont trop réactifs. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats de (Zhang et al., 2001, Pan et al., 2014, De Bie et al., 2015, Seyed-Matin et al., 2010, Zeng et al., 2015, Zhou et al., 1998).

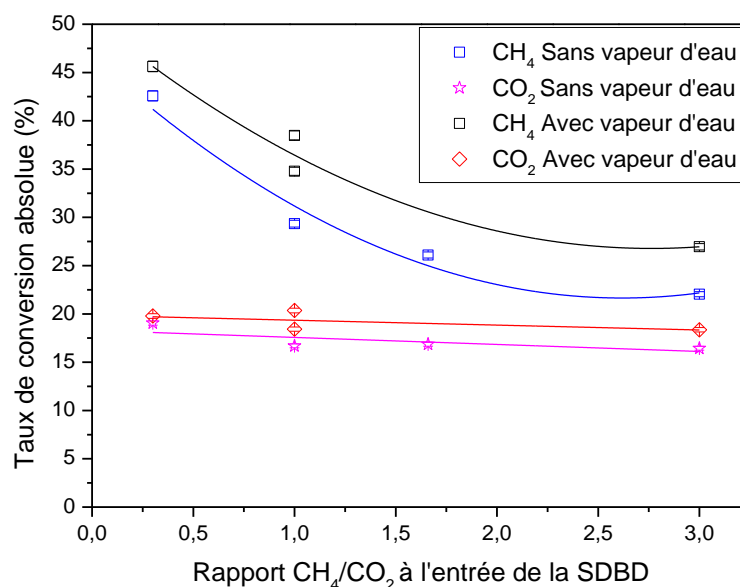


Figure V.33: Evolution des taux de conversion absolue de CH_4 et CO_2 en fonction du rapport CH_4/CO_2 en présence de H_2O v (16 mL/min) et sans H_2O v

De Bie *et al.* (De Bie et al., 2015) ont développé un modèle global pour décrire la cinétique des mélanges gazeux CH_4/O_2 et CH_4/CO_2 dans une DBD. Les résultats de leur modèle ont montré que le taux de conversion de CH_4 augmente en fonction du pourcentage de CO_2 dû à la réaction de transfert de charge (46) citée au Tableau V.11. En revanche, pour un pourcentage de CO_2 relativement faible, ce sont les réactions électroniques qui contribuent le plus à la transformation du CH_4 et en particulier la réaction (1). Pour le CO_2 , avec un pourcentage de CH_4 relativement élevé, c'est la réaction (47) qui contribue le plus à la conversion du CO_2 . Ces explications sont en parfait accord avec les résultats de notre modèle cinétique (Cf. § VI. 4).

Tableau V.11: Réactions intermédiaires montrant un effet de conversion mutuelle entre CH₄ et CO₂

Réactions	nombre	Coefficient cinétique (cm ³ s ⁻¹)	Référence
CH ₄ + CO ₂ ⁺ → CH ₄ ⁺ + CO ₂	(46)	5,50×10 ⁻¹⁰	(Snoeckx et al., 2013)
CH ₂ + CO ₂ → CH ₂ O + CO	(47)	3,90×10 ⁻¹⁴	(Snoeckx et al., 2013)

A l’instar de l’étude de l’effet de l’argon, il faudrait calculer le taux de conversion effective pour interpréter ces résultats car on a fait varier les fractions molaires des réactifs pour chaque expérience. Le calcul des taux de conversion effective se fait alors afin de prendre en considération l’effet de la dilution. L’évolution des taux de conversion effective en fonction du rapport CH₄/CO₂ à l’entrée de la SDBD est représentée sur la Figure V.34. Ces résultats illustrent l’importance d’utiliser des paramètres appropriés à chaque configuration. En effet, afin de garder le temps de séjour constant, nous avons fixé le débit total des réactifs à 120 mL/min en absence de H₂Ov et à 136 mL/min avec H₂Ov. L’augmentation de la quantité de CH₄ dans le flux réactif se fait alors au détriment de la quantité de CO₂. La diminution de taux de conversion absolue de CH₄ en fonction du rapport CH₄/CO₂ sur la Figure V.33 est liée alors à l’augmentation de la quantité initiale de CH₄ car le taux de conversion absolue est défini comme étant le rapport entre la quantité transformée et la quantité introduite initialement.

Or, en calculant le taux de conversion effective ou la quantité de CH₄ transformée (en mL/min), nous constatons que ces deux derniers paramètres augmentent en fonction de la quantité de CH₄ initiale. De même, le taux de conversion effective de CO₂ augmente en fonction de la quantité de CO₂ dans le flux réactif. Il est à noter que ceci ne remet pas en question les effets de conversion mutuelle entre le CH₄ et le CO₂ évoqués ci-dessus, et en particulier l’effet de CO₂ sur la conversion de CH₄. La preuve est que nos calculs montrent que l’efficacité énergétique effective passe de 3,4% à 4,1% lorsque le rapport CH₄/CO₂ passe de 3 à 0,3 en absence de H₂Ov. Le même effet a été constaté en présence de H₂Ov.

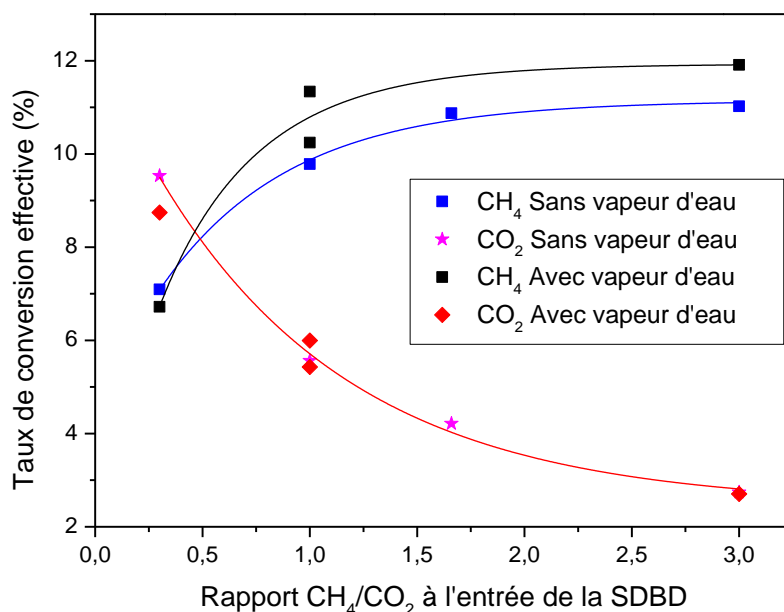


Figure V.34: Evolution des taux de conversion effective en fonction du rapport CH₄/CO₂ à l'entrée de la SDBD avec et sans H₂Ov

V.6.2. Effets du rapport CH₄/CO₂ sur la distribution des produits gazeux

L'évolution des sélectivités des produits gazeux, en présence de H₂Ov et sans H₂Ov, sont représentée sur la Figure V.35. Nous constatons que la sélectivité en CO ne dépend pas de la présence de H₂Ov et elle passe de (65% sans H₂Ov) ; (70% avec H₂Ov), pour un rapport CH₄/CO₂ égal à 0,33, à une sélectivité égale à 40%, pour un rapport CH₄/CO₂ égal à 3. Par ailleurs, la sélectivité en H₂ reste quasiment constante à 40% quel que soit le rapport CH₄/CO₂ avec ou sans H₂Ov. Les sélectivités en C₂H₆ et C₂H₄ augmentent en fonction du rapport CH₄/CO₂.

Nous constatons que l'augmentation des sélectivités de C₂H₄ et C₂H₆ en fonction du rapport CH₄/CO₂ se fait au détriment de la sélectivité des produits liquides oxygénés notamment le CH₃OH comme le montre la Figure V.36. Les produits C_xH_y sont principalement produits par les réactions (14), (15) et (43). À une faible teneur en CO₂, il y aurait une concentration en O dans le réacteur relativement faible ce qui laisse la possibilité aux radicaux CH₃ et CH₂ de réagir pour former des alcanes ou des alcènes C_xH_y.

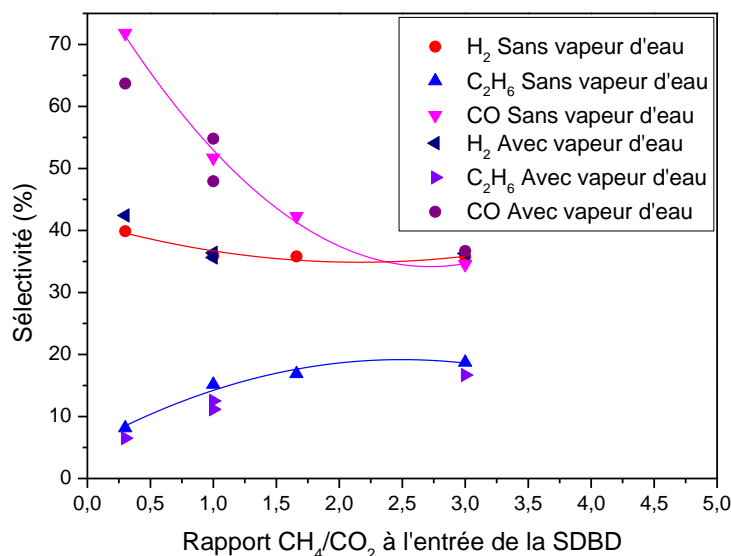


Figure V.35: Evolution des sélectivités en produits gazeux en fonction du rapport CH_4/CO_2 à l'entrée de la SDBD avec et sans H_2Ov

V.6.3. Effets du rapport CH_4/CO_2 sur la distribution des produits liquides

La distribution des produits liquides en fonction du rapport CH_4/CO_2 à une SEI constante et sans H_2Ov est présentée sur la Figure V.36. A l'instar des figures précédentes (V.24), (V.28), (V.29) et (V.32), les principaux produits sont le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol et l'acétaldéhyde. La sélectivité en méthanol augmente en fonction du pourcentage de CO_2 , ce qui est en accord avec ce qui a été évoqué ci-dessus sur le rôle de CO_2 . En effet, l'augmentation du pourcentage de CO_2 enrichit le milieu avec les radicaux OH essentiels à la formation du méthanol. La même tendance et la même explication sur l'évolution de la sélectivité en méthanol en fonction du rapport CH_4/CO_2 a été rapportée par Wang *et al.* (Wang et al., 2017a). De plus, pour un pourcentage élevé en CO_2 , le rapport H_2/CO est faible, 45%, ce qui est préférable pour la production du méthanol (Zhang et al., 2001). La faible sélectivité des différents produits liquides pour un faible teneur en CO_2 peut être également liée au bilan de carbone qui est relativement faible dans ces conditions. En effet, à faible pourcentage de CO_2 , une quantité relativement plus importante de noir de carbone, 7%, se dépose dans le réacteur. Alors qu'à un pourcentage de CO_2 plus important, le bilan de carbone est égal à 95%, la quantité de noir de carbone déposée est alors égale à 5%.

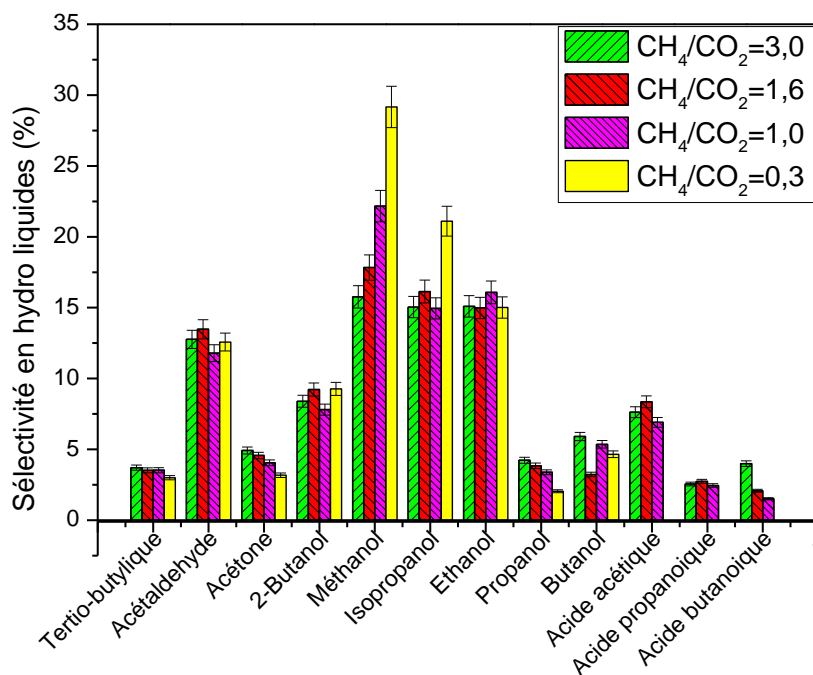


Figure V.36: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction du rapport CH₄/CO₂ à l'entrée de la SDBD sans H₂Ov à une SEI égale à 40kJ/L

L'influence de l'ajout de H₂Ov dans le flux réactif sur la distribution des produits liquides en fonction du rapport CH₄/CO₂ est présentée sur la Figure V.37. Nous constatons que la sélectivité en méthanol (~ 30%) est pratiquement le double de la sélectivité en méthanol (~15%) à faible pourcentage de CO₂ sans H₂Ov. Ceci est en cohérence avec ce qui a été expliqué précédemment. En effet, la dissociation de H₂O par des collisions électroniques permet de produire des radicaux OH essentiels à la formation du méthanol.

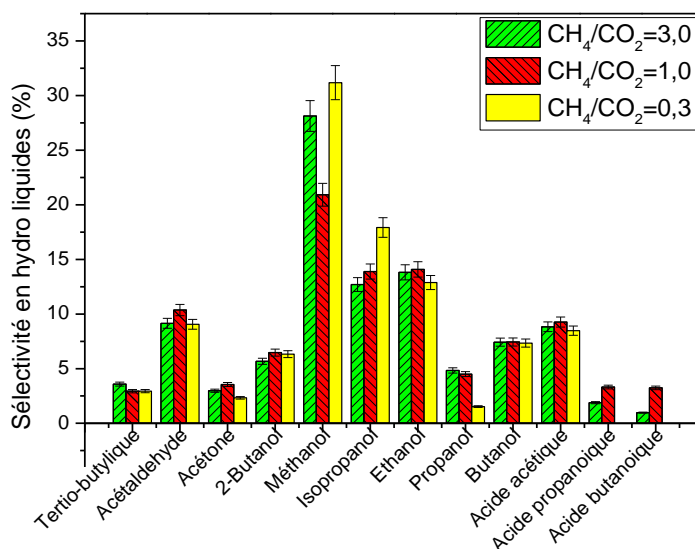


Figure V.37: Evolution des sélectivités en produits en fonction du rapport CH_4/CO_2 à l'entrée de la SDBD avec 16 mL/min de H_2O à une SEI égale à 36 kJ/L ;

2eme partie : Couplage plasma-catalyse hétérogène

V.7. Couplage plasma-catalyse pour le RSM

Les catalyseurs solides, Cf. Tableau 3 § III.6.4, ont été introduits au sein du réacteur SDBD (Figure IV. 3) afin d'évaluer leurs réactivités dans la réaction du RSM. Ainsi, on s'intéressera dans un premier temps à un éventuel changement dans la réactivité du plasma due à la présence de ces dernières particules dans la décharge. L'influence de ces particules sur la sélectivité en produits gazeux ainsi que sur la distribution des produits liquides sera exposée par la suite. Dans la dernière partie de cette étude, on s'intéressera à l'effet de la vapeur d'eau, en présence de ces particules solides, sur le RSM.

Cette étude porte sur l'effet des paramètres suivants :

- ✓ l'énergie spécifique injectée en présence de catalyseur.
- ✓ la nature du support, *i.e.* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{O}_5\text{Y}_2\text{Zr}$.
- ✓ le pourcentage en cuivre dans un catalyseur à base de zinc et de cuivre.
- ✓ la nature du catalyseur, *i.e.* Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Ru, Pt.
- ✓ la vapeur d'eau en présence de particules solides.

V.7.1. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la réactivité

La Figure V.38 et la Figure V.39 montrent l'évolution de taux de conversion de CH₄ et de CO₂, respectivement, en fonction de la SEI, pour 16 configurations différentes qu'on peut diviser en deux grandes catégories : sans H₂O_v ajoutée ou en présence de H₂O_v :

A- sans H₂O_v ajoutée

- (a) en phase homogène uniquement (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40 mL/min),
- (b) en présence de billes de support de catalyseur : (Al₂O₃), O₅Y₂Zr,
- (c) en présence de catalyseurs CuO/Al₂O₃, 60% CuO-40% ZnO/Al₂O₃, 77% Ni-23% Co/Al₂O₃, 30% CuO-70% ZnO/Al₂O₃.

B- En présence de la vapeur d'eau H₂O_v

- (a) en phase homogène (CH₄/CO₂/Ar/H₂O_v: 40/40/40/16 mL/min) sans particules solides,
- (b) en présence de catalyseurs CuO/Al₂O₃, 60% CuO-40% ZnO/Al₂O₃, 77% Ni-23% Co/Al₂O₃, 30% CuO-70% ZnO/Al₂O₃.

Le débit total du mélange réactif est égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40 mL/min). Quand on injecte H₂O_v, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min de vapeur saturante.

Nous constatons qu'avec ou sans catalyseur, les taux de conversion des deux réactifs, CH₄ et CO₂, augmentent en fonction de la SEI, ce qui est en accord avec les résultats présentés au paragraphe V.3.1. Nous constatons également que les meilleurs taux de conversion sont obtenus en présence de H₂O_v. En revanche et contrairement aux résultats obtenus dans le cadre du travail de Gallon et Whitehead (Gallon and Whitehead, 2011), l'Al₂O₃ ne provoque pas de diminution de taux de conversion de CH₄ et CO₂. En effet, la Figure V.38 et la Figure V.39 montrent que les taux de conversion sans catalyseur et avec Al₂O₃ sont sur la même droite, il en est de même pour Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃, O₅Y₂Zr, NaCl cristallin, où les taux de conversion de CH₄ sont alignés sur la même droite (sans catalyseur), mettant en évidence la reproductibilité des résultats et l'inactivité de ces particules solides sur le taux de conversion de CH₄ et de CO₂ comparé à un mélange sans catalyseur.

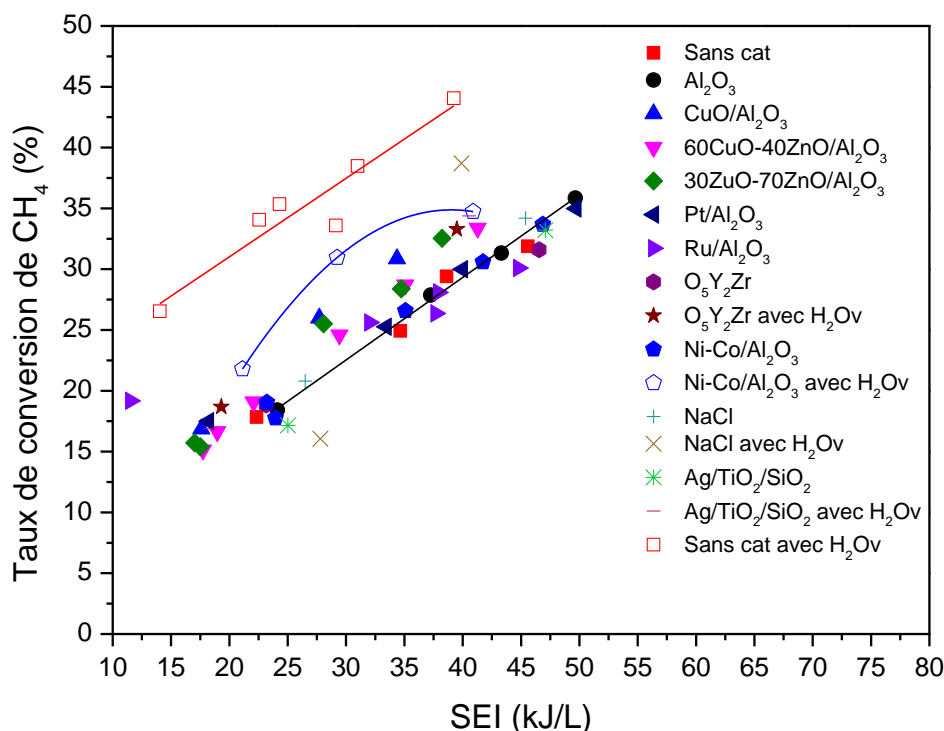


Figure V.38: Evolution du taux de conversion de CH₄ en fonction de la SEI pour un débit total du flux réactif égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40). Quand on injecte de H₂Ov, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min

En revanche, l'augmentation du pourcentage en cuivre permet d'améliorer l'activité catalytique du X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃. En effet, le CuO/Al₂O₃ permet d'avoir un taux de conversion de CH₄ supérieur de 3% à celui de 30%CuO-70%ZnO/Al₂O₃ et de 5% à celui de l'Al₂O₃, pour une SEI égale à 34 kJ/L. Néanmoins, il faut rester prudent quant à la valeur de taux de conversion à cause des incertitudes de mesures liées à l'analyse chromatographique et à la mesure de la puissance.

Le constat le plus important et pour le moins inattendu que l'on peut faire est que la présence de catalyseurs solides, exceptés les catalyseurs à base de cuivre, dans le plasma, dans nos conditions expérimentales, ne modifie pas de façon nette les taux de conversion de CH₄ et de CO₂, et ceci sur un très grand nombre d'expériences avec plusieurs catalyseurs élaborés par des équipes et des procédés différents.

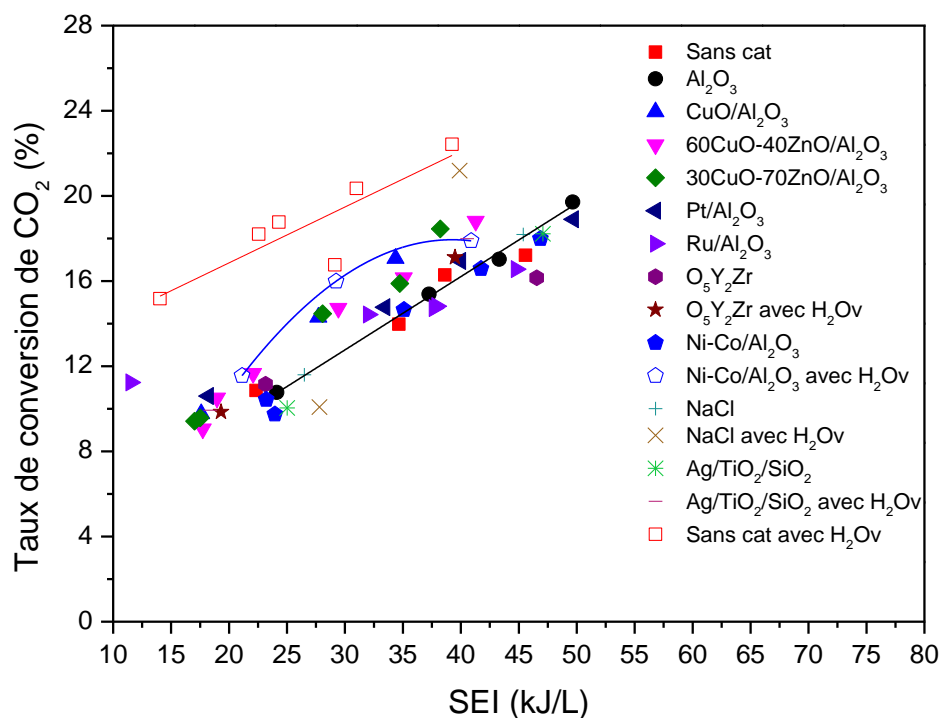


Figure V.39 : Evolution du taux de conversion de CO₂ en fonction de la SEI pour un débit total du flux réactif égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40). Quand on injecte de H₂Ov, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min

En revanche l'injection de vapeur d'eau dans le mélange sans catalyseur solide améliore nettement les taux de conversion. On constate qu'en présence de la vapeur d'eau, l'apport de catalyseur réduit les taux de conversion. Cette diminution laisse à penser que la présence de particules solides conduit à la trempe (quenche) des radicaux actifs issus de la dissociation de l'eau et donc réduit la réactivité du milieu vis-à-vis de CH₄ et de CO₂.

Cependant le couplage catalyse hétérogène (Ni-Co/Al₂O₃) avec la H₂Ov permet d'améliorer, par rapport aux expériences sans injection de vapeur d'eau, le taux de conversion de CH₄ de 7% et celui de CO₂ de 3% pour une SEI égale à 31 kJ/L. Cependant, cette amélioration du taux de conversion reste plus faible, de 15% pour le CH₄ et de 7% pour le CO₂, que celle apportée par la vapeur d'eau seule. Précédemment nous avons attribué l'effet de H₂Ov principalement à la réactivité des radicaux OH qui proviennent de la dissociation de H₂Ov par les collisions électroniques. Toutefois, l'introduction d'un catalyseur hétérogène pourrait causer l'adsorption de H₂Ov ou des radicaux qui proviennent de sa dissociation sur sa surface. Ceci réduit la probabilité des collisions de ces espèces avec les réactifs et se traduit par une diminution des

taux de conversion. Nous notons que ceci est valable pour toutes les particules testées avec H_2O_v notamment : Ni-Co/ Al_2O_3 , NaCl, O_5Y_2Zr et Ag/ TiO_2/SiO_2 . Toutes ces dernières remarques sont valables pour décrire l'évolution de taux de conversion de CO_2 présentée sur la Figure V.39.

Notons que plusieurs auteurs ont rapporté que la présence des particules solides au sein de la décharge change le comportement du plasma (Tu et al., 2011), (Gadkari et al., 2017), (Wang et al., 2017b) et (Ray et al., 2017a). Les résultats obtenus dans le cadre de nos travaux sont en conformité avec ces dernières références. En effet, la présence des particules solides affecte la décharge filamentaire en la transformant en une décharge relativement homogène (Figure V 1). En revanche, nos résultats n'ont pas permis d'élucider l'effet de ces particules sur la tension de claquage comme le montre le tableau présenté en Annexe V.1. En effet, dans les références citées ci-dessus, on rapporte que l'introduction des particules solides dans la décharge conduit à une diminution de la tension de claquage à cause des charges déposées sur la surface de ces particules. Or, les valeurs des tensions de claquage présentées en Annexe V 1 sont dispersées et on observe la tendance inverse, la tension de claquage en présence de particules solides, même recouvertes de couches métalliques, est toujours supérieure à la tension de claquage sans particules solides. Ceci peut être dû à la constante diélectrique de nos particules relativement faible. En effet, Butterworth et Allen (Butterworth and Allen, 2017) ont rapporté que les particules caractérisées par une constante diélectrique élevée permettent de réduire la tension de claquage. Or, l'alumine est caractérisée par une constante diélectrique égale à 9. Van Laer et Bogaerts (Van Laer and Bogaerts, 2017), quant à eux, ont démontré par le biais d'un modèle 2D que la tension de claquage augmente en utilisant des particules solides caractérisées par une constante diélectrique faible à l'instar de l'alumine. Ceci explique les valeurs de la tension de claquage obtenues en utilisant l'une des particules suivantes : Pt/ Al_2O_3 , Ru/ Al_2O_3 , Ag- TiO_2/SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, qui sont supérieures à celles obtenues sans particules solides. La configuration surfacique de notre DBD pourrait aussi expliquer la différence entre nos résultats expérimentaux et les résultats dans la littérature qui rapportent que la présence de particules solides dans une DBD permet de diminuer la tension de claquage.

V.7.2. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la distribution des produits gazeux

La Figure V.40 représente l'influence des catalyseurs précédemment cités, avec et sans injection de vapeur d'eau, sur l'évolution des sélectivités de H₂ et de CO en fonction de la SEI pour un débit total égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40). Quand on injecte de H₂Ov, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min.

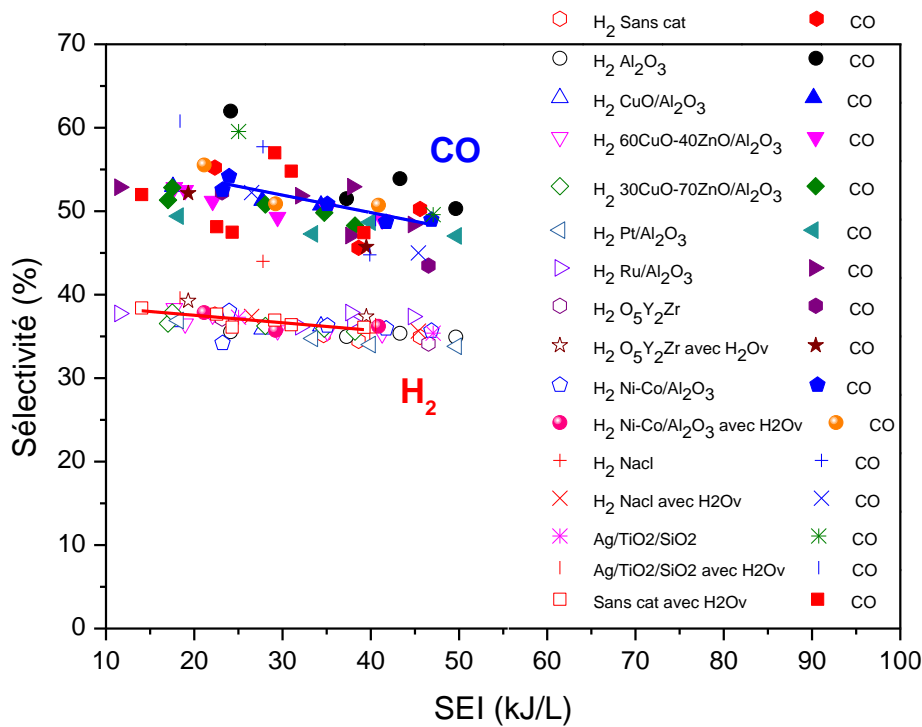


Figure V.40: Evolution des sélectivités de H₂ et de CO en fonction de la SEI pour un débit total égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40). Quand on injecte de H₂Ov, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min

La Figure V.41, quant à elle, représente l'évolution des sélectivités de C₂H₆ et C₂H₄. Nous constatons que les valeurs des sélectivités de CO sont relativement plus dispersées que celles de H₂ mais montrent le même profil d'évolution en fonction de la SEI quel que soit le catalyseur utilisé. Il s'agit probablement d'une plus grande sensibilité des réactions de formation de CO à la nature du catalyseur employé. En effet, la sélectivité en CO et en H₂ diminuent légèrement en fonction de SEI. Ceci est en cohérence avec plusieurs études, à titre d'exemple : (Tu and Whitehead, 2012), (Zhang et al., 2015a), (Mei et al., 2017b). La sélectivité en CO la plus élevée a été obtenue à une SEI faible avec Al₂O₃ et avec Ag/TiO₂/SiO₂. La diminution des sélectivités en CO et en H₂ est peut être liée à l'augmentation du dépôt des suies et du noir de carbone dans le réacteur SDBD en fonction de la SEI.

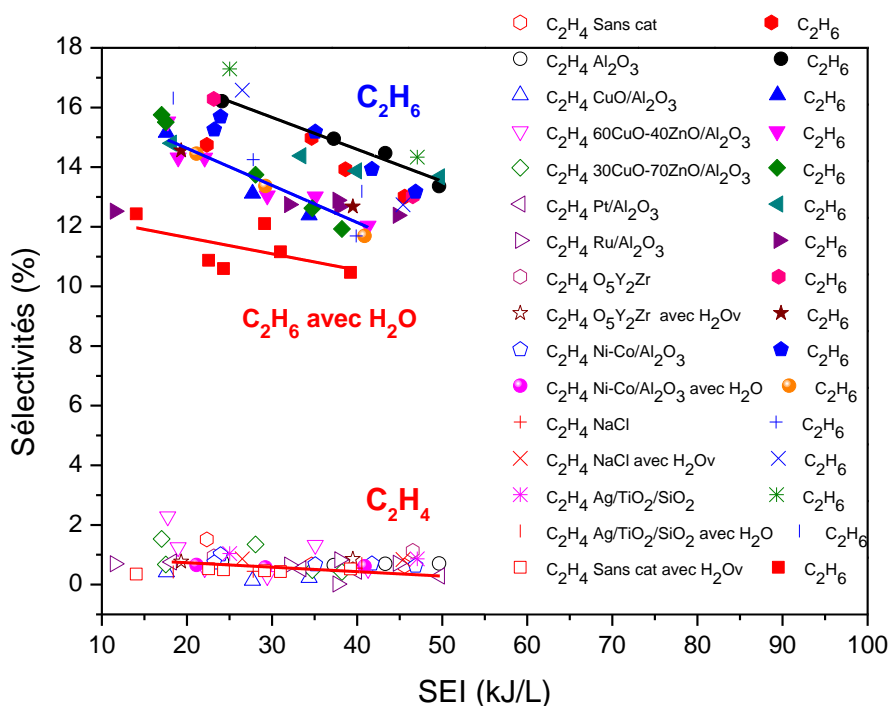


Figure V. 41: Evolution des sélectivités de C_2H_6 et de C_2H_4 en fonction de SEI pour un débit total du flux réactif égal à 120 mL/min avec la composition suivante : ($CH_4/CO_2/Ar$: 40/40/40). Quand on injecte de H_2Ov , le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min

Sur la Figure V. 41, nous distinguons 4 groupes de points :

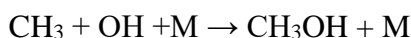
- ✓ Un groupe de points qui décrit l'évolution de la sélectivité en C_2H_4 en fonction de la SEI. Ces points sont peu dispersés et représentent une sélectivité qui diminue en fonction de la SEI, probablement en faveur de la formation du noir de carbone.
- ✓ Un groupe de points qui décrivent l'évolution en C_2H_6 sans catalyseur, ou avec Al_2O_3 , $Ag/TiO_2/SiO_2$ ou $Ni-Co/Al_2O_3$ comme catalyseur. Ces catalyseurs permettent d'avoir la meilleure sélectivité en C_2H_6 . Cette sélectivité diminue en fonction de la SEI, également en faveur de la formation du noir de carbone.
- ✓ Un groupe de points qui décrivent l'évolution en C_2H_6 avec CuO/Al_2O_3 , 60% CuO -40% ZnO/Al_2O_3 , 70% CuO -30% ZnO/Al_2O_3 , $NaCl$, O_5Y_2Zr , $Ni-Co/Al_2O_3$ avec H_2Ov ou Ru/Al_2O_3 . Il semble que ces particules diminuent la sélectivité en C_2H_6 pratiquement de 3%. La sélectivité dans ce cas diminue également en fonction de la SEI.
- ✓ Un groupe de points qui décrit l'évolution de la sélectivité en C_2H_6 en présence de H_2Ov . Comme nous l'avons indiqué au paragraphe IV.5.1.3. la présence de H_2Ov cause une diminution de la sélectivité en C_2H_6 .

V.7.3. Influence de l'utilisation d'un catalyseur sur la distribution des produits liquides

Les Figures 42 à 53 représentent l'évolution de la distribution des produits liquides en fonction de la SEI pour différents catalyseurs. Le débit total du flux réactif est égal à 120 mL/min avec la composition suivante : (CH₄/CO₂/Ar: 40/40/40). Quand on injecte de H₂Ov, le débit de ce dernier est égal à 16 mL/min.

Bien que les particules solides introduites dans la décharge n'aient pas permis d'améliorer les taux de conversion de CH₄ et de CO₂, nous avons constaté que ces particules peuvent avoir une influence sur les sélectivités en CO et en C₂H₆. Les Figures de 42 à 53 montrent que nous obtenons plus de 12 composés liquides à la température ambiante dont les fractions molaires varient plus ou moins fortement en fonction des paramètres opératoires dépendant de la nature des particules solides. L'ajout de H₂Ov en présence de particules solides affecte également la distribution des produits liquides. Néanmoins, sur ces dernières figures, nous constatons que les principaux produits, quelle que soit la configuration, sont les suivants: le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et l'acétaldéhyde. La sélectivité en acide acétique est importante uniquement pour une SEI élevée ou en présence de H₂Ov.

Nous constatons également que la sélectivité en méthanol est la plus affectée par la SEI ou par la nature du catalyseur. Ceci peut être considéré comme un avantage, car on pourrait, une fois qu'on maîtrise les différents paramètres de RSM, orienter ce procédé vers la formation du méthanol. En revanche, la fragilité de ce produit rend cette optimisation assez difficile, la sélectivité en méthanol dépendant de plusieurs paramètres. Cette dépendance est liée à la réaction principale de formation du méthanol, à savoir :



Une dissociation avancée de CH₄, à cause d'une température électronique moyenne plus élevée à une SEI élevée (Van Laer and Bogaerts, 2017), mènera à une diminution de la concentration de CH₃ et par conséquent une diminution de la sélectivité en méthanol en fonction de SEI. L'augmentation de la température électronique en fonction de la SEI favorisera également les réactions de dissociation en dépit des réactions de recombinaisons, ce qui pourrait causer la diminution de la sélectivité en méthanol. Notons que cette diminution de sélectivité en méthanol est valable dans toutes les configurations.

Une augmentation de la concentration des radicaux OH, à cause de l'introduction de H₂Ov dans le flux réactif, mènera à une augmentation de la sélectivité en méthanol. Nous notons également que ceci est valable dans toutes les configurations où l'on injecte H₂Ov.

Les différentes configurations peuvent être classées, en termes de leurs sélectivités en méthanol, par ordre décroissance, comme suivant :

Pt/Al₂O₃ > CuO/ Al₂O₃ > 60%Cu-40%ZnO/Al₂O₃ > 30%Cu-70%ZnO/Al₂O₃ > Ag/TiO₂/SiO₂ avec H₂Ov > NaCl avec H₂Ov > Ru/Al₂O₃ > Si avec H₂Ov > Al₂O₃ > Ni-Co/Al₂O₃ > O₅Y₂Zr avec H₂Ov > Ni-Co/Al₂O₃ avec H₂Ov > Ag/TiO₂/SiO₂ > sans catalyseur > sans catalyseur avec H₂Ov > O₅Y₂Zr > NaCl > Si.

Cependant, il faut rester prudent quant à ce classement à cause des incertitudes de mesure. Mais, il est évident que le Pt/Al₂O₃ et X%Cu-Y%ZnO/Al₂O₃ ont permis d'avoir une meilleure sélectivité en méthanol par rapport à celle de la configuration sans catalyseur. Ce résultat montre qu'un catalyseur à base de cuivre et de zinc ou à base de métal noble permet d'orienter le procédé de RSM vers la formation du méthanol, particulièrement à basse SEI, ce qui est en conformité avec les références citées ci-dessus même si ces références décrivent des procédés thermiques.

Mais comment peut-on expliquer ce comportement de ces derniers catalyseurs dans notre réacteur plasma ? Malheureusement donner une explication à ce stade est loin d'être évident notamment à cause de la difficulté de diagnostic des DBDs et encore plus les interactions plasma-catalyse. Néanmoins, les différentes préférences d'adsorption des catalyseurs testés dans le cadre de ces travaux, laissent présager que les métaux nobles et les métaux moins nobles n'interagissent pas de la même manière avec les différentes espèces présentes dans notre décharge.

L'interaction des hydrocarbures avec les métaux de transition est déterminée, principalement, par la position du métal dans le tableau périodique (Neyts et al., 2015). En général, les métaux moins nobles interagissent plus fortement avec les atomes qu'avec les molécules. Ceci conduit à une dissociation moléculaire. D'autre part, les métaux plus nobles interagissent plus fortement avec les molécules ce qui épargne à ces dernières la dissociation. Pour illustrer ces deux différents comportements, Neyts *et al.* (Neyts et al., 2015) ont donné l'exemple du monoxyde de carbone et du cuivre, un métal considéré comme plus noble que le fer et le nickel. Notons que ce raisonnement peut être extrapolé pour expliquer l'évolution de la sélectivité en méthanol

en fonction de la nature du catalyseur. Nous notons également que le couplage plasma-catalyse pourrait affecter ces mécanismes et changer les propriétés des catalyseurs.

Dans les métaux plus nobles tels que Cu, les états antiliants sont inférieurs au niveau de Fermi et sont donc occupés. Cela diminue l'interaction adsorbat-métal. En revanche, dans les métaux moins nobles tels que Ni ou Fe, ces états antiliants sont au-dessus du niveau de Fermi et sont donc inoccupés. La liaison d'adsorbat-métal est donc plus forte dans les métaux non nobles que dans les métaux nobles.

Par conséquent, la liaison adsorbat-métal devient plus forte en se déplaçant vers la gauche dans le tableau périodique. Les métaux plus nobles, qui montrent les interactions les plus faibles, développent donc une liaison plus forte avec les molécules qu'avec les atomes correspondants, *i.e.* le CO se lie plus fortement que les atomes séparés C et O, par conséquent la dissociation moléculaire n'est pas favorisée. En revanche, en se déplaçant à gauche dans le tableau périodique, l'augmentation de la force de la liaison adsorbat-métal est plus importante dans le cas des adsorbats atomiques que dans le cas des adsorbats moléculaires. Par conséquent, les métaux moins nobles montrent une liaison plus forte avec les atomes, C et O, qu'avec la molécule correspondante, CO. Ainsi, les atomes séparés se lieront plus fortement au métal qu'à la molécule de CO. Dans ce cas, la dissociation des molécules est favorisée.

D'après ce raisonnement, le méthanol est un produit fragile qui pourrait se dissocier soit par :

(i) Des collisions avec les électrons énergétiques, ce mécanisme de dissociation est favorisé à une température électronique élevée et donc à une SEI élevée ou un pourcentage en Ar élevé.

(ii) Ou à cause de la préférence d'adsorption des atomes sur la surface des métaux moins nobles ce qui favorise la dissociation des molécules, et en particulier le méthanol.

La sélectivité en éthanol, quant à elle, est de l'ordre de 15% et diminue légèrement en fonction de la SEI. Nous constatons que la sélectivité en éthanol est faiblement dépendante de la nature du catalyseur utilisé sauf dans le cas d'Ag/TiO₂/SiO₂ et le Ru/Al₂O₃ où nous avons obtenu la meilleure sélectivité, 20%, à basse SEI.

Nous constatons que nous obtenons les valeurs les plus faibles de sélectivité en isopropanol, 5%, en utilisant des catalyseurs à base de cuivre et de zinc. La sélectivité en isopropanol augmente en fonction de la SEI en utilisant l'Ag/TiO₂/SiO₂ et le Ru/Al₂O₃ et elle diminue en fonction de la SEI en utilisant l'Al₂O₃ et le Pt/Al₂O₃.

Les acides carboxyliques sont formés dans notre SDBD uniquement à une SEI élevée ou en présence de H₂Ov. Ceci est en conformité avec les résultats exposés au paragraphe IV.5.1.2.2. La sélectivité en acide acétique augmente en fonction de la SEI pour toutes les configurations testées sauf dans le cas de SDBD sans particules et avec H₂Ov. Par ailleurs, cette dernière configuration est celle qui donne la sélectivité en acide acétique la plus importante, 10%.

Notons également que l'ajout de H₂Ov en utilisant le Ni-Co/Al₂O₃ comme catalyseur, à partir d'une SEI égale à 31 kJ/L, a conduit à la formation de produits liquides de couleur trouble, alors que les produits liquides formés habituellement sont transparents. Nous avons également observé une couche flottant sur la surface (restes des produits liquides), suggérant que certains des produits collectés ne sont pas solubles dans l'eau. Nous avons alors prélevé un échantillon sur la surface du liquide collecté et nous l'avons analysé par un GCMS-QP2010 plus SHIMADZU. L'analyse révèle l'existence de nombreux produits oxygénés de longue chaîne et non solubles dans l'eau qui sont listés dans le Tableau V.13. Malheureusement, nous n'avons pas pu quantifier ces sous-produits. Il est à noter que certains de ces sous-produits sont présents également sous forme de traces dans la partie liquide des produits de RSM obtenue dans une SDBD sans catalyseur et sans H₂Ov. En revanche, le changement de couleur de la partie liquide et la deuxième phase de produits liquides non miscibles laissent penser que la quantité de ces sous-produits est plus importante.

Tableau V.13: Liste des sous-produits liquides, ainsi que la surface au-dessous de leurs pics caractéristiques obtenus par GCMS, obtenus en utilisant le Ni-Co/Al₂O₃ en présence de H₂Ov.

Nom	Surface	Nom	Surface
Propanal	11901193	1-Butanol, 2-methyl-	12685175
Butanal	2698976	1-Pentanol	1629589
2-Butanone	40014611	3-Hexanol, 5-methyl-	4790657
2-Pentanone	11381963	1-Pentanol, 2-methyl-	6721830
2,3-Butanedione	4500686	2-Hexanol, 3,4-dimethyl-	2905176
3-Hexanol	5299784	Propanoic acid, 2-methyl-	15906733
2-Pentanone, 3-methyl-	4876704	Pentanoic acid, 4-methyl-	7502205
2-Heptanol	4260804	-	-

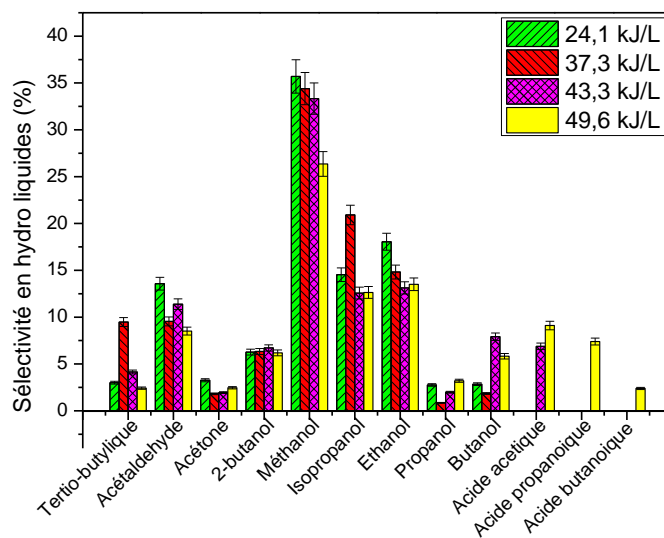


Figure V.42: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant Al_2O_3

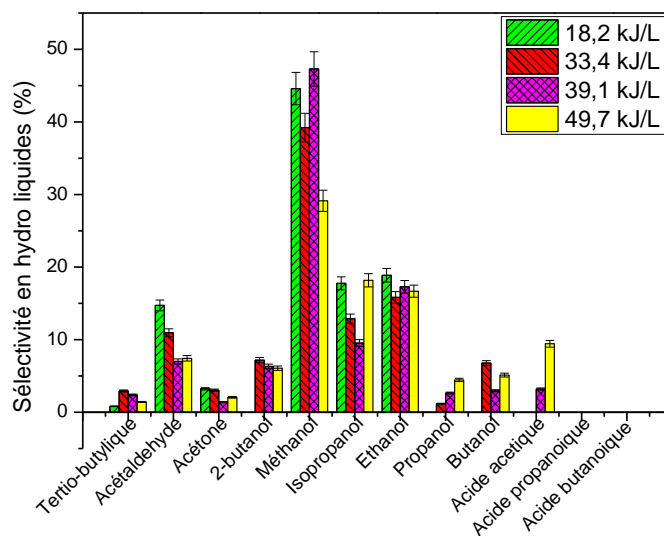


Figure V.43: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le Pt/ Al_2O_3

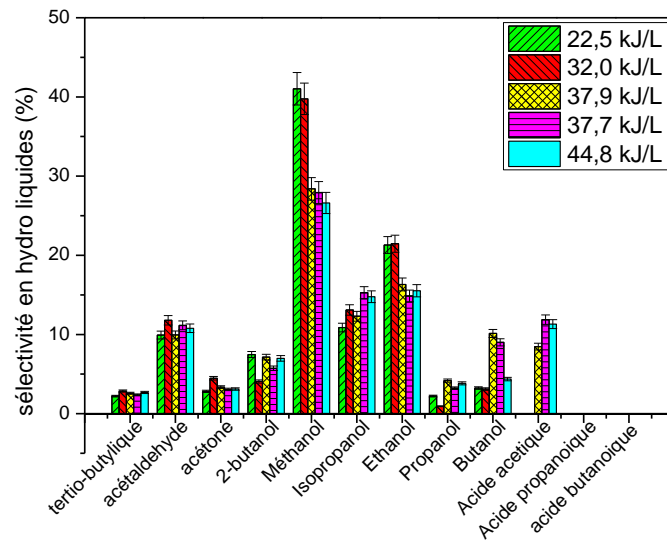


Figure 44: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le Ru/Al₂O₃

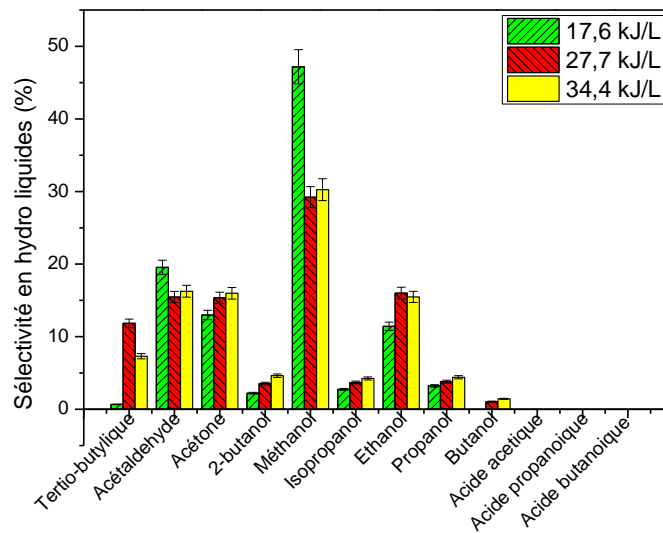


Figure V.45: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le CuO/Al₂O₃

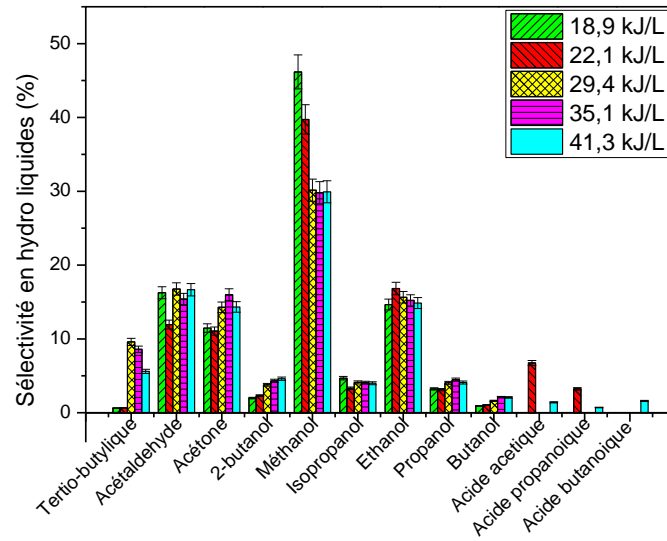


Figure V.46: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le 60%CuO-40%ZnO/Al₂O₃

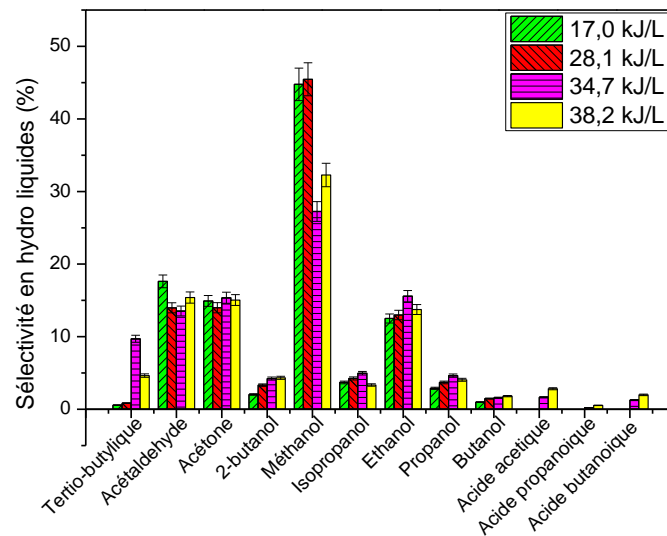


Figure V.47: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le 30%CuO-70%ZnO/Al₂O₃

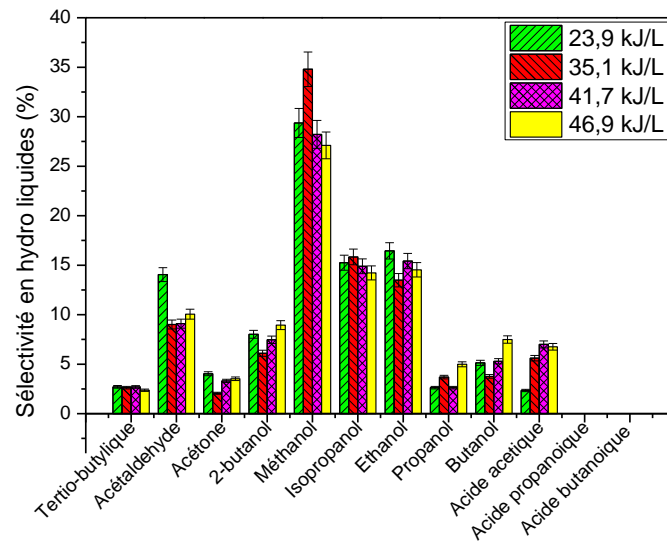


Figure V.48: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le Ni-Co/Al₂O₃

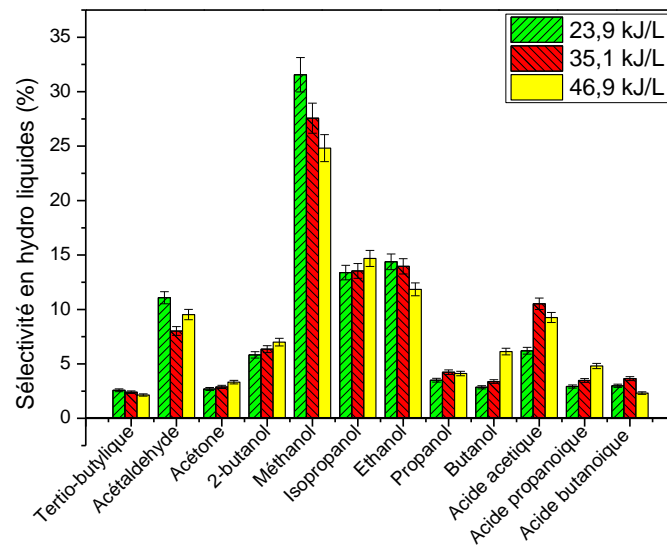


Figure V.49: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le Ni-Co/Al₂O₃ et en injectant 16 mL/min de H₂Ov

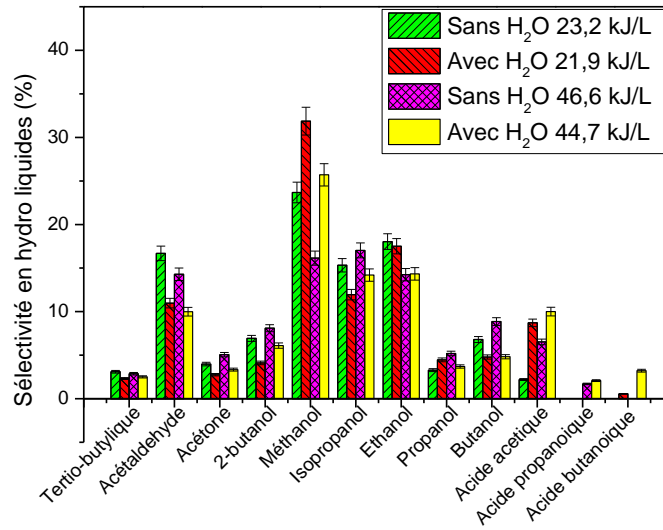


Figure V.50: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant l'O₅Y₂Zr avec 16 mL/min de H₂Ov et sans H₂Ov

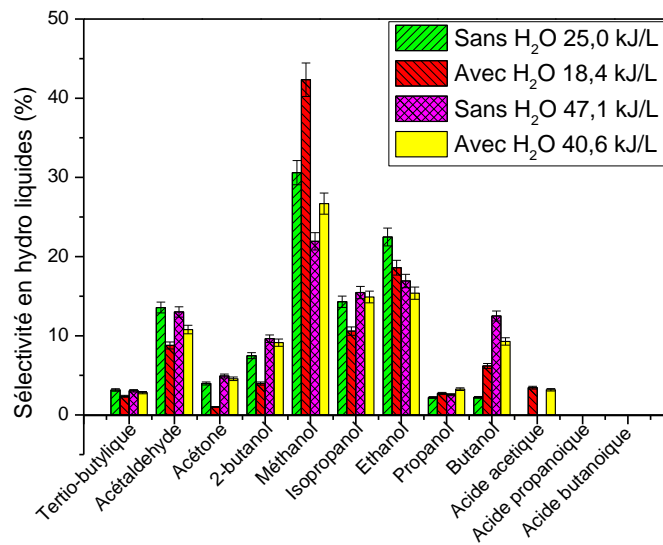


Figure V.51: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant l'Ag/TiO₂/SiO₂ avec 16 mL/min de H₂Ov et sans H₂Ov

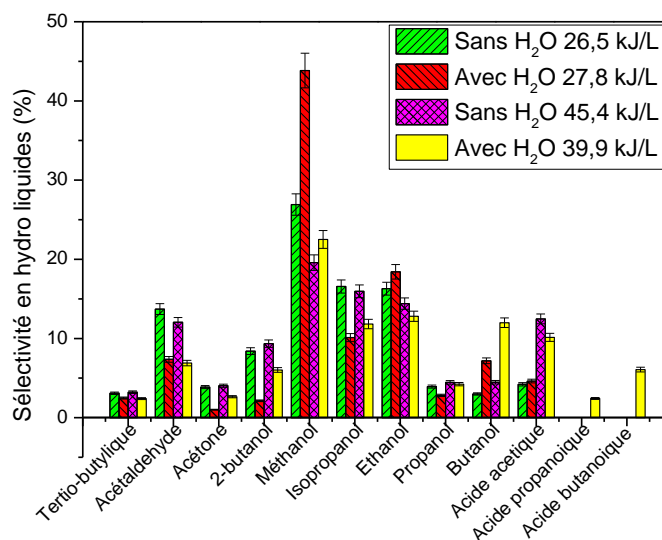


Figure V.52: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le NaCl avec 16 mL/min de H₂Ov et sans H₂Ov

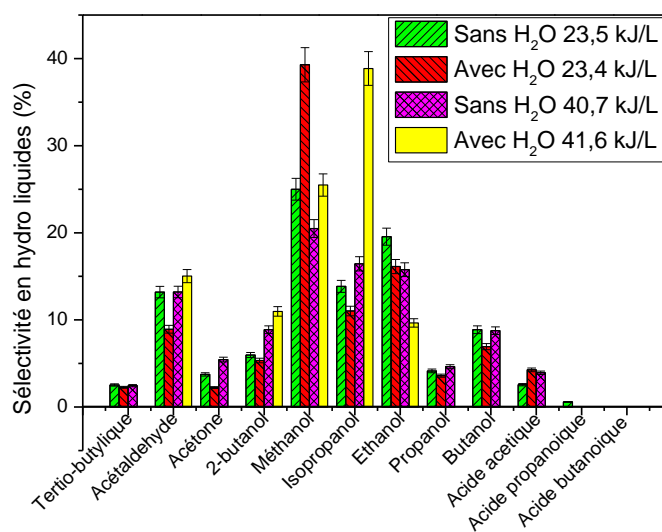


Figure V.53: Evolution des sélectivités en produits liquides en fonction de la SEI en utilisant le Si avec 16 mL/min de H₂Ov et sans H₂Ov

V.8. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que le plasma froid atmosphérique dispose d'un réel potentiel de transformation de biogaz en composés liquides organiques. Néanmoins, le coût énergétique, relativement élevé, ainsi que le rendement en produits liquides, relativement faible, sont les principaux obstacles pour mettre en œuvre ce procédé à l'échelle industrielle. Une étude paramétrique, non exhaustive, a été réalisée dans le but de comprendre le rôle de chaque

paramètre afin d'améliorer le coût énergétique ainsi que la sélectivité en produits liquides et plus particulièrement le méthanol.

Les expériences réalisées dans une SDBD ont démontré que CO, H₂, C₂H₆ et C₂H₄ sont les principaux produits gazeux et que le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol et l'acétaldéhyde sont les principaux produits liquides. La quantité de liquide produite dépend des conditions opératoires et représente entre 3% et 8% en poids de la masse totale de biogaz transformé. L'efficacité énergétique de la géométrie SDBD, utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse, dépend également des paramètres opératoires et varie entre 2% et 8%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des DBDs cylindriques souvent rapportées dans la littérature.

Les résultats obtenus montrent qu'injecter davantage d'énergie dans le plasma permet d'améliorer le taux de conversion de CH₄ et de CO₂. Ceci cause un changement plus conséquent de la composition du gaz en augmentant les fractions molaires de H₂ et de CO au détriment des fractions molaires de CH₄ et de CO₂. Ceci explique l'augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance injectée à débit constant. L'augmentation de la tension de claquage permettra de renforcer le champ réduit et d'augmenter le nombre d'électrons énergétiques et l'énergie moyenne des électrons. Cette augmentation des électrons énergétiques change la cinétique de la conversion du biogaz en favorisant des dissociations électroniques plus rapides, mais relativement énergivores, ce qui explique l'augmentation des taux de conversion et la diminution de l'efficacité énergétique du procédé en fonction de la SEI.

L'argon pourrait jouer un rôle important dans le contrôle de la distribution des produits liquides. En effet, les résultats de nos expériences ont montré que l'introduction d'Ar dans la SDBD réduit la tension de claquage, augmente la densité et la température électronique. Cela conduit à pousser la dégradation de CH₄ et de CO₂ pour améliorer la sélectivité en CO, H₂ et en noir de carbone, en particulier lorsque le pourcentage en Ar est supérieur à 33%. Par ailleurs, l'utilisation d'argon diminue les taux de conversion effective des deux réactifs et la sélectivité en carburants (C₂H₆, C₂H₄ et produits liquides). Nous avons observé que la sélectivité totale en produits liquides atteignait un maximum pour 33% d'Ar et diminuait significativement pour un pourcentage d'Ar plus élevé. Ces résultats démontrent que le contrôle du pourcentage en Ar dans le flux réactif permettra le contrôle de l'énergie et la densité électronique ainsi que de la tension de claquage afin de les adapter à la transformation chimique requise.

L'effet de la vapeur d'eau a également été étudié et présenté dans ce chapitre. Des taux de conversion de 44% à 39 kJ/L pour le CH₄ et de 22% pour le CO₂ ont été atteints. Nous observons que la présence de la vapeur d'eau apporte une nette amélioration des taux de conversion. Nous avons également obtenu un coût énergétique égal à 26 eV/molécule transformée pour une SEI égale à 14 kJ/L. Ce coût énergétique correspond à une efficacité énergétique égale à 8,82% ce qui est tout à fait encourageant vis-à-vis des valeurs rapportées dans la littérature. La vapeur d'eau permet également d'augmenter la sélectivité en méthanol en fournissant les radicaux OH essentiels à sa production. Par ailleurs, l'augmentation de la SEI diminue la sélectivité en méthanol.

Le rapport CH₄/CO₂ est un paramètre très important qui pourrait permettre le contrôle du rapport H₂/CO mais également la distribution des produits liquides. Les résultats obtenus montrent que pour augmenter la sélectivité en méthanol, les pourcentages de CO₂ et H₂O dans le flux réactif doivent être relativement élevés et il est nécessaire d'opérer à une SEI relativement faible. Néanmoins, plus d'investigations doivent être encore menées, notamment pour améliorer les rendements en produits liquides et réduire le coût énergétique de la conversion. L'intégration des catalyseurs appropriés pour les réacteurs DBD pourrait aider à atteindre ces objectifs et sera l'objet du chapitre VI. Le couplage plasma-catalyse n'a pas permis d'améliorer de manière claire les taux de conversion de CH₄ et de CO₂. D'autre part, le couplage catalyse hétérogène (Ni-Co/Al₂O₃) avec le H₂O_v a permis d'améliorer le taux de conversion de CH₄ de 7% et celui de CO₂ de 3% à une SEI égale à 31 kJ/L. Alors qu'en absence de catalyseur hétérogène, le taux de conversion de CH₄ augmente de 15% et celui de CO₂ de 5% à une SEI égale à 22 kJ/L. En d'autres termes, la catalyse hétérogène limite l'effet de H₂O_v probablement en l'adsorbant ou les radicaux qui proviennent de sa dissociation sur sa surface.

Les sélectivités en CO, H₂, C₂H₆ et en C₂H₄ diminuent en fonction de la SEI quelle que soit la nature du catalyseur utilisé, probablement en faveur de la formation du noir de carbone dans la SDBD. Bien que les points représentatifs des sélectivités en H₂ et en C₂H₄ sont peu dispersés en fonction des différents catalyseurs utilisés, laissant penser que la nature du catalyseur n'a pas d'effet sur la sélectivité de ces deux produits, nous avons constaté que les points représentatifs des sélectivités en CO et en C₂H₆ sont relativement plus dispersés en fonction des différents catalyseurs utilisés. La meilleure sélectivité en C₂H₆ a été obtenue sans catalyseur, ou avec Al₂O₃, Ag/TiO₂/SiO₂ ou Ni-Co/Al₂O₃ comme catalyseur à basse SEI.

La distribution des produits liquides, quant à elle, dépend fortement du type de catalyseur utilisé, particulièrement la sélectivité en méthanol. En effet, les différentes configurations testées peuvent être classées, en termes de leurs sélectivités en méthanol, en ordre décroissant, comme suivant :

Pt/Al₂O₃ > CuO/ Al₂O₃ > 60%Cu-40%ZnO/Al₂O₃ > 30%Cu-70%ZnO/Al₂O₃ > Ag/TiO₂/SiO₂ avec H₂Ov > NaCl avec H₂Ov > Ru/Al₂O₃ > Si avec H₂Ov > Al₂O₃ > Ni-Co/Al₂O₃ > O₅Y₂Zr avec H₂Ov > Ni-Co/Al₂O₃ avec H₂Ov > Ag/TiO₂/SiO₂ > sans catalyseur > sans catalyseur avec H₂Ov > O₅Y₂Zr > NaCl > Si.

En revanche, cette sélectivité diminue en fonction de la SEI quelle que soit le catalyseur utilisé.

La meilleure sélectivité en éthanol a été obtenue à basse SEI en utilisant l'Ag/TiO₂/SiO₂ et le Ru/Al₂O₃ comme catalyseur. Elle était de l'ordre de 20%. Par ailleurs, les acides carboxyliques sont formés dans notre SDBD uniquement à une SEI élevée ou en présence de H₂Ov.

V.9. Références

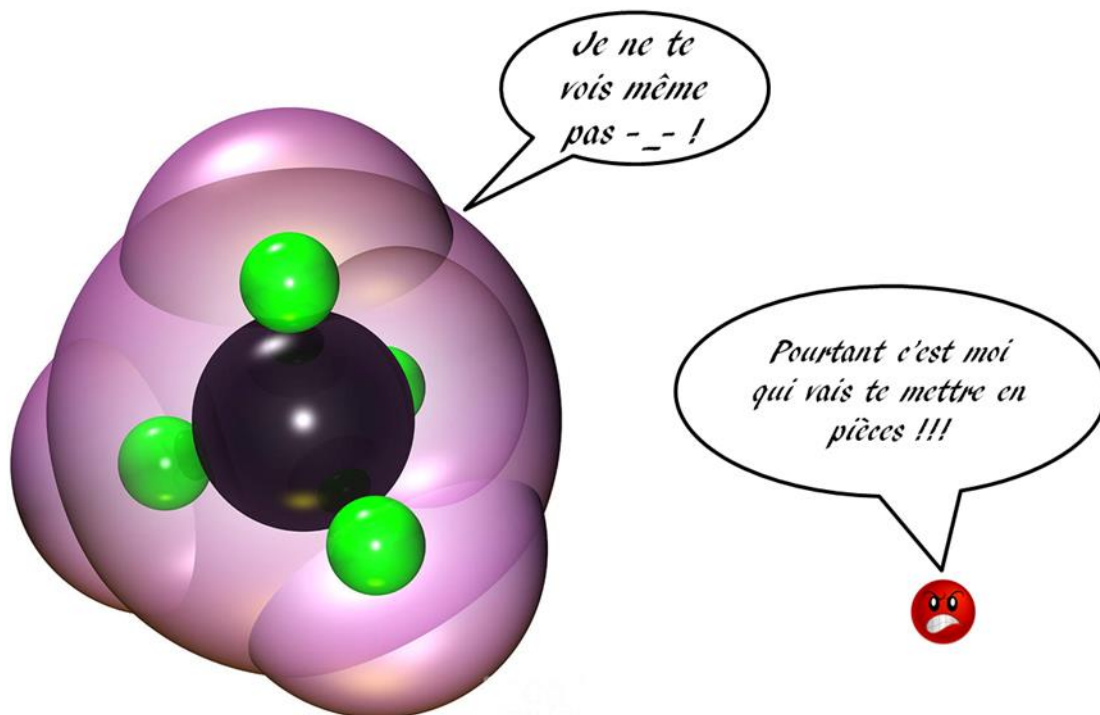
- ABDELAZIZ, A. A., ISHIJIMA, T., SETO, T., OSAWA, N., WEDAA, H. & OTANI, Y. 2016. Characterization of surface dielectric barrier discharge influenced by intermediate frequency for ozone production. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 035012.
- ALLEGRAUD, K. 2008. *Décharge à Barrière Diélectrique de Surface: Physique et procédé*. L'ECOLE POLYTECHNIQUE.
- ANICICH, V. G. 2003. An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics.
- BABA, K. 2013. *Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc -Application aux cellules photovoltaïques-*. Paris XIII.
- BIGANZOLI, I., BARNI, R., GURIOLI, A., PERTILE, R. & RICCARDI, C. 2014. Experimental investigation of Lissajous figure shapes in planar and surface dielectric barrier discharges. *Journal of Physics: Conference Series*, 550, 012039.
- BOGAERTS, A., KOZÁK, T., VAN LAER, K. & SNOECKX, R. 2015. Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges. *Faraday Discuss*, 183, 217-232.
- BROCK, E. E. & SAVAGE, P. E. 1995. Detailed chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C₁ compounds and H₂. *AIChE Journal*, 41, 1874-1888.
- BUTTERWORTH, T. & ALLEN, R. W. K. 2017. Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 065008.
- DE BIE, C., VAN DIJK, J. & BOGAERTS, A. 2015. The dominant pathways for the conversion of methane into oxygenates and syngas in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 22331-22350.
- DU, Y., NAYAK, G., OINUMA, G., PENG, Z. & BRUGGEMAN, P. J. 2017. Effect of water vapor on plasma morphology, OH and H₂O₂ production in He and Ar atmospheric pressure dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 145201.
- FRIDMAN, A., CHIROKOV, A. & GUTSOL, A. 2005. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, R1-R24.

- GADKARI, S., TU, X. & GU, S. 2017. Fluid model for a partially packed dielectric barrier discharge plasma reactor. *Physics of Plasmas*, 24, 093510.
- GALLON, H. J. & WHITEHEAD, C. 2011. *Dry reforming of methane using non-thermal plasma-catalysis*. University of Manchester.
- GIBALOV, V. I. & PIETSCH, G. J. 2012. Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements. *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 024010.
- GOUJARD, V., NOZAKI, T., YUZAWA, S., AĞIRAL, A. & OKAZAKI, K. 2011a. Plasma-assisted partial oxidation of methane at low temperatures: numerical analysis of gas-phase chemical mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 274011.
- GOUJARD, V., TATIBOUËT, J.-M. & BATIOU-DUPEYRAT, C. 2011b. Carbon Dioxide Reforming of Methane Using a Dielectric Barrier Discharge Reactor: Effect of Helium Dilution and Kinetic Model. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31, 315-325.
- HAGELAAR, G. 2016. Brief documentation of BOLSIG+ version 03/2016. *Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier*, 118.
- ITIKAWA, Y. 2002. Cross Sections for Electron Collisions With Carbon Dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 749-767.
- JANECO, A., PINHÃO, N. R. & GUERRA, V. 2014. Electron Kinetics in He/CH₄/CO₂ Mixtures Used for Methane Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 109-120.
- JANEV, R. K. & REITER, D. 2002. Collision processes of CH_y and CH_y⁺ hydrocarbons with plasma electrons and protons. *Physics of Plasmas*, 9, 4071-4081.
- JO, S., HOON LEE, D. & SONG, Y.-H. 2015. Product analysis of methane activation using noble gases in a non-thermal plasma. *Chemical Engineering Science*, 130, 101-108.
- KHAN, A. W., JAN, F., SAEED, A., ZAKA-UL-ISLAM, M., ABRAR, M., KHATTAK, N. A. D. & ZAKAULLAH, M. 2013. Comparative study of electron temperature and excitation temperature in a magnetic pole enhanced-inductively coupled argon plasma. *Current Applied Physics*, 13, 1241-1246.
- KIM, J. H., CHOI, Y. H. & HWANG, Y. S. 2006. Electron density and temperature measurement method by using emission spectroscopy in atmospheric pressure nonequilibrium nitrogen plasmas. *Physics of Plasmas*, 13, 093501.
- KOLB, T., KROKER, T., VOIGT, J. H. & GERICKE, K.-H. 2012. Wet Conversion of Methane and Carbon Dioxide in a DBD Reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, 1139-1155.
- LATRASSE, L., LACOSTE, A., SIROU, J. & PELLETIER, J. 2007. High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance. *Plasma Sources Science and Technology*, 16, 7-12.
- LI, E., NIE, Z.-P., GUO, G., ZHANG, Q., LI, Z. & HE, F. 2009. Broadband measurements of dielectric properties of low-loss materials at high temperatures using circular cavity method. *Progress In Electromagnetics Research*, 92, 103-120.
- LOWKE, J. 1997. A unified theory of arcs and their electrodes. *Le Journal de Physique IV*, 7, C4-283-C4-294.
- MARLEEN RAMAKERS, I. M., ROBBY AERTS, VERA MEYNEN, ANNEMIE BOGAERTS 2015. Effect of Argon or Helium on the CO₂ Conversion in a Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 12, 755-763.
- MARTINI, L. M., DILECCE, G., GUELLA, G., MARANZANA, A., TONACHINI, G. & TOSI, P. 2014. Oxidation of CH₄ by CO₂ in a dielectric barrier discharge. *Chemical Physics Letters*, 593, 55-60.
- MEI, D. H., LIU, S. Y. & TU, X. 2017. CO₂ reforming with methane for syngas production using a dielectric barrier discharge plasma coupled with Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: Process optimization through response surface methodology. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 314-326.
- MORGAN 2017. www.lxcat.net.
- NEYTS, E. C., OSTRIKOV, K. K., SUNKARA, M. K. & BOGAERTS, A. 2015. Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. *Chem Rev*, 115, 13408-46.
- NOZAKI, T., MUTO, N., KADO, S. & OKAZAKI, K. 2004. Dissociation of vibrationally excited methane on Ni catalyst. *Catalysis Today*, 89, 57-65.

- OUKACINE, L. 2009. *Conception et élaboration d'un réacteur plasma pour le traitement de forts flux gazeux à faibles teneurs en COV*. Doctorat, université de Poitiers.
- PAN, K. L., CHUNG, W. C. & CHANG, M. B. 2014. Dry reforming of CH₄ with CO₂ to generate syngas by combined plasma catalysis. *IEEE transactions on plasma science*, 42, 3809-3818.
- PASCHEN, F. 1889. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen der Physik*, 273, 69-96.
- PHELPS 2017. www.lxcat.net.
- PINHÃO, N. R., JANECO, A. & BRANCO, J. B. 2011. Influence of Helium on the Conversion of Methane and Carbon dioxide in a Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31, 427-439.
- QI, B., HUANG, J., GAO, L. & QIU, Y. 2009. Electron density measurements in an atmospheric pressure argon discharge by means of plasma radiation. *Physics of Plasmas*, 16, 083301.
- RAX, J.-M. 2005. *Physique des plasmas: cours et applications*, Dunod.
- RAY, D., MANOJ KUMAR REDDY, P. & CHALLAPALLI, S. 2017. Glass Beads Packed DBD-Plasma Assisted Dry Reforming of Methane. *Topics in Catalysis*, 60, 869-878.
- SEBASTIAN, A. A. & WADEHRA, J. M. 2005. Time-dependent behaviour of electron transport in methane–argon mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 1577-1587.
- SEYED-MATIN, N., JALILI, A. H., JENAB, M. H., ZEKORDI, S. M., AFZALI, A., RASOULI, C. & ZAMANIYAN, A. 2010. DC-Pulsed Plasma for Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, 333-347.
- SNOECKX, R., AERTS, R., TU, X. & BOGAERTS, A. 2013. Plasma-Based Dry Reforming: A Computational Study Ranging from the Nanoseconds to Seconds Time Scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 4957-4970.
- SNOECKX, R. & BOGAERTS, A. 2017. Plasma technology—a novel solution for CO₂ conversion? *Chemical Society Reviews*, 46, 5805-5863.
- SNOECKX, R., OZKAN, A., RENIERS, F. & BOGAERTS, A. 2017. The Quest for Value-Added Products from Carbon Dioxide and Water in a Dielectric Barrier Discharge: A Chemical Kinetics Study. *ChemSusChem*, 10, 409-424.
- SNOECKX, R., ZENG, Y. X., TU, X. & BOGAERTS, A. 2015. Plasma-based dry reforming: improving the conversion and energy efficiency in a dielectric barrier discharge. *RSC Advances*, 5, 29799-29808.
- TRINITY 2017. www.lxcat.net.
- TSANG, W. & HAMPSON, R. 1986. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15, 1087-1279.
- TU, X., GALLON, H. J., TWIGG, M. V., GORRY, P. A. & WHITEHEAD, J. C. 2011. Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 274007.
- TU, X. & WHITEHEAD, J. C. 2012. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 439-448.
- VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017. How bead size and dielectric constant affect the plasma behaviour in a packed bed plasma reactor: a modelling study. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 085007.
- WANG, L., YI, Y., WU, C., GUO, H. & TU, X. 2017a. One-Step Reforming of CO₂ and CH₄ into High-Value Liquid Chemicals and Fuels at Room Temperature by Plasma-Driven Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 13679-13683.
- WANG, Q., SHI, H., YAN, B., JIN, Y. & CHENG, Y. 2011. Steam enhanced carbon dioxide reforming of methane in DBD plasma reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8301-8306.

- WANG, W., KIM, H.-H., VAN LAER, K. & BOGAERTS, A. 2017b. Streamer propagation in a packed bed plasma reactor for plasma catalysis applications. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2467-2479.
- YUN, H. H. & ELI, R. 2004. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. 48, 297-345.
- ZENG, Y., ZHU, X., MEI, D., ASHFORD, B. & TU, X. 2015. Plasma-catalytic dry reforming of methane over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 256, 80-87.
- ZHANG, H., LI, X., ZHU, F., CEN, K., DU, C. & TU, X. 2017. Plasma assisted dry reforming of methanol for clean syngas production and high-efficiency CO₂ conversion. *Chemical Engineering Journal*, 310, 114-119.
- ZHANG HAO, L. X., ZHU FENGSEN, CEN KEFA, DU CHANGMING, TU XIN 2017. Plasma assisted dry reforming of methanol for clean syngas production and high-efficiency CO₂ conversion. *Chemical Engineering Journal*, 310, 114-119.
- ZHANG, K., KOGELSCHATZ, U. & ELIASSON, B. 2001. Conversion of greenhouse gases to synthesis gas and higher hydrocarbons. *Energy & Fuels*, 15, 395-402.
- ZHANG, K., MUKHRIZA, T., LIU, X., GRECO, P. P. & CHIREMBA, E. 2015. A study on CO₂ and CH₄ conversion to synthesis gas and higher hydrocarbons by the combination of catalysts and dielectric-barrier discharges. *Applied Catalysis A: General*, 502, 138-149.
- ZHENG, H. & LIU, Q. 2014. Kinetic Study of Nonequilibrium Plasma-Assisted Methane Steam Reforming. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014, 1-10.
- ZHENG, X., TAN, S., DONG, L., LI, S. & CHEN, H. 2015. Plasma-assisted catalytic dry reforming of methane: Highly catalytic performance of nickel ferrite nanoparticles embedded in silica. *Journal of Power Sources*, 274, 286-294.
- ZHOU, L., XUE, B., KOGELSCHATZ, U. & ELIASSON, B. 1998. Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas. *Energy & Fuels*, 12, 1191-1199.
- ZHU, Y., TAKADA, T., SAKAI, K. & TU, D. 1996. The dynamic measurement of surface charge distribution deposited from partial discharge in air by Pockels effect technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29, 2892.

Chapitre VI : Analyse des chemins réactionnels du RSM prédominants



VI.1. Introduction

L'accord entre les résultats du modèle cinétique développé au chapitre III et les résultats expérimentaux présentés au chapitre V nous a permis de valider le modèle même si il présente quelques imperfections. L'intérêt principal de ce modèle, comme évoqué précédemment, réside dans le fait qu'il nous permet de remonter à des informations à des échelles temporelles très différentes : celle de la micro-décharge (nanoseconde) et celle du réacteur (seconde). Ainsi, dans ce chapitre, nous exploitons ce modèle cinétique afin d'élucider l'impact des différents paramètres macroscopiques présentés lors du chapitre précédent, à savoir : la puissance électrique, le pourcentage en argon et le rapport CH_4/CO_2 sur les mécanismes réactionnels de transformation de CH_4 et de CO_2 et de formation des différents produits stables tels que : CO , H_2 , C_2H_6 , CH_2O et de CH_3OH .

VI.2. Le RSM à l'échelle de la nanoseconde

VI.2.1. Evolution temporelle de la densité et la température électronique

La Figure VI.1 présente un exemple de l'évolution temporelle de la température électronique moyenne et de la fraction molaire en électrons, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3. La deuxième figure à l'intérieur est un zoom de la zone de la micro-décharge. Comme expliqué au chapitre III, la puissance électrique dans ce modèle est injectée sous forme de pulses triangulaires. Notons que le terme pulse dans cette partie correspond à une micro-décharge. Le pulse commence à $1\text{E}-6$ s et se termine après 30 ns (triangle en vert sur la Figure VI.1). Nous constatons que la température électronique augmente pour atteindre sa valeur maximale (2,47 eV) à l'instant $t=1,015\text{E}-6$ s. Cette valeur de température électronique correspond à la valeur maximale de la puissance injectée égale à $1,97\text{E}+06$ W. L'augmentation de la température électronique se traduit par une augmentation des collisions électroniques d'ionisation résultant en une augmentation de la fraction molaire des électrons. Cette fraction molaire continue d'augmenter même après $1,015\text{E}-6$ s, l'instant qui correspond à la valeur maximale de la puissance injectée, pour atteindre sa valeur maximale, *i.e.* une fraction molaire électronique égale à $4,84\text{E}-6$, à l'instant $t=1,027\text{E}-6$ s, *i.e.* quasiment à la fin du pulse (Figure VI.1).

La diminution de la température électronique à partir de l'instant $t=1,015\text{E}-6$ s est due alors à la diminution de la puissance injectée mais également à l'augmentation continue de la fraction

molaires des électrons. Ceci explique le décalage qui existe entre l'apparition du maximum de la température électronique et le maximum de la fraction molaire des électrons. Les valeurs de la température électronique ainsi que la fraction molaire des électrons sont en accord avec la littérature et avec notre calcul préliminaire au paragraphe III.5.3. Nous constatons également que même en dehors du pulse, il existe des électrons qui résultent des réactions de détachement. Cependant, ces électrons sont relativement froids et n'ont pas l'énergie nécessaire pour dissocier les particules lourdes.

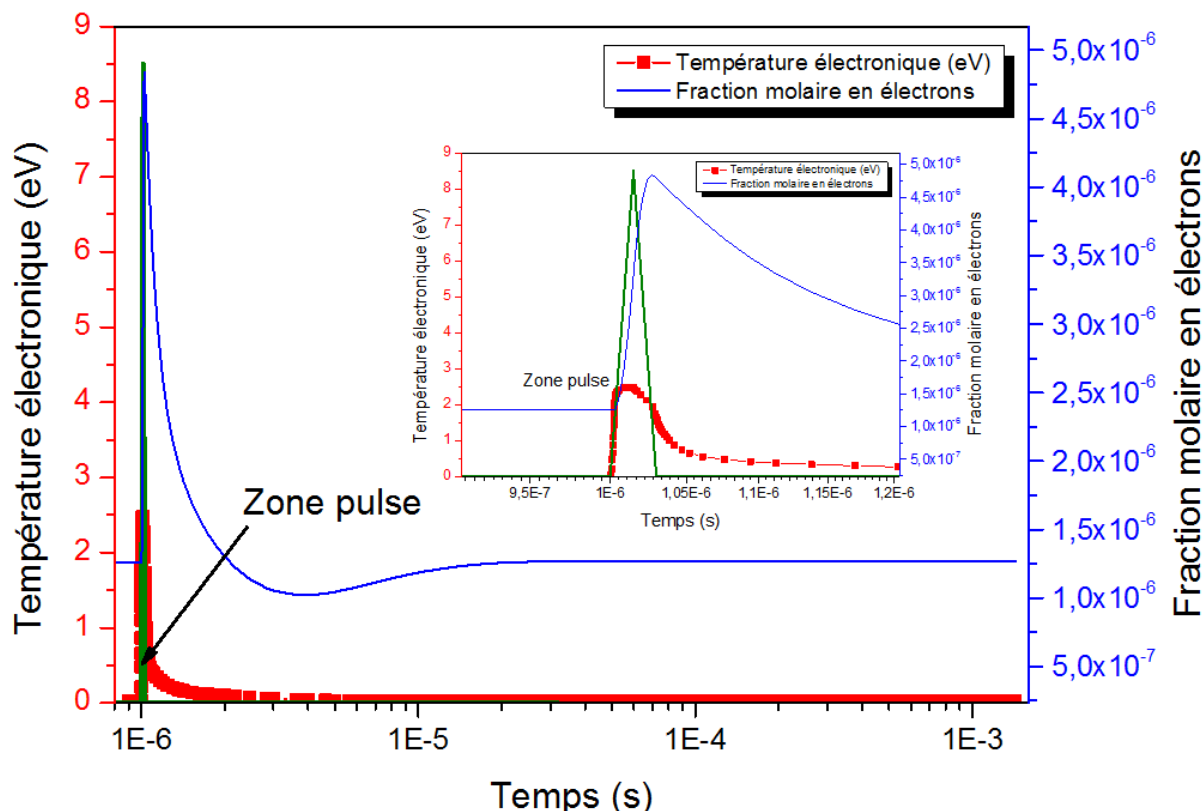


Figure VI.1: Evolution temporelle de la température électronique moyenne et la fraction molaire en électrons, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Les résultats du modèle montrent qu'une augmentation de la puissance engendre une augmentation de la fraction molaire et la température électronique. En effet, la fraction molaire des électrons passe de 3,40E-6 à 6,11E-6, soit une augmentation de 80%, lorsque la puissance augmente de 44 à 91 W. La température électronique maximale, quant à elle, passe de 2,42 à 2,51 eV.

Notons que nous avons testé plusieurs valeurs de durée de pulse, qui varient entre 15 et 60 ns, en gardant la même valeur de l'énergie totale injectée. Les résultats de nos simulations ont

révélé que la durée du pulse n'avait pas d'impact sur les taux de conversion et les sélectivités. Le paramètre le plus important est l'énergie totale injectée.

VI.2.2. Evolution temporelle de la fraction molaire des réactifs

VI.2.2.1. Durant le pulse :

Nous avons montré que l'augmentation de la puissance injectée durant le pulse engendre une augmentation de la température et la densité électronique. Ceci permet d'initier les collisions d'ionisation et de dissociation de CH_4 et de CO_2 ce qui se traduit par une diminution brusque de la fraction molaire de ces deux dernières molécules en fonction du temps comme le montre la Figure VI.2. Le triangle très étroit en vert correspond à la zone du pulse. La deuxième figure à l'intérieur est le zoom de la zone de la micro-décharge.

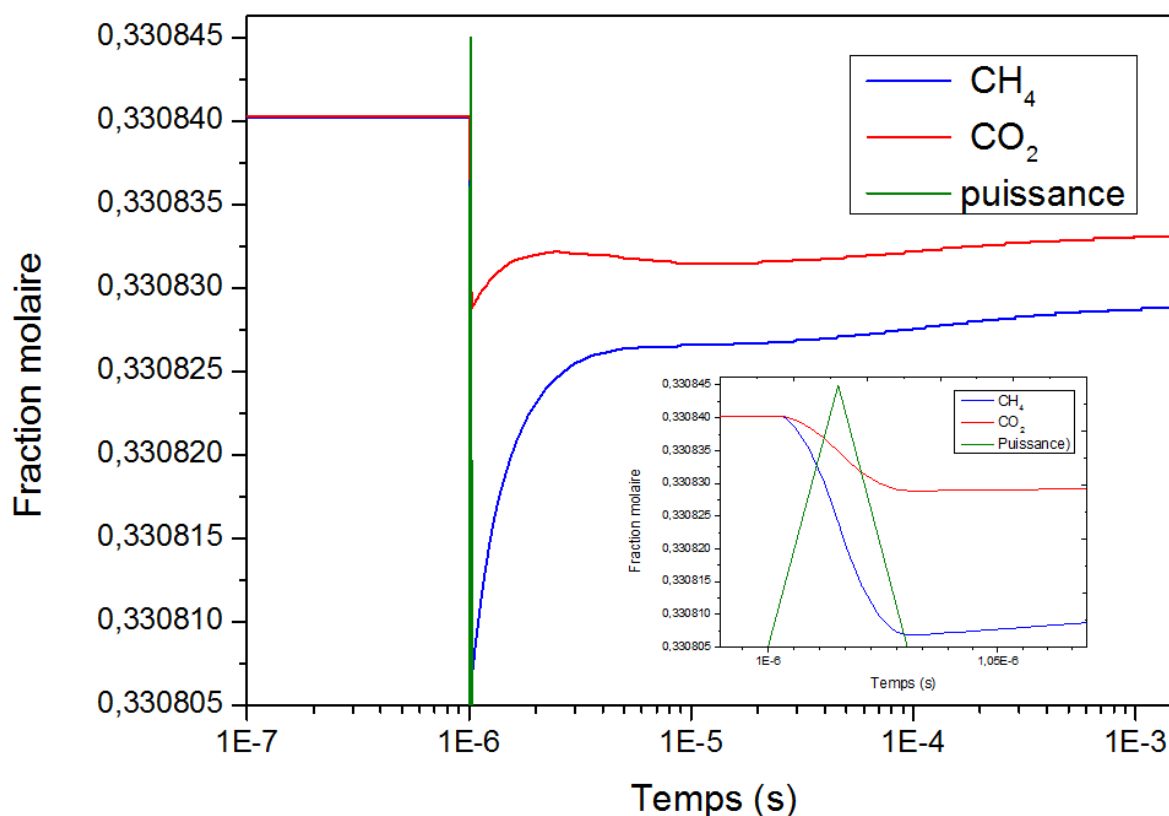


Figure VI.2: Evolution temporelle des fractions molaires de CH_4 et de CO_2 , pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Afin de calculer la contribution de chaque réaction à la transformation de CH_4 et de CO_2 durant le pulse et durant la phase de post-décharge, nous avons calculé l'intégrale de la vitesse de ces réactions en fonction du temps. L'ensemble de ces réactions responsables de la conversion de

CH₄ et de CO₂ durant le pulse sont représentées sur la Figure VI. 3 et la Figure VI. 4, respectivement. Ces deux dernières figures présentent l'évolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CH₄ et de CO₂ durant le pulse, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=03.

L'augmentation de la température électronique ainsi que la fraction molaire des électrons conduit à une augmentation de la vitesse des réactions d'impact électronique. A partir de l'instant $t=1,015 \cdot 10^{-6}$ s, la température électronique diminue ce qui conduit à une diminution de la vitesse de ces dernières réactions. Nous constatons qu'en ce qui concerne le CH₄, la réaction de dissociation par impact électronique est le mécanisme principal de sa consommation, ce qui est attendu, car l'énergie de seuil de dissociation par impact électronique est plus faible que celle des collisions d'ionisation. De plus, pour la même température électronique, la section efficace de la dissociation par impact électronique du CH₄ est plus importante que celle des collisions d'ionisation. Les résultats du modèle révèlent que la contribution de cette dernière réaction de dissociation à la conversion totale de CH₄ est égale à 52%.

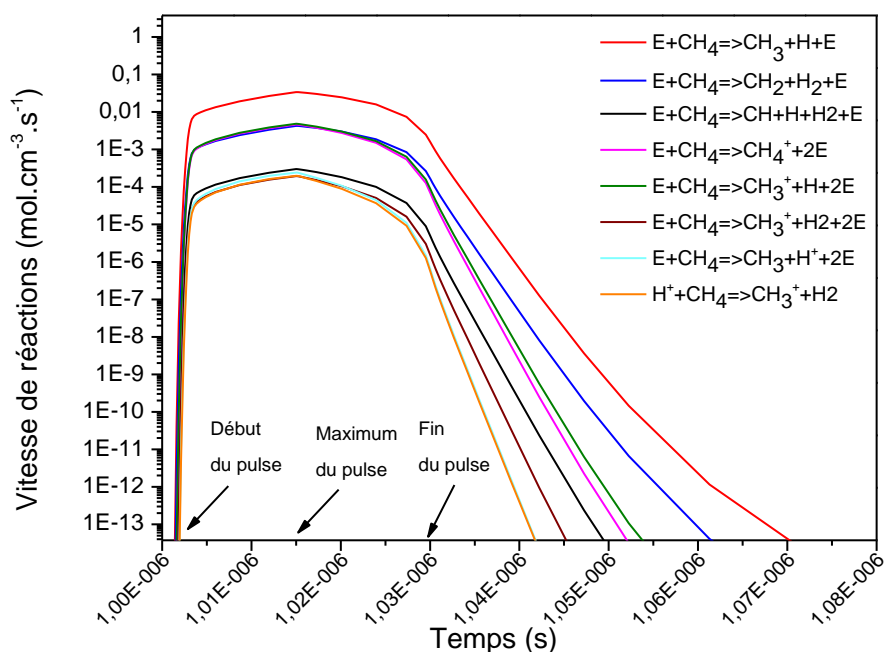


Figure VI. 3: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CH₄, durant le pulse, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Les résultats du modèle révèlent également qu'il existe des réactions entre espèces lourdes qui contribuent à la transformation du CH₄ durant le pulse, *cf.* annexes VI.1. Ces réactions n'ont pas été présentées sur la Figure VI. 3 car elles ne s'arrêtent pas à la fin du pulse, à l'exception de la réaction du CH₄ avec Ar⁺ qui s'arrête à la fin du pulse. D'autres réactions entre particules lourdes continuent d'exister après la fin du pulse jusqu'à l'instant $t=1E-5$ s. Ces réactions seront discutées dans le paragraphe VI.2.2.2.

Les réactions de dissociation avancée de CH₄ pour former CH₂ et CH contribuent également à la conversion du CH₄ (à hauteur de 6,4% et de 6,8% dans la conversion totale, respectivement). La réaction d'ionisation de CH₄ contribue à hauteur de 6% dans la conservation totale de CH₄ tandis que les réactions d'ionisation dissociative contribuent à hauteur de 1%. La contribution des collisions de d'ionisation dissociatives dans la conversion de CH₄ est relativement faible car ces collisions sont caractérisées par des seuils d'énergie relativement élevés (Janev and Reiter, 2002).

En ce qui concerne CO₂ (Figure VI. 4), la dissociation par impact électronique est le mécanisme principal de la conversion de ce dernier durant le pulse. Cette réaction contribue à hauteur de 46% dans la conversion totale de CO₂. L'attachement dissociatif et l'ionisation par impact électronique contribuent à hauteur de 8% et 6% respectivement. Nous notons qu'il existe des réactions de transfert de charge entre CO₂⁺ et CH₄, ce qui cause la régénération du CO₂ durant le pulse. Cette dernière réaction contribue à hauteur de 98% dans la régénération du CO₂ ce qui fait d'elle le principal processus de cette régénération. La réaction de transfert de charge entre Ar⁺ et CO₂, ce qui conduit à la conversion de CO₂, contribue à hauteur de 3% dans la conversion totale de CO₂.

Notons que la vitesse de dissociation de CH₄ par impact électronique est pratiquement 6 fois plus importante que celle de dissociation de CO₂. Ceci est dû aux sections efficaces de dissociation de CH₄ plus importantes que celles de CO₂ (*cf.* § paragraphe V.2). La réaction de transfert de charge entre CO₂⁺ et CH₄ régénère le CO₂ durant le pulse. Ceci explique alors le taux de conversion de CH₄ supérieur à celui de CO₂.

Les diagrammes de mécanismes de CH₄ et de CO₂ durant le pulse, annexe VI.1 et VI.2, montrent la diversité des espèces issues de la conversion de CH₄ et de CO₂ durant le pulse, à savoir (plusieurs espèces) parmi lesquelles : CH₃, CH₂, CH, CH₄⁺, CH₅⁺, CH₃⁺, C₂H₅⁺, H₂, CO, O⁻, CO₂⁺ et OH⁻ qui sont les plus importantes. Certaines de ces espèces développeront par la suite, durant la phase de post-décharge, des réactions en chaîne pour former les produits qu'on

détecte expérimentalement à la sortie de la DBD. Cette analyse des différents mécanismes de consommation de CH₄ et de CO₂, durant le pulse, montre l'importance des espèces chargées et la nécessité de les prendre en considération dans un modèle cinétique, même s'il s'agit d'un plasma froid faiblement ionisé mais néanmoins très réactif.

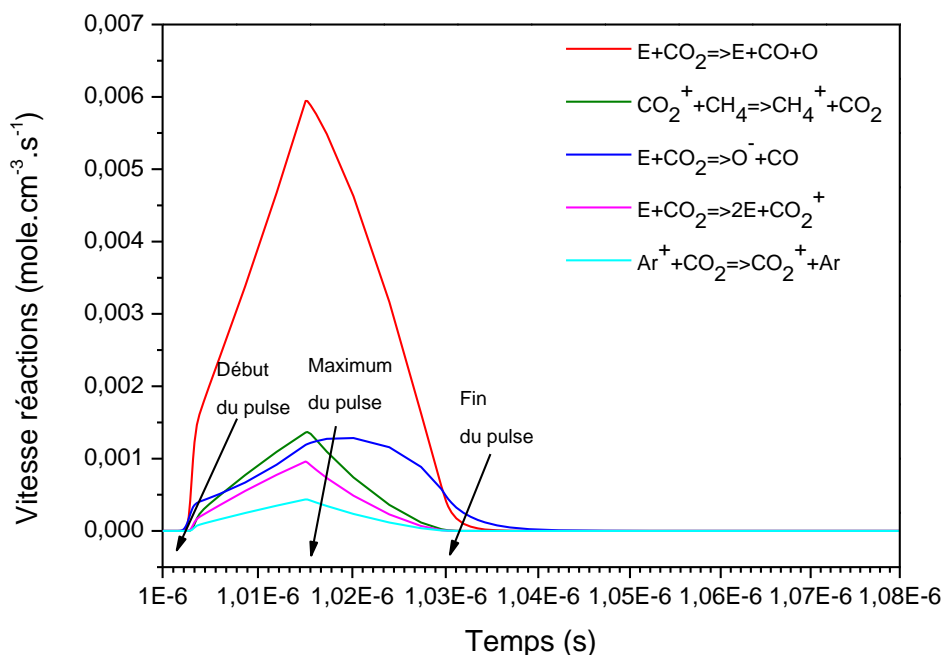


Figure VI. 4: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CO₂, **durant le pulse**, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

VI.2.2.2. Durant la phase de post-décharge:

Sur la Figure VI.2 nous observons que la diminution de la fraction molaire de CH₄ et de CO₂ durant le pulse est suivie par une augmentation plus importante (en absolue) pour le CH₄ que pour le CO₂. Cette augmentation commence dès la fin du pulse et traduit une régénération des deux réactifs causée par les réactions de recombinaison présentées en annexe VI.3 et VI.4. L'évolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CH₄, durant la phase de post-décharge, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3 est présentée sur la Figure VI.5.

Nous constatons que la réaction principale de régénération de CH₄ est la réaction de recombinaison du H et de CH₃. Néanmoins cette régénération est freinée par certaines réactions

notamment les réactions de CH₄ avec les radicaux suivants : OH, O, CH et H (3% de la conversion totale de CH₄) ou les réactions de transfert de charges qui font intervenir CH₄⁺, CH₂⁺ et CH₃⁺ avec CH₄ (17% de la conversion totale de CH₄). CO₂ ainsi que l'argon contribuent aussi à la conversion de CH₄ par le biais des ions CO₂⁺ (2%) et Ar⁺ (1%) et la réaction de transfert de charge, mais également par le biais de l'ion O⁻ (3%).

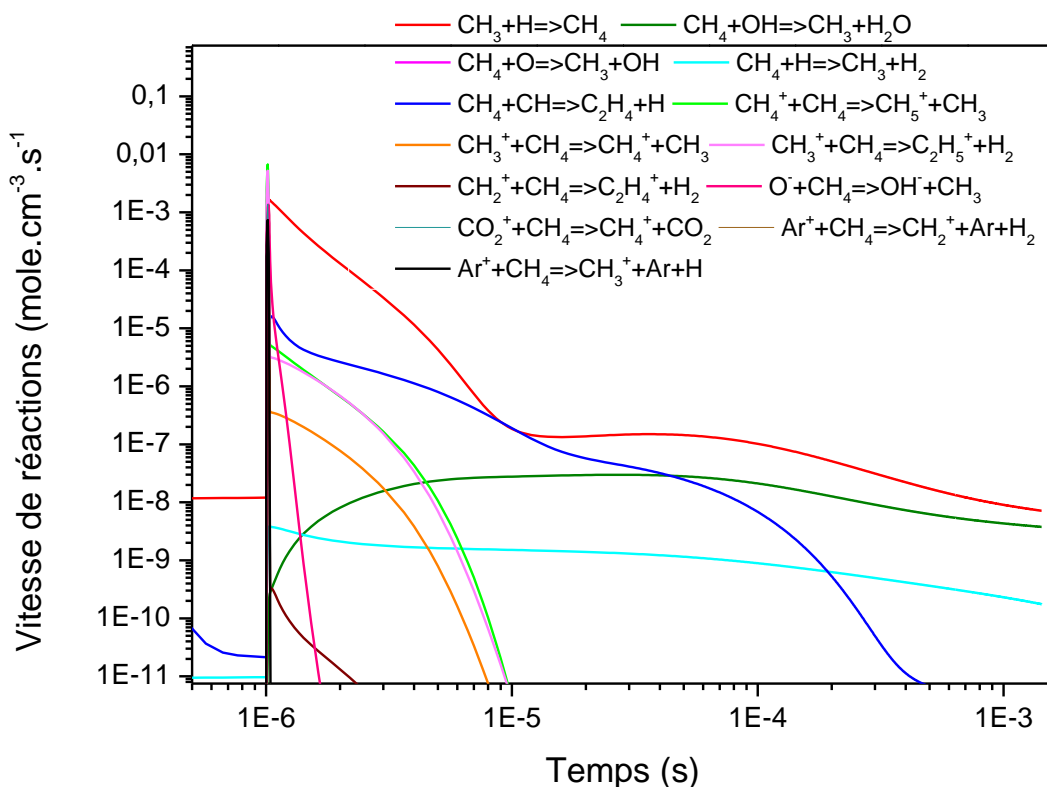


Figure VI.5: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CH₄, durant la phase de post-décharge, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0.3

Ce dernier résultat est très intéressant et révèle probablement les mécanismes réactionnels qui permettent à la vapeur d'eau d'améliorer le taux de conversion de CH₄ (cf. § V.5.1.1). En effet, les réactions responsables de la limitation de la régénération du CH₄ durant la phase de post-décharge impliquent des radicaux qui pourraient provenir de la dissociation de H₂O notamment OH, O et H. Freiner les réactions de recombinaison (en refroidissant le réacteur par exemple) pourrait être alors une des approches possibles pour améliorer le taux de conversion ainsi que l'efficacité énergétique du RSM.

La régénération de CO_2 , quant à elle, est moins importante que celle de CH_4 , cf. Figure VI.2. L'évolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CO_2 , durant la phase de post-décharge, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3 est présentée sur la Figure VI. 6.

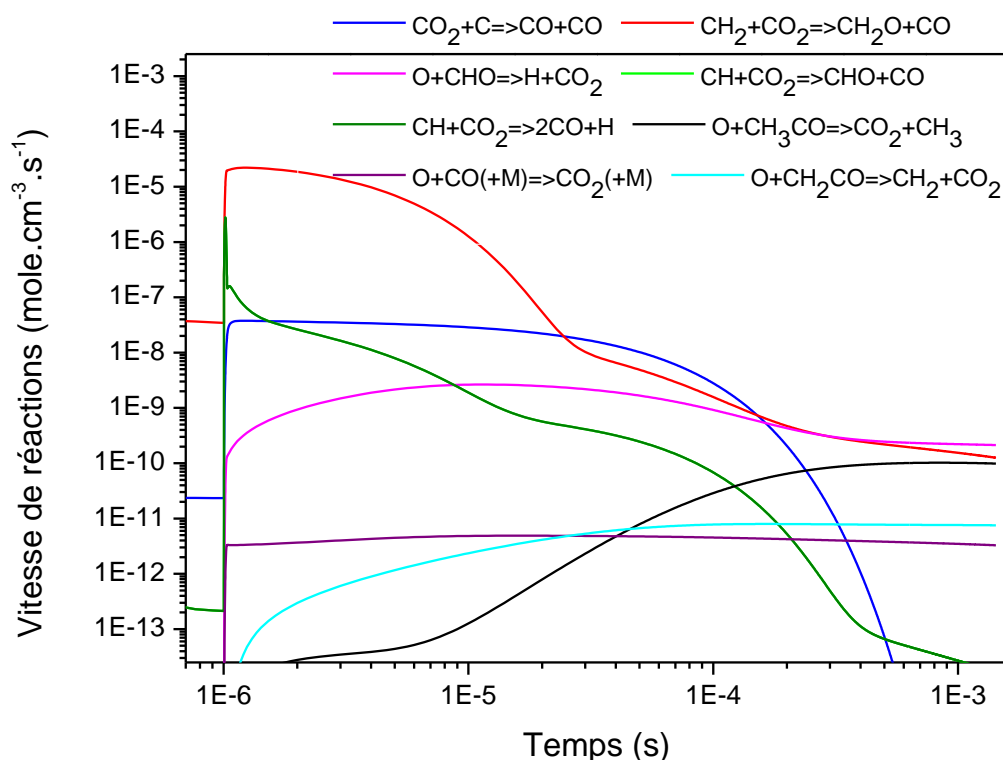


Figure VI. 6: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CO_2 , durant la phase de post-décharge, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Nous observons que durant la phase de post-décharge, CO_2 est consommé par plusieurs réactions radicalaires mais principalement par la réaction qui fait intervenir le CH_2 (36% de la conversion totale de CO_2). Les autres réactions de consommation de CO_2 durant cette phase ont une contribution négligeable (inférieure à 1% de la conversion totale de CO_2).

La régénération de CO_2 est causée principalement par la réaction de transfert de charge entre CO_2^+ et CH_4 (98% de la régénération de CO_2), cf. Figure VI. 4, comme évoqué précédemment, mais également par la réaction qui fait intervenir O et CHO (2%). L'ensemble de ces réactions pourrait expliquer également pourquoi l'ajout de H_2O améliore la conversion de CH_4 plus que

celle de CO_2 . En effet, les radicaux issus de la dissociation de H_2O_v , notamment le O, développent des réactions de recombinaisons pour reformer le CO_2 .

Les diagrammes des mécanismes réactionnels présentés en annexe VI.3 et VI.4 donnent un premier aperçu des différentes voies de formation des produits du RSM à partir des deux molécules : CH_4 et CO_2 .

VI.2.3. Evolution temporelle des fractions molaires d'espèces intermédiaires

La conversion de CH_4 et de CO_2 durant le pulse, par le biais des réactions citées ci-dessus, conduit à la formation d'espèces intermédiaires, notamment des radicaux libres et des ions, qui se recombinent pour former des produits stables. L'évolution temporelle des fractions molaires des radicaux est présentée sur la Figure VI.7, tandis que celle des ions est présentée sur la Figure VI.9 pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3.

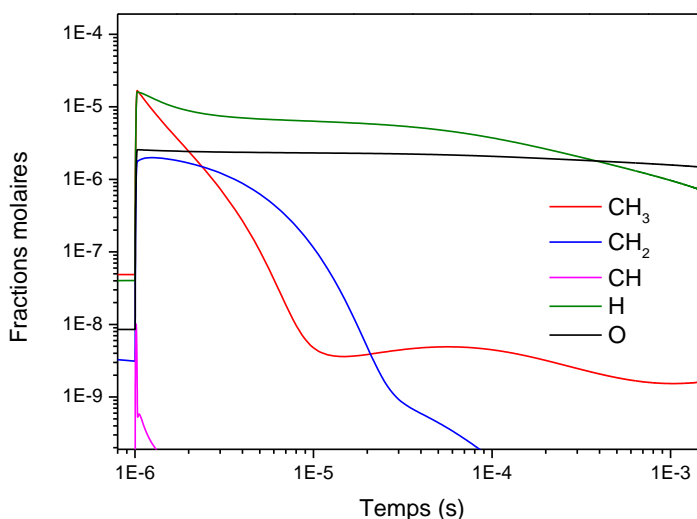


Figure VI.7: Evolution temporelle des fractions molaires des radicaux issus de la dissociation des réactifs, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Nous observons que la fraction molaire des radicaux est plus importante que celle des ions. Ceci est attendu, car nous avons vu dans la section précédente que les réactions de dissociation sont plus importantes que les réactions d'ionisation. CH_3 et H sont les radicaux les plus présents car ils proviennent de la dissociation directe de CH_4 . La même chose peut être dite à propos de O qui provient de la dissociation de CO_2 . Par ailleurs, la fraction molaire de CH_3 diminue après

le pulse car CH_3 participe aux réactions de régénération de CH_4 mais également à la formation de C_2H_6 et de CH_3OH comme le montre la Figure VI.8.

Néanmoins, nous observons que H ainsi que O ne sont pas entièrement consommés entre deux pulses. Ceci résulte en une accumulation de ces deux espèces et une augmentation de leurs fractions molaires pour atteindre 0,005 et 0,009 après 9,56 s. Cet artefact de calcul peut être dû à l'absence des réactions de recombinaison sur les parois même si ces deux derniers radicaux sont connus pour leur longue durée de vie.

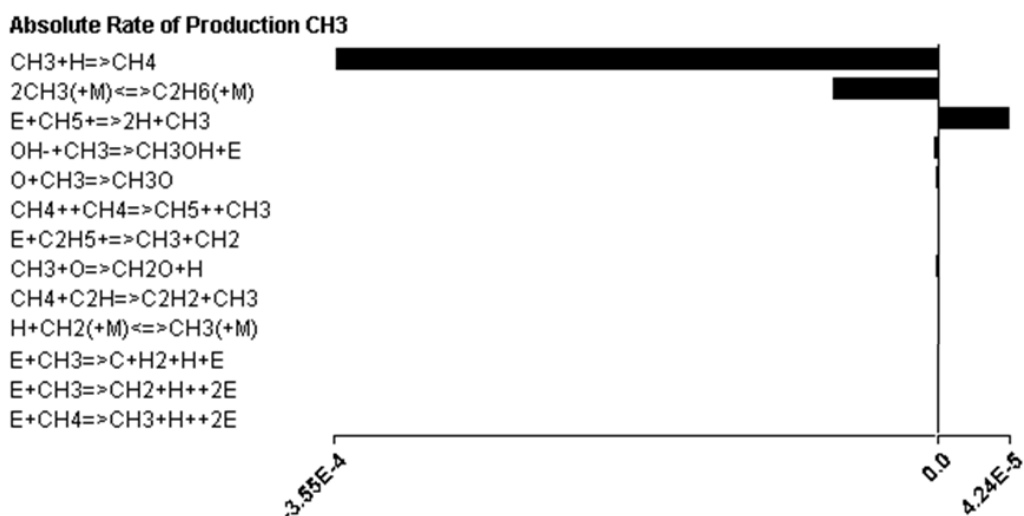


Figure VI.8: Liste des réactions impliquant CH_3 à l'instant $t=1,5\text{E}-6$ s, *i.e.* phase de post-décharge

La conversion de CH_4 et de CO_2 conduit à une augmentation du nombre total de moles, *cf.* § IV.3, et une expansion du volume réactif. En effet, notre modèle suppose que la pression dans le réacteur est constante. Par conséquent, une augmentation de la quantité de matière conduit à une augmentation du volume réactif. Etant donné que les taux de conversion dans nos conditions sont relativement faibles, nos calculs montrent que nous avons une expansion égale à 3,5%. Cette valeur est en accord avec les valeurs estimées expérimentalement par Pinhao *et al.* (pinhao et al., 2015). Cependant, dans nos calculs des taux de conversion et des sélectivités dans ce travail, nous avons négligé l'impact que cette expansion pourrait avoir sur nos résultats de simulation.

Les ions en revanche, sont caractérisés, à cause de leurs grandes réactivités, par une durée de vie plus courte que celle des radicaux comme le montre la Figure VI.9. Les ions CH_5^+ , CH_4^+ , CH_3^+ , C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , O^- , CO_2^+ et Ar^+ disparaissent très rapidement en contribuant à la conversion de CH_4 . Les fractions molaires de toutes ces espèces intermédiaires diminuent après

le pulse à cause de l'arrêt des réactions électroniques de dissociation et d'ionisation mais aussi à cause des réactions de recombinaison entre lourdes.

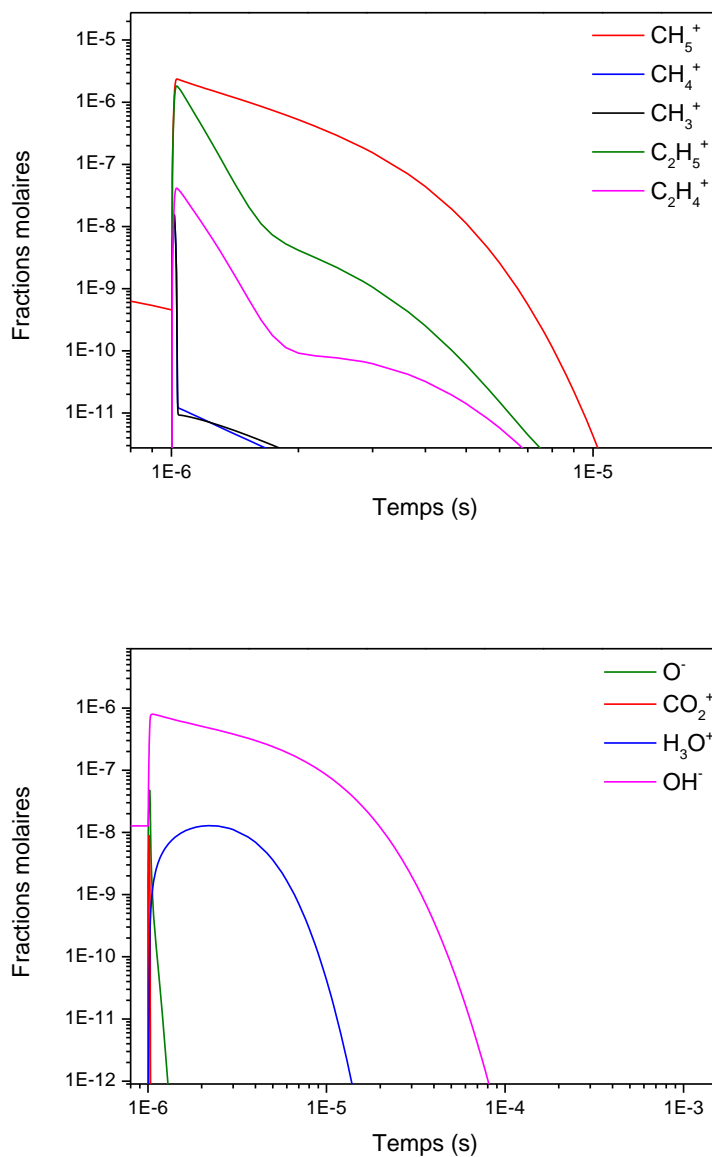


Figure VI.9: Evolution temporelle des fractions molaires des ions, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

VI.2.4. Evolution temporelle des fractions molaires des produits

Les espèces intermédiaires, présentées ci-dessus, se recombinent pour former des produits stables. La Figure VI.10 présente l'évolution temporelle des fractions molaires des produits finaux, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂,

Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3. Nous observons que la préférence du procédé à s'orienter vers la formation des différents produits est évidente même à l'échelle de la nanoseconde. En effet, le H₂ et le CO suivis par le C₂H₆ sont les principaux produits du RSM. Les résultats du modèle révèlent la formation de quelques produits que nous n'avons pas détecté expérimentalement, à titre d'exemple : C₂H₂, C₃H₆, CH₂O et CH₂CO. Ceci explique le bilan de carbone, obtenu expérimentalement, inférieur à 1. A l'avenir, une adaptation du système d'analyse chromatographique sera faite afin de suivre la formation de ces derniers produits pour une meilleure description du RSM.

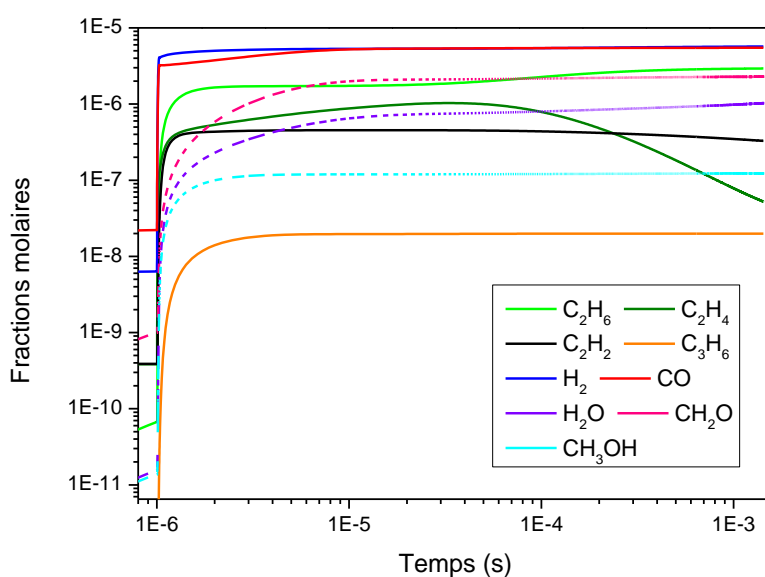


Figure VI.10: Evolution temporelle des fractions molaires des produits du RSM, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

L'ensemble des réactions dans lesquelles ces produits sont impliqués à l'instant $t=1E-3$ s sont présentées en annexe VI.5. Nous notons que l'ensemble de réactions pour chaque produit dépend principalement des concentrations des différentes espèces et donc du temps. Par conséquent et afin d'illustrer les différents mécanismes de formation des différents produits, nous avons tracé l'évolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production des produits finaux du RSM, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3 sur les figures 11-16.

Concernant H_2 , nous observons qu'il existe deux types de processus responsables de sa formation :

- ✓ les réactions d'impact électronique durant le pulse,
- ✓ les réactions de recombinaison durant la phase de post-décharge.

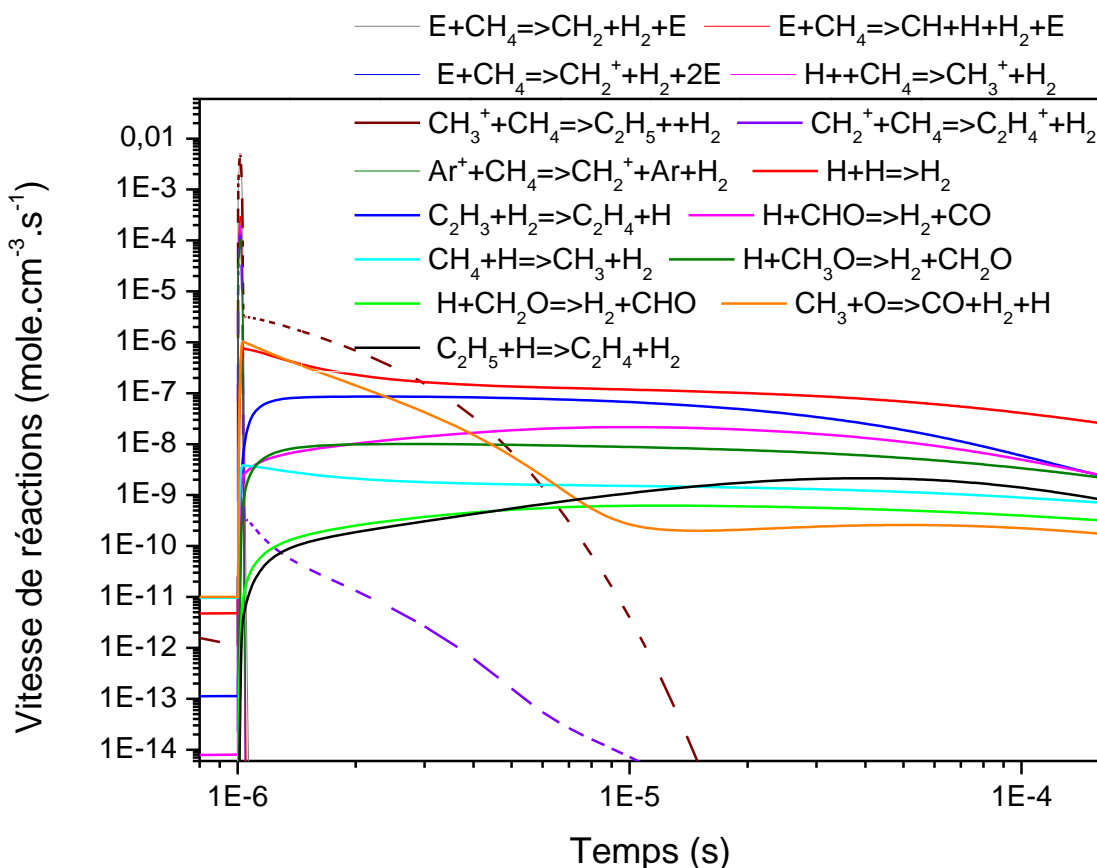


Figure VI. 11: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de H_2 , pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Bien que la dissociation de CH_4 par impact électronique ait lieu seulement durant les 30 ns du pulse, ce processus correspond à 41% de la formation totale de H_2 . La réaction de recombinaison qui fait intervenir CH_3^+ et CH_4 contribue à hauteur de 43% à la formation totale de H_2 . La vitesse de cette dernière réaction diminue en fonction du temps et suit le même comportement de la fraction molaire de CH_3^+ , présenté sur la Figure VI.9. La réaction de recombinaison des radicaux H, quant à elle, contribue à hauteur de 10% à la formation totale de H_2 . Nous notons également que la réaction de transfert de charge entre Ar^+ et CH_4 , qui conduit à la formation de H_2 , contribue à hauteur de 1%. Ceci peut être une explication de plus

pour comprendre la légère augmentation de la sélectivité en H₂ en fonction du pourcentage en Ar, cf. § V.4.5.

De même, CO est formé durant le pulse par des collisions d'impact électronique, mais également durant la phase de post-décharge par des réactions de recombinaisons. La réaction de dissociation de CO₂ par impact électronique contribue à hauteur de 47% à la formation de CO tandis que la réaction d'attachement dissociatif contribue à hauteur de 13%. La réaction qui fait intervenir CH₂ et CO₂, quant à elle, contribue à hauteur de 38% et suit le même comportement de la fraction molaire de CH₂, présentée au Figure VI.7.

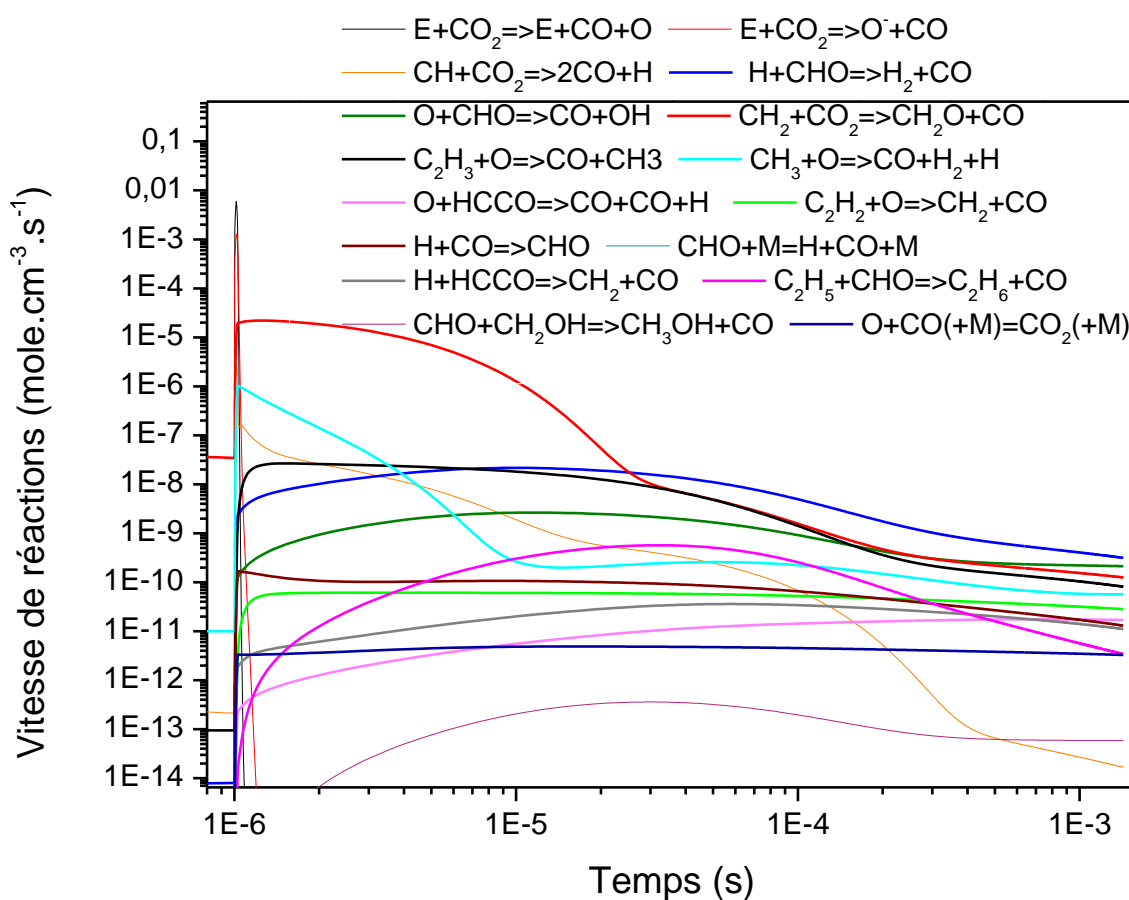


Figure VI. 12: Evolution temporelle des vitesses des réactions de consommation ou de production de CO, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

La possibilité de former H₂ et CO durant le pulse par des réactions électroniques ainsi que durant la phase de post-décharge explique pourquoi ces deux espèces sont les principaux produits du RSM.

L'éthane, en revanche, est formé principalement par des réactions à trois corps. La réaction de recombinaison des radicaux CH_3 contribue à hauteur de 78% à la formation totale de C_2H_6 ce qui fait de cette réaction le processus principal de formation de C_2H_6 . La vitesse de cette réaction diminue en fonction du temps présentant le même comportement que la fraction molaire de CH_3 , présentée sur la Figure VI.7. Ceci consolide notre explication de la diminution de la sélectivité de C_2H_6 en fonction de la SEI, cf. § V.4.5. La réaction qui fait intervenir H et C_2H_5 , quant à elle, contribue à hauteur de 21% à la formation totale de C_2H_6 . De même, la vitesse de cette réaction suit le comportement de la fraction molaire de H, présenté au Figure VI.7.

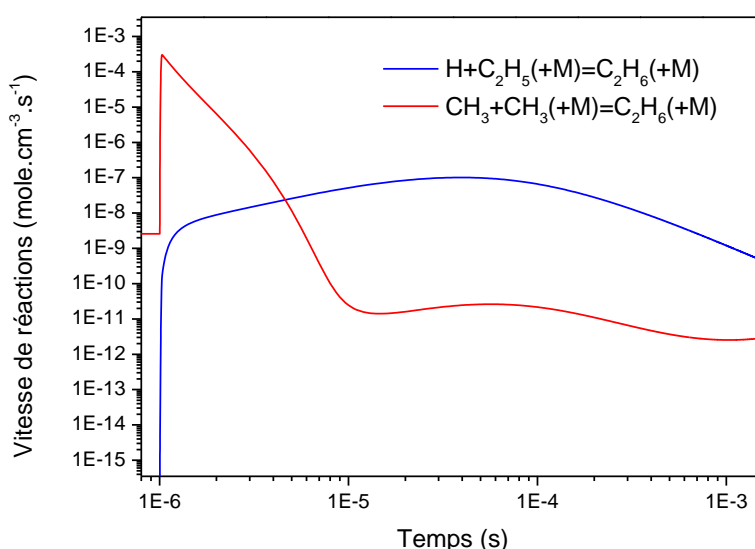


Figure VI.13: Evolution temporelle des vitesses des réactions de production de C_2H_6 , pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Les réactions de formation de l'eau sont présentées sur la Figure VI. 14. La formation de l'eau durant RSM dans une DBD est généralement attribuée à la réaction globale de water-gaz schift : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Cette réaction qui contribue à la consommation de H_2 ainsi qu'à la production de CO est généralement utilisée pour expliquer le rapport CO/H_2 supérieur à 1. Contrairement au procédé thermique du RSM où cette réaction pourrait effectivement avoir lieu, les résultats de notre modèle révèlent que la formation de l'eau est due principalement (97%) à la réaction qui fait intervenir CH_4 et OH (Figure VI. 14). La réaction de recombinaison de H avec OH , quant à elle, contribue à hauteur de 2% à la formation totale de l'eau. Ces deux derniers résultats sont

en cohérence avec les explications que nous avons données au paragraphe V.5.1.3, concernant le radical OH, issu de la dissociation de H_2O_v , qui réagit avec CH_4 pour régénérer l'eau ; ce qui explique l'augmentation du taux de conversion de CH_4 lorsqu'on ajoute de l'eau dans le flux réactif.

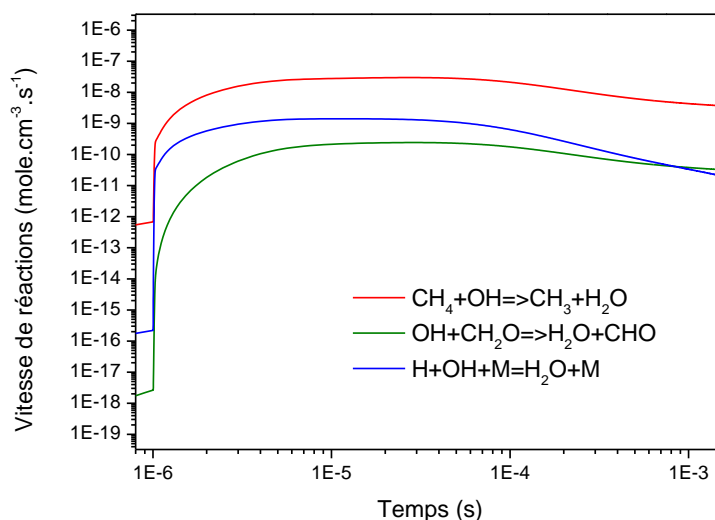


Figure VI. 14: Evolution temporelle des vitesses des réactions de production de H_2O , pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Les résultats de notre modèle concernant la formation du méthanal, présentés à la Figure 15, montrent que la sélectivité en CH_2O pourrait atteindre 19% alors qu'expérimentalement nous n'avons pas détecté cette espèce, probablement à cause de la méthode d'analyse que nous avons adoptée. Ce composé (méthanal) étant gazeux à la température ambiante, nous aurions dû le détecter par notre chromatographe micro-GC. La réaction qui fait intervenir CH_2 et CO_2 est le processus principal de formation de CH_2O (87%). A notre connaissance, il n'existe pas beaucoup de références dans la littérature qui ont détecté ce produit. Goujard *et al.* (Goujard et al., 2011b) ont mesuré une sélectivité en CH_2O égale à 0,3% ce qui est largement inférieur à la valeur donnée par notre modèle.

Le méthanol est l'un des produits de RSM les plus intéressants pour l'industrie chimique. L'évolution temporelle des vitesses des réactions de formation du méthanol est présentée sur la Figure 16. Les résultats de notre modèle donnent une sélectivité du méthanol égale à 1%. Cette sélectivité est calculée en utilisant la même définition de la sélectivité de CO. Afin de comparer avec nos résultats expérimentaux, nous avons également recalculé la sélectivité du méthanol obtenue expérimentalement par la définition de la sélectivité de CO. La sélectivité

expérimentale du méthanol à une puissance égale à 69 W est égale à 0,6 ce qui est dans le même ordre de grandeur que la sélectivité calculée par le modèle.

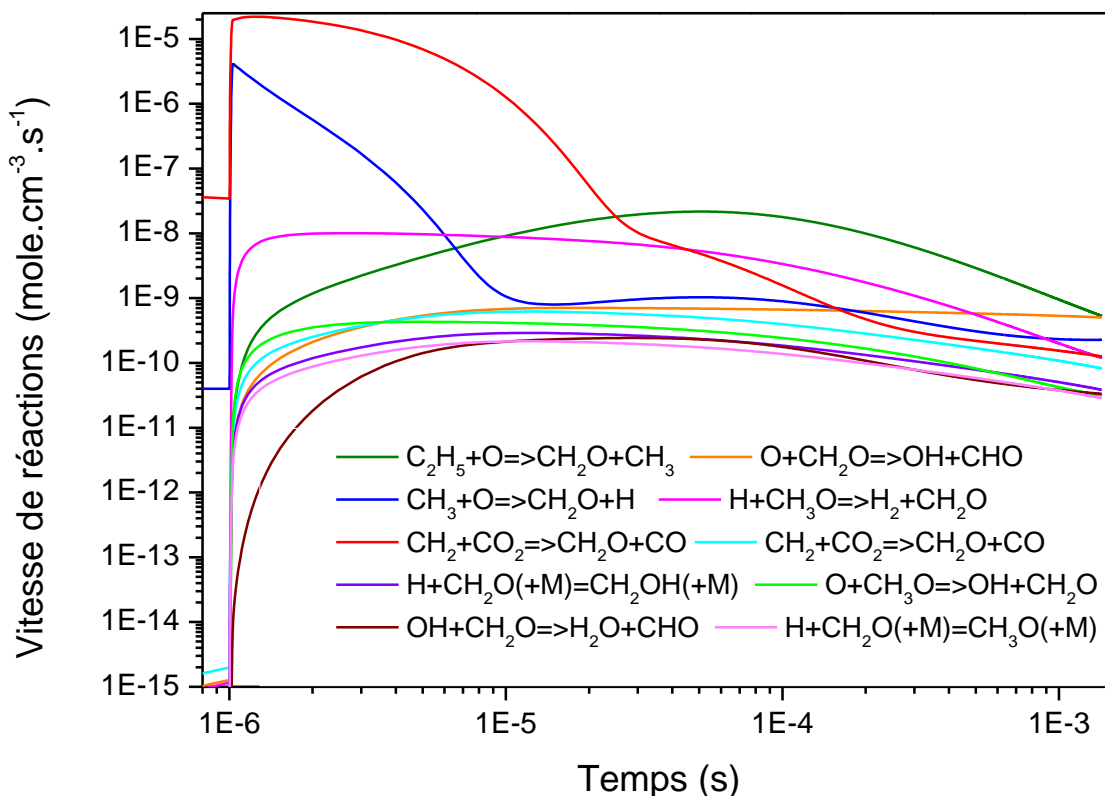


Figure VI. 15: Evolution temporelle des vitesses des réactions de production de CH₂O, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

Les résultats du modèle révèlent que la réaction qui fait intervenir l'ion OH⁻ et CH₃ est le processus principal de formation du méthanol (98%). Cependant la plupart des références dans la littérature ((Wang et al., 2017a) par exemple) considèrent que la combinaison du OH avec le CH₃ est le processus principal de formation du méthanol. La Figure VI.17 représente l'évolution temporelle de la fraction molaire d'OH et OH⁻ calculée par notre modèle. Nous observons que la fraction molaire d'OH⁻ est supérieure de deux ordres de grandeur à celle d'OH, durant les dix premiers microsecondes. L'ion OH⁻ est formé principalement par le biais de la réaction qui fait intervenir O⁻ et CH₄ (Figure VI. 18), tandis que le radical OH est formé principalement par la réaction de l'ion O⁻ avec H. Les constantes de vitesse de ces deux dernières réactions sont 6,02E+13 et 3,01E+14 cm³.mol⁻¹.s⁻¹, respectivement. La constante de vitesse de la réaction qui conduit à la formation d'OH est plus importante que celle de la réaction qui forme OH⁻, pourtant la fraction molaire de OH⁻ est plus importante que celle de OH. Cette plus forte concentration

d'OH⁻ est due à la fraction molaire de CH₄ qui est largement supérieure à celle de H. L'écart au niveau de la fraction molaire de ces deux espèces conduit donc à une contribution plus importante d'OH⁻ que celle d'OH à la formation du méthanol.

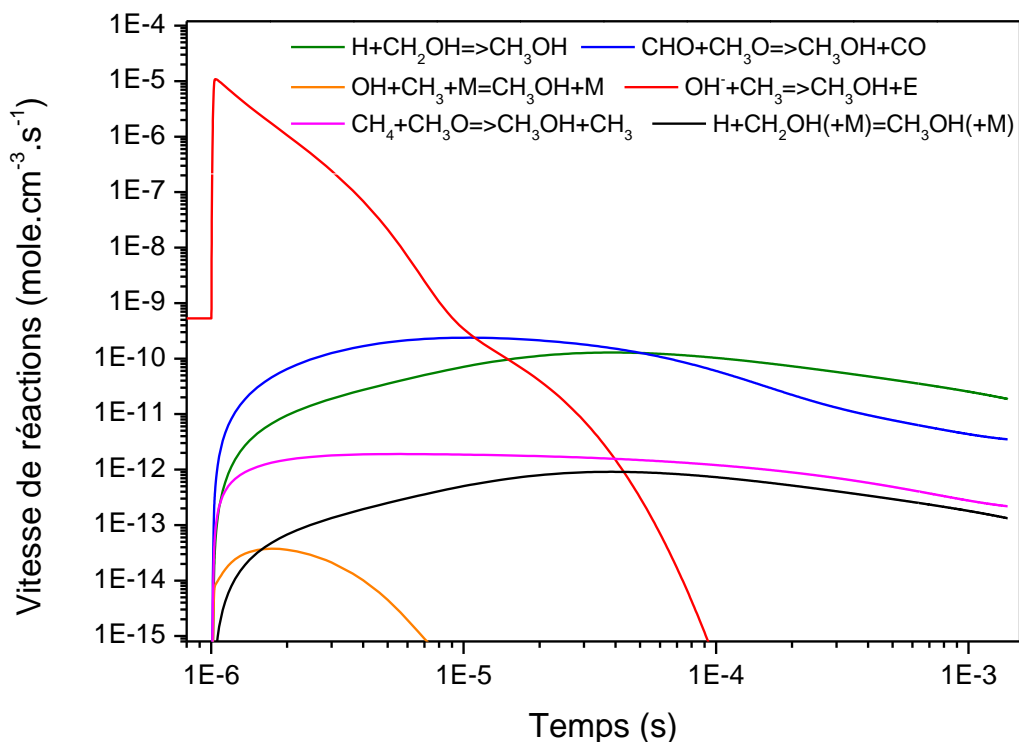


Figure VI.16: Evolution temporelle des vitesses des réactions de production de CH₃OH, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

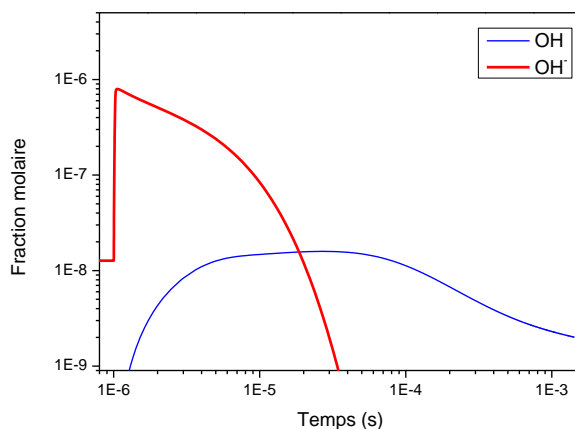


Figure VI.17: Evolution temporelle de la fraction molaire de OH et OH⁻, pour un débit égal à 120 mL/min et une composition du mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%), une puissance égale à 69 W et un C.A=0,3

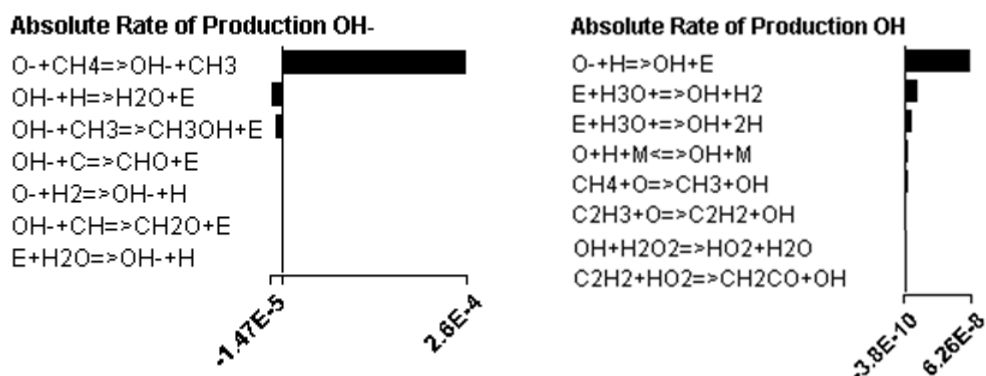


Figure VI. 18: Liste des réactions dans lesquelles OH⁻ et OH sont impliqués et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ à l’instant t=1,035E-6 s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, Te= 1,18 eV, P=69W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%)

De plus, OH⁻ dans notre schéma cinétique peut réagir seulement avec les radicaux suivant : H, C et CH₃. Etant donné que CH₃ est le radical le plus présent parmi ces derniers, la réaction de formation du méthanol devient le principal processus de consommation d’OH⁻. La solution à ce problème consiste à offrir plus de voies de consommation à ces ions (O⁻ et OH⁻) en ajoutant au schéma cinétique des réactions de neutralisation par recombinaison entre ions. Ceci pourrait améliorer les résultats du modèle notamment en ce qui concerne la durée de vie des électrons relativement longue (Figure VI. 1).

La fraction molaire d’OH, quant à elle, reste relativement faible, 1E-8, et diminue en fonction du temps pour atteindre 2E-9 vers l’instant t=8E-6 s. Ceci est cohérent lorsqu’on regarde les constantes de vitesse des réactions qui forment OH mais surtout les fractions molaires des espèces impliquées dans ces réactions comme réactifs. Les constantes et les fractions de ces espèces sont relativement faibles ce qui limite la formation des radicaux OH dans notre modèle. En même temps, il existe plusieurs réactions qui consomment OH. A notre connaissance, il n’y a pas de mesure de la densité des radicaux OH dans un plasma atmosphérique pour le RSM qui a été publiée dans la littérature. En revanche, Ray *et al.* (Ray et al., 2017b) ont détecté ce radical, OH, à l’aide de la spectroscopie d’émission optique tandis que Wang *et al.* (Wang et al., 2017a) qui ont effectué des mesures par spectroscopie d’émissions optiques n’ont pas détecté ce radical dans leur dispositif.

Les radicaux OH pourraient être très importants dans les mécanismes de formation des alcools dans notre plasma, mais leurs fractions molaires restent relativement faibles. Un diagnostic poussé de notre plasma pour déterminer la densité d’OH et d’OH⁻ peut offrir des éléments pour

mieux comprendre le rôle de chaque espèce. Ajouter au flux réactif un précurseur de ces deux espèces intermédiaires (H_2O_v par exemple) dans notre plasma a permis d'améliorer la sélectivité en méthanol comme nous avons démontré au paragraphe V.5.1.2.1.

VI.3. Influence de la dilution par l'Ar

Le pourcentage en Ar dans le flux réactif est l'un des paramètres qui pourrait nous permettre de contrôler la température et la densité électronique sans pour autant varier la puissance injectée ou le débit du flux réactif, voir paragraphe V.4. Il est donc intéressant d'utiliser l'argon dans le RSM et d'étudier son influence en confrontant les résultats obtenus expérimentalement aux résultats du modèle.

La Figure VI.19 présente une comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation, en fonction du pourcentage en Ar pour un débit égal à 120 mL/min et une puissance égale à 73 W. Nous observons que les résultats de simulation sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Il est à noter que sur cette dernière figure, nous présentons le taux de conversion absolue et non pas effective, cf. § V.4.3.

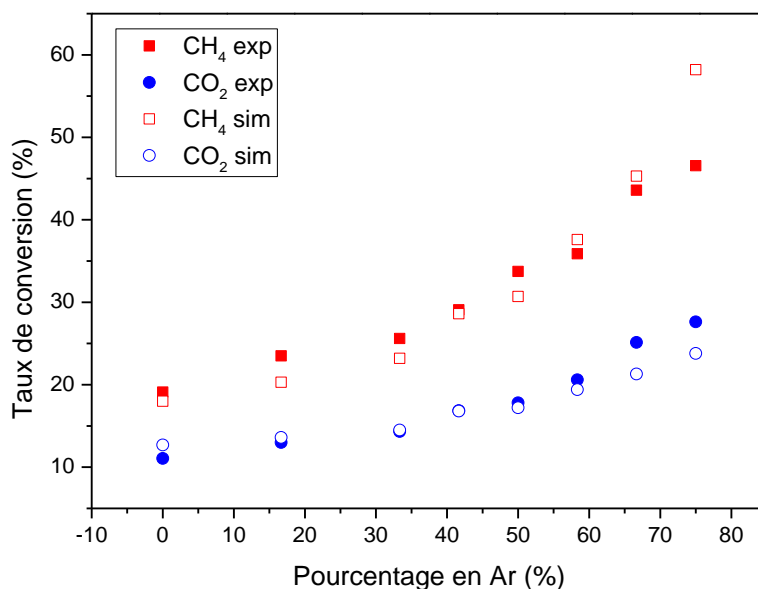


Figure VI.19: Comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du pourcentage en Ar pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 73 W et un C.A=0,3

Les résultats du modèle révèlent que la température électronique maximale augmente légèrement (10%) en fonction du pourcentage en Ar, pour la même puissance injectée 73 W. La température électronique passe de 2,4 eV sans argon à 2,65 eV lorsqu'on augmente le

pourcentage en Ar jusqu'à 75%. La fraction molaire en électrons, quant à elle, passe de $4,54E-6$ à $6,51E-6$, soit une augmentation de 43%. Ces deux derniers résultats sont en accord avec nos calculs basés sur nos valeurs expérimentales, cf. § V.4.2.

En revanche, les sélectivités en produits concordent moins bien avec les résultats expérimentaux (Figure VI. 20). Nous observons que nous surestimons la sélectivité en C_2H_6 et nous sous-estimons les sélectivités en CO et en H_2 . Comme évoqué précédemment, ceci est lié probablement à des réactions, qui permettent de transformer le C_2H_6 en CO et en H_2 , qui manquent dans notre actuel schéma cinétique. Néanmoins les sélectivités données par le modèle sont de même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux ce qui nous permet de consolider la validation de notre modèle.

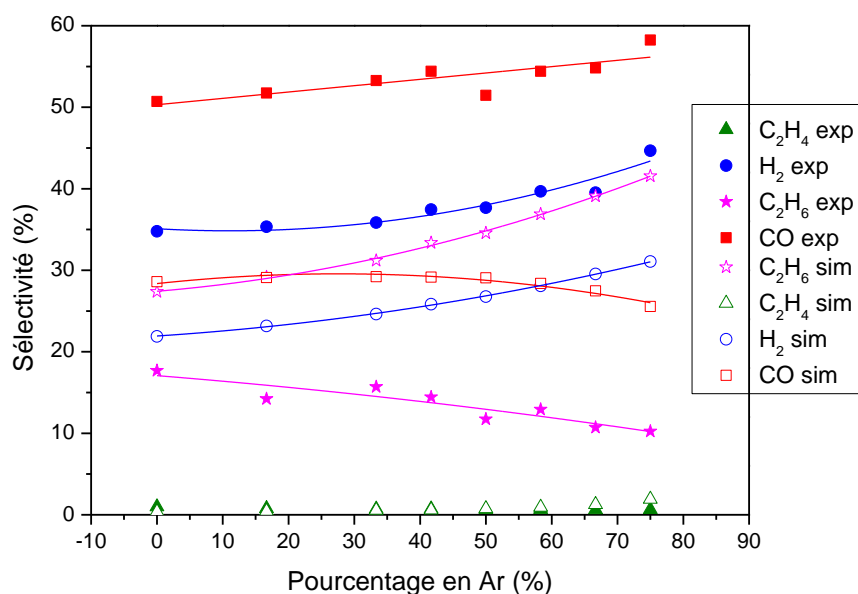


Figure VI. 20: Comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du pourcentage en Ar pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 73 W et un C.A=0,3

La Figure VI. 21 et la Figure VI. 22 présentent les réactions dans lesquelles le CH_4 et le CO_2 , respectivement, sont impliqués et les vitesses qui leur correspondent en $Mol.cm^{-3}.s^{-1}$, à $t=1,015E-6$ s, *i.e.* en phase de micro-décharge, $T_e=2,58$ eV, $P=74$ W et un mélange réactif (CH_4, CO_2, Ar)=(16,6%, 16,6%, 66,6%). En comparaison avec la Annexe VI. 1 et Annexe VI. 2, nous observons qu'avoir plus d'Ar dans le mélange réactif permettrait à ce dernier de contribuer davantage à la conversion de CH_4 et de CO_2 . Ceci se fait par le biais des réactions de transfert de charge entre Ar^+ et ces dernières molécules comme indiqué précédemment.

Nous constatons également que Ar^+ existe seulement durant le pulse. Une fois le pulse terminé, Ar^+ disparaît également en transférant sa charge au CH_4 et au CO_2 comme le montre la Figure VI. 23. Le pourcentage en argon, à travers ce dernier processus, affecte la cinétique uniquement durant le pulse et non en post-décharge. Les réactions de recombinaison, ayant lieu durant la phase de post-décharge, menant à la formation des produits sont les mêmes que nous présentons en Annexe VI. 4.

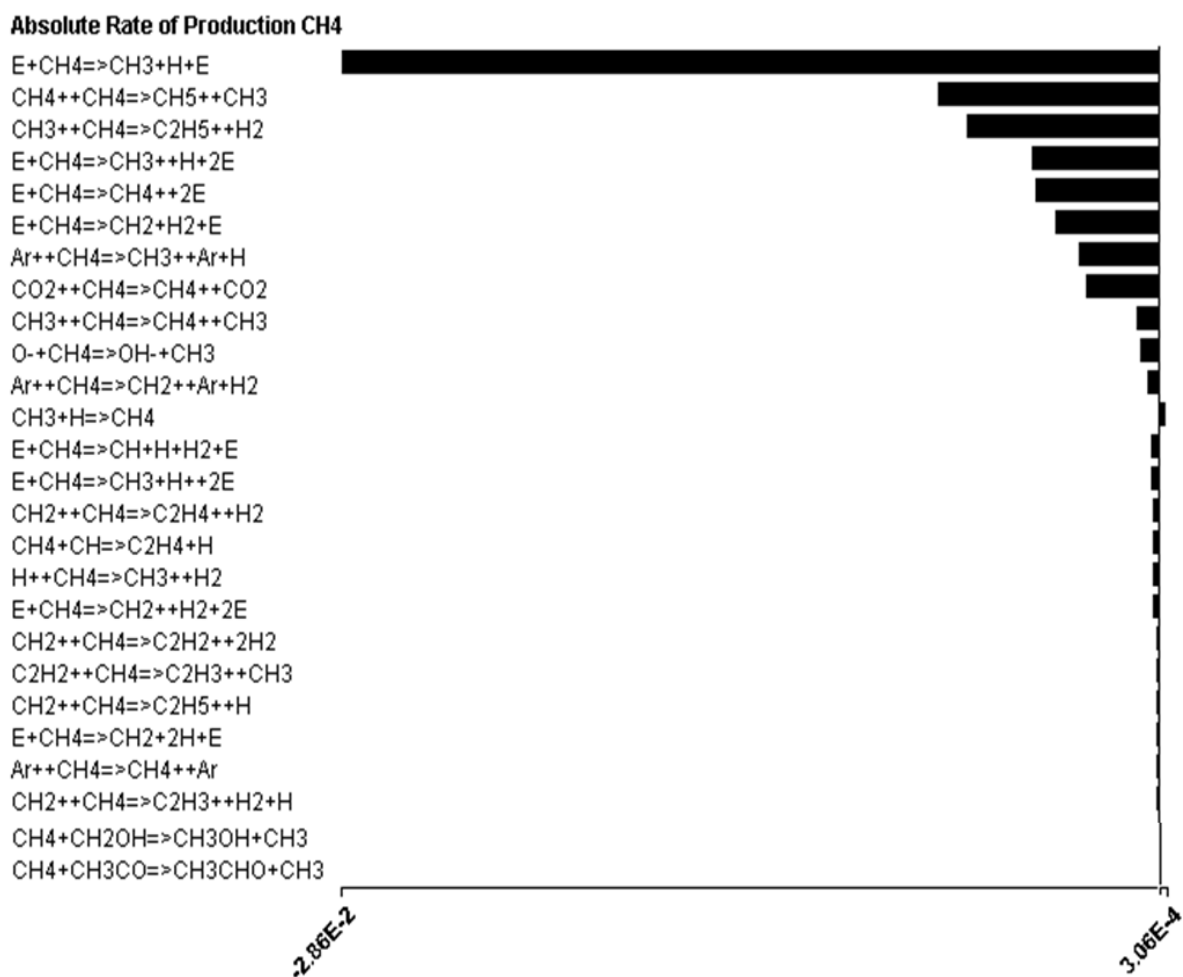


Figure VI. 21: Liste des réactions dans lesquelles le CH_4 est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en $\text{Mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ à $t=1,015\text{E}-6$ s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, $T_e=2,58$ eV, $P=74\text{W}$ et un mélange réactif (CH_4 , CO_2 , Ar)=(16,6%, 16,6%, 66,6%)

Absolute Rate of Production CO2

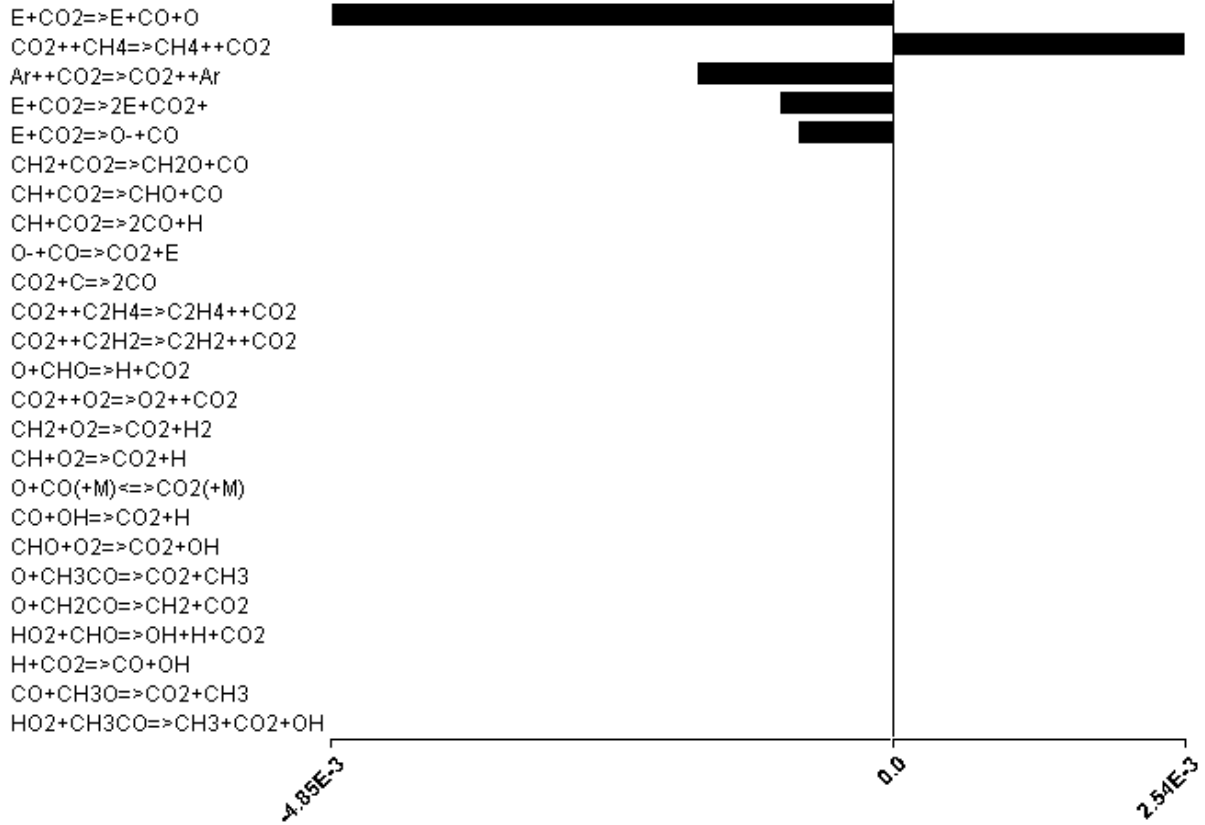


Figure VI. 22: Liste des réactions dans lesquelles le CO₂ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, T_e=2,58 eV, P=74W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(16,6%, 16,6%, 66,6%)

Absolute Rate of Production Ar+

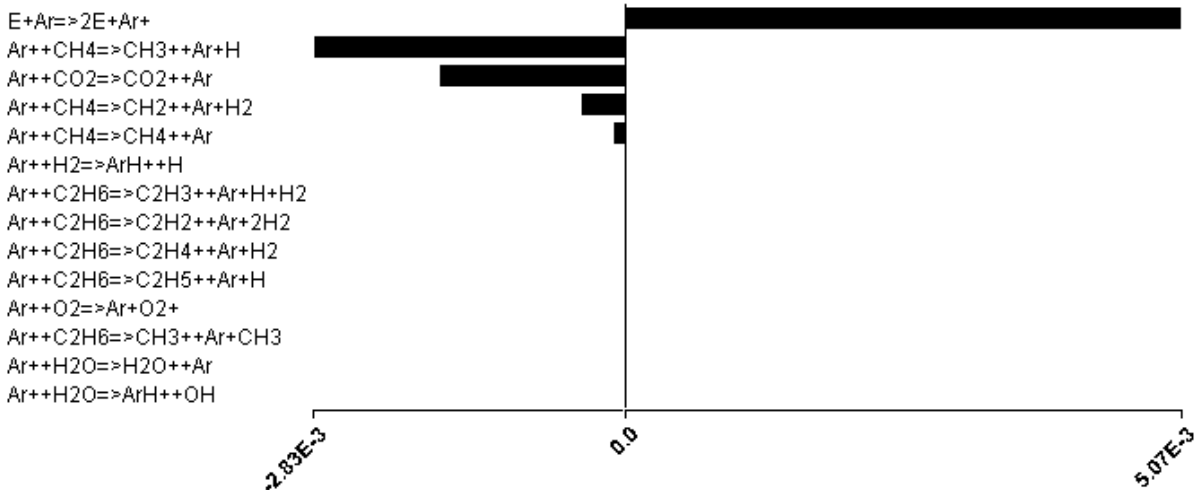


Figure VI. 23: Liste des réactions dans lesquelles Ar⁺ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, T_e=2,58 eV, P=74W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(16,6%, 16,6%, 66,6%)

VI.4. Influence du rapport CH_4/CO_2

Nous avons également confronté les résultats obtenus par le modèle, décrivant le rôle du rapport CH_4/CO_2 , aux résultats expérimentaux (Figure VI. 24 et Figure VI. 25). Comme nous avons évoqué au paragraphe V.6., la variation de ce paramètre nous permet de contrôler le rapport H_2/CO mais également de changer la distribution des produits liquides. Ces deux dernières figures présentent une comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion et des sélectivités, respectivement, avec les résultats obtenus par simulation, en fonction du rapport CH_4/CO_2 pour un débit égal à 120 mL/min et une puissance égale à 80 W. Nous notons que sur la Figure VI. 24, nous présentons le taux de conversion absolue et non pas effective, cf. § V.6.1.

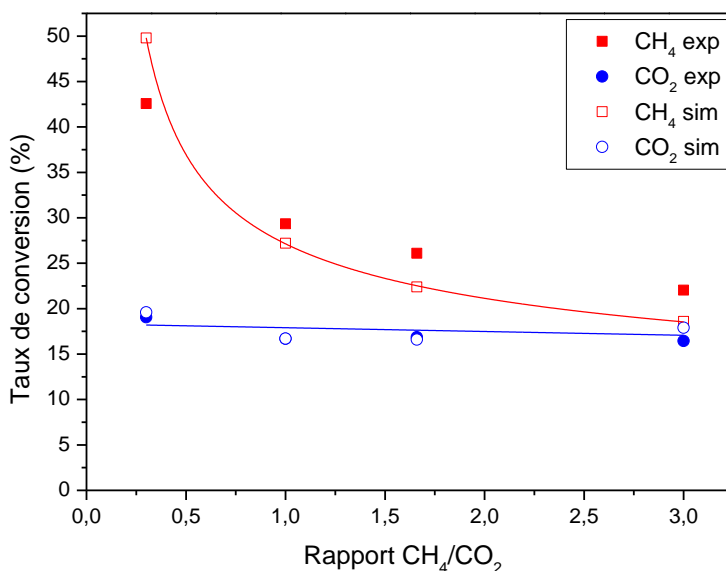


Figure VI. 24: Comparaison entre les valeurs expérimentales des taux de conversion avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du rapport CH_4/CO_2 pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 80 W et un C.A=0,3

Les constats que nous avons fait au niveau de la Figure VI.19 et la Figure VI.20 restent valables ici. Les taux de conversion donnés par le modèle concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Tandis que les sélectivités présentent la même allure et le même ordre de grandeur. Cet accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux pour les différents paramètres étudiés est tout à fait encourageant et permet de valider le modèle même si ce dernier présente quelques imperfections.

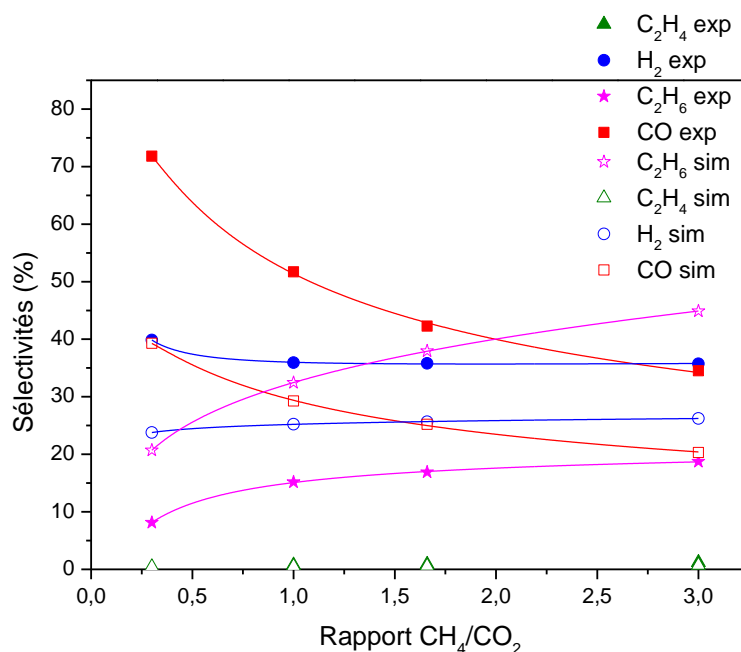


Figure VI. 25: Comparaison entre les valeurs expérimentales des sélectivités en produits gazeux avec les valeurs obtenues par simulation en fonction du rapport CH_4/CO_2 pour un débit égal à 120 mL/min, une puissance égale à 80 W et un C.A=0,3

Les résultats du modèle révèlent que l'augmentation de la quantité de CH_4 , dans le flux réactif, au détriment de la quantité de CO_2 conduit à une diminution de la température électronique moyenne. La température électronique passe de 2,64 à 2,4 eV (une diminution de 10%) lorsque le rapport CH_4/CO_2 passe de 0,3 à 3, pour la même puissance injectée. En revanche, la densité électronique n'augmente que légèrement en passant de $5,3\text{E}-6$ à $5,7\text{E}-6$.

La Figure VI. 26 présente une comparaison entre les différentes voies de consommation de CH_4 à l'instant $t=1,015\text{E}-6$ s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, $P=81\text{W}$ pour deux compositions différentes du mélange réactif. Nous constatons que l'enrichissement du mélange réactif en CO_2 conduit au changement de voies de conversion de CH_4 , ce qui est attendu. Nous observons que la vitesse de la dissociation de CH_4 par impact électronique diminue alors que la réaction de transfert de charge de CO_2^+ gagne en ampleur lorsqu'on augmente le pourcentage de CO_2 . Ceci explique l'augmentation du taux de conversion absolue de CH_4 en fonction de la quantité de CO_2 dans le mélange réactif. Ceci est en accord avec les explications données au paragraphe V.6.1.

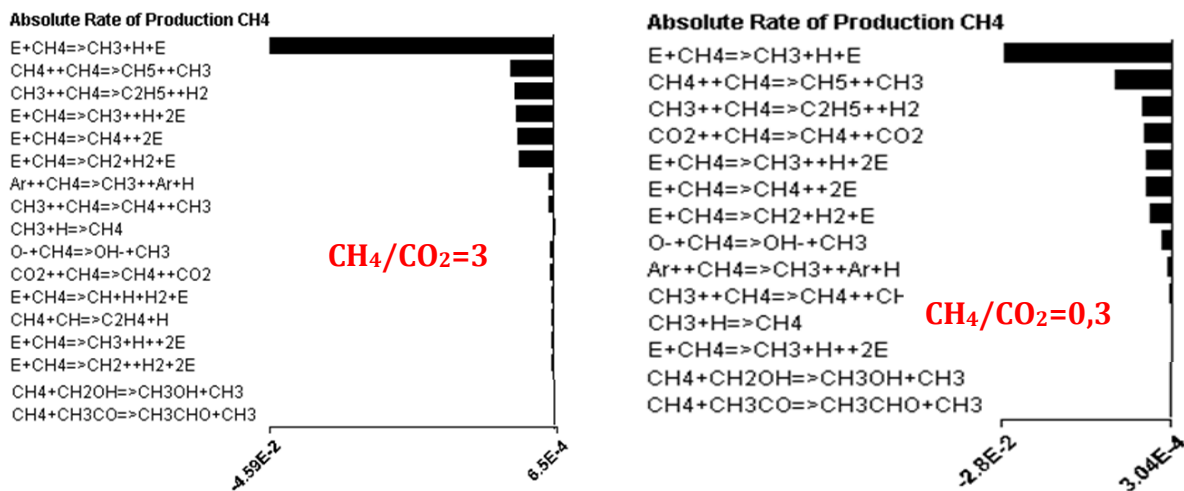


Figure VI. 26: Liste des réactions dans lesquelles CH₄ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, P=81W

Cette augmentation de la vitesse de la réaction de transfert de charge entre CO₂⁺ et CH₄ conduit à la régénération de CO₂ durant le pulse (Figure VI. 27) et par conséquent limite son taux de conversion. Ceci explique en partie le profil de l'évolution de taux de conversion de CO₂, en fonction de la quantité de CO₂, quasiment stable.

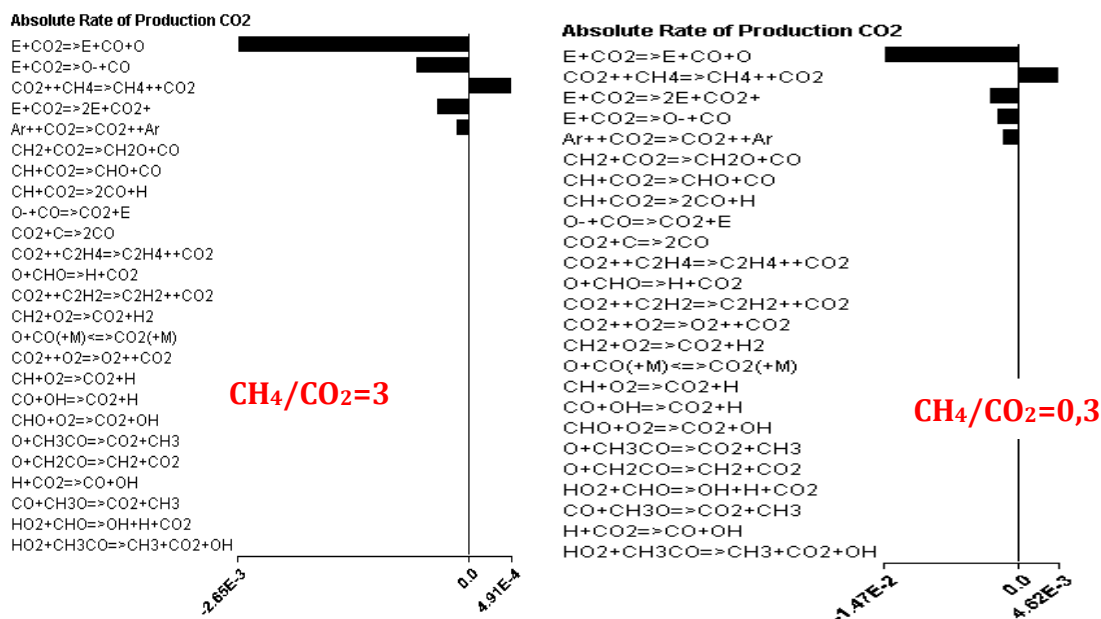


Figure VI. 27: Liste des réactions dans lesquelles CO₂ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, P=81

L'influence du rapport CH₄/CO₂ durant la phase de post décharge sur la conversion de CH₄ semble négligeable comme nous pouvons le constater sur la Figure VI. 28.

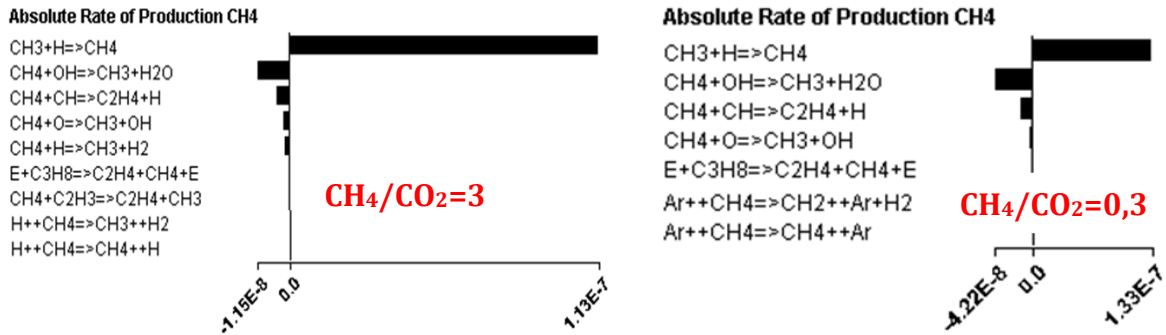


Figure VI. 28: Liste des réactions dans lesquelles CH₄ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ à t=1E-4 s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, P=81W

En revanche, il semble que la réaction qui fait intervenir CH₂ et CO₂ joue un rôle très important dans la conversion de CO₂ durant la phase de post décharge lorsqu'on augmente la quantité de CH₄ dans le mélange réactif (Figure VI.29). Ceci est attendu également, car une augmentation de la quantité de CH₄ conduit à une augmentation de CH₂, radical issu de la dissociation par impact électronique de CH₄, ce qui augmente la vitesse de cette dernière réaction.

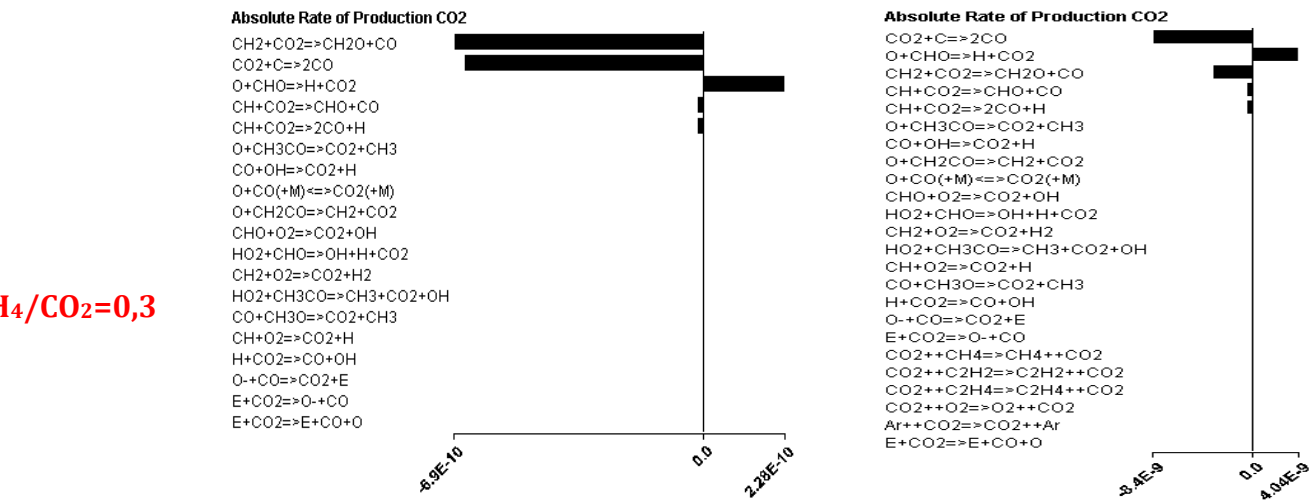


Figure VI.29: Liste des réactions dans lesquelles CO₂ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ à t=1E-4 s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, P=81W

VI.4. Conclusion

Pour conclure sur cette partie, nous avons développé un modèle numérique global 0D pour étudier la cinétique du RSM à l'aide d'Ansys Chemkin. Les résultats du modèle montrent qu'une augmentation de la puissance engendre une augmentation de la fraction molaire et la température électronique. La fraction molaire des électrons passe de 3,40E-6 à 6,11E-6, soit

une augmentation de 80%, lorsque la puissance passe de 44 à 91 W. La température électronique maximale, quant à elle, passe de 2,42 à 2,51 eV.

Le tableau suivant résume les principales voies ainsi que leur contribution à la conversion de CH₄ durant le pulse et la phase de post-décharge à une puissance égale à 69 W.

Processus de consommation	Contribution (%)	Processus de régénération	Contribution (%)
$E+CH_4 \Rightarrow CH_3+H+E$	52,0	$CH_3+H \Rightarrow CH_4$	100
$E+CH_4 \Rightarrow CH_2+H_2+E$	6,4		
$E+CH_4 \Rightarrow CH+H+H_2+E$	6,8		
$E+CH_4 \Rightarrow CH_4^++2E$	6,4		
$CH_4+OH \Rightarrow CH_3+H_2O$	1,1		
$CH_4+CH \Rightarrow C_2H_4+H$	1,9		
$CH_4^++CH_4 \Rightarrow CH_5^++CH_3$	9,3		
$CH_3^++CH_4 \Rightarrow C_2H_5^++H_2$	7,4		
$O^-+CH_4 \Rightarrow OH^-+CH_3$	3,1		
$CO_2^++CH_4 \Rightarrow CH_4^++CO_2$	1,8		
$Ar^++CH_4 \Rightarrow CH_3^++Ar+H$	0,9		

Le tableau suivant résume les principales voies ainsi que leur contribution à la conversion de CO₂ durant le pulse et la phase de post-décharge

Processus de consommation	Contribution (%)	Processus de régénération	Contribution (%)
$E+CO_2 \Rightarrow E+CO+O$	45,6	$CO_2^++CH_4 \Rightarrow CH_4^++CO_2$	97,6
$E+CO_2 \Rightarrow O^-+CO$	8,5	$O+CHO \Rightarrow H+CO_2$	1,9
$E+CO_2 \Rightarrow 2E+CO_2^+$	5,8	$O+CH_3CO \Rightarrow CO_2+CH_3$	0,5
$Ar^++CO_2 \Rightarrow CO_2^++Ar$	2,7		
$CO_2+C \Rightarrow CO+CO$	0,7		
$CH_2+CO_2 \Rightarrow CH_2O+CO$	36,5		

L'analyse des différents résultats de notre modèle cinétique nous a permis d'identifier les principaux mécanismes qui gouvernent la formation de chacun des produits. L'influence du pourcentage en argon ainsi que le rapport CH₄/CO₂ ont été abordées. Une analyse plus approfondie des résultats du modèle pour mieux comprendre l'influence de ces deux paramètres

est nécessaire. Nous avons également proposé un ensemble de recommandations afin d'améliorer le modèle et se rapprocher plus des résultats expérimentaux notamment :

i/Adapter le système d'analyse chromatographique pour suivre la formation des produits suivant : C_2H_2 , C_3H_6 , CH_2O et CH_2CO .

ii/Ajouter au schéma cinétique des réactions pour transformer C_2H_6 en CO et en H_2 ou en espèces intermédiaires.

iii/Ajouter au schéma cinétique des réactions pour assurer la neutralité par recombinaison entre ions pour consommer les anions O^- et OH^- .

VI.5. Références

- GOUJARD, V., TATIBOUËT, J.-M. & BATIOU-DUPEYRAT, C. 2011. Carbon Dioxide Reforming of Methane Using a Dielectric Barrier Discharge Reactor: Effect of Helium Dilution and Kinetic Model. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31, 315-325.
- JANEV, R. K. & REITER, D. 2002. Collision processes of CH_y and CH_y^+ hydrocarbons with plasma electrons and protons. *Physics of Plasmas*, 9, 4071-4081.
- PINHAO, A. MOURA, BRANCO, J. & NEVES, A. J. incertitude mesure plasma. 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, July 5-10, 2015 2015 Antwerp, Belgium. <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc22/P-II-8-23.pdf>, 3.
- RAY, D., REDDY, P. M. K. & SUBRAHMANYAM, C. 2017. Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ assisted plasma dry reforming of methane. *Catalysis Today*.
- WANG, L., YI, Y., WU, C., GUO, H. & TU, X. 2017. One-Step Reforming of CO₂ and CH₄ into High-Value Liquid Chemicals and Fuels at Room Temperature by Plasma-Driven Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 13679-13683.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse *double culture* a pour objectif de :

- ✓ Etudier par le biais d'une modélisation géomatique les potentialités d'implantation du procédé plasma-catalyse pour le Reformage à Sec du Méthane (RSM) sur le territoire français à fine échelle spatiale (échelle communale) dans les zones agricoles non raccordables aux réseaux de distribution, tout en prenant en considération l'état actuel du développement du secteur de la méthanisation.
- ✓ Améliorer à travers une étude expérimentale l'efficacité énergétique du procédé RSM et de développer des catalyseurs, capables d'orienter cette réaction vers la formation des carburants liquides, par plusieurs procédés et notamment le procédé Fluidized Spray Plasma (FSP).

Le modèle multicritères de valorisation des déchets agricoles par voie de méthanisation a été construit sous SIG. Ce modèle a montré que la taille moyenne des exploitations agricoles en France ne permet pas dans la quasi-totalité des cas de développer des unités de méthanisation fiables financièrement. Il faut alors inciter les acteurs agricoles à se regrouper pour développer des unités de méthanisation collectives.

Nous avons montré également que le statut de l'agriculture en France, plus particulièrement en Bretagne, Normandie, Pays de la Loire, Grand-Est et Nouvelle Aquitaine ainsi qu'en région Centre-Val de Loire, attribue un potentiel important de développement de la méthanisation ce qui pourrait leur rapporter une source de revenus.

Néanmoins, les techniques actuelles de valorisation du biogaz, la cogénération et l'injection du bio-méthane dans le réseau gazier, ne permettent pas d'exploiter totalement le potentiel de biogaz, notamment dans les zones rurales éloignées. Les résultats de notre modèle révèlent que seulement 43% du potentiel total en biogaz issu des déchets agricoles est valorisable par le système énergétique actuel. L'électricité et la chaleur qui sont des énergies difficilement stockables, ce qui présente un autre inconvénient. Dans le cas du bio-méthane, c'est son transport qui pose problème. En revanche, il faut développer la méthanisation notamment dans les Zones en Excédent Structurel (ZES) pour atteindre les objectifs fixés par la directive *nitrate*.

Il faut alors penser à un autre type de procédé décentralisé et capable de valoriser le biogaz. Le reformage sec du méthane par voie plasma-catalyse présente les caractéristiques requises à condition d'orienter le procédé vers la formation de carburants liquides, facilement transportables, stockables et pouvant être une matière première pour l'industrie chimique. Ce procédé pourrait également être couplé avec la cogénération ou la voie bio-méthane pour avoir la possibilité d'alterner la production en dehors des pics de consommation d'électricité ou de bio-méthane.

La première étape de l'étude expérimentale du procédé plasma-catalyse pour le RSM consistait à mettre en place un système de caractérisation électrique du plasma (méthode de Lissajous) et un deuxième système de caractérisation de la composition des écoulements réactifs résultant de la transformation du biogaz (par méthodes chromatographiques) afin d'établir le bilan d'énergie et le bilan de matière. Ces deux systèmes nous ont permis d'étudier l'efficacité énergétique du procédé (RSM) et sa sélectivité. Le réacteur que nous avons utilisé dans cette partie de ce travail de thèse est un réacteur plasma froid de Décharge à Barrière Diélectrique de configuration Surfactive (SDBD) double-face, conçu au LSPM.

En parallèle, nous avons développé un modèle numérique global 0D pour étudier la cinétique du RSM à l'aide du logiciel Ansys Chemkin. Le schéma cinétique mis en place fait intervenir 62 espèces, reliées par 559 réactions : 117 réactions d'impact électronique, 322 réactions radicalaires et 120 réactions impliquant des ions. Les constantes des vitesses des réactions électroniques sont exprimées en fonction de la température électronique alors que les constantes des autres réactions sont exprimées en fonction de la température du gaz.

Afin de décrire l'aspect filamentaire de notre décharge SDBD, nous avons considéré que l'alimentation électrique alternative de notre décharge est assimilable à une alimentation impulsionnelle où chaque pulse correspond à une micro-décharge d'une durée de 30 ns. En supposant que le changement de la composition du mélange réactif lié à la conversion de CH_4 et de CO_2 affecte peu la cinétique du RSM, nous avons extrapolé les résultats obtenus par une micro-décharge suivie de la phase post-décharge à l'ensemble des micro-décharges traversées par le gaz pendant son séjour dans le réacteur.

Les résultats du modèle montrent qu'un Coefficient d'Absorption d'énergie (C.A) égal à 30% permet d'avoir des taux de conversion en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Cet accord a été vérifié en variant plusieurs paramètres tels que : la puissance, le pourcentage en argon ainsi que le rapport CH_4/CO_2 . En revanche, l'évolution des sélectivités en produits

gazeux en fonction des différents paramètres étudiés concordent moins avec les résultats expérimentaux. Globalement, nous obtenons des valeurs des sélectivités du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux et la même allure d'évolution particulièrement en fonction du rapport CH_4/CO_2 . Cette confrontation des résultats du modèle aux résultats expérimentaux nous a permis de valider ce modèle même s'il présente quelques imperfections. Par la suite, nous avons exploité ce modèle cinétique afin d'élucider l'impact des différents paramètres macroscopiques, étudiés expérimentalement dans le cadre de ma thèse, à savoir : la puissance, le pourcentage en argon et le rapport CH_4/CO_2 sur les mécanismes réactionnels de transformation de CH_4 et de CO_2 et de formation des différents produits stables tels que : CO , H_2 , C_2H_6 , CH_2O et de CH_3OH .

La partie expérimentale de ce travail de thèse a montré que le plasma froid atmosphérique dispose d'un réel potentiel de transformation de biogaz en composés liquides organiques dans un seul réacteur. Néanmoins, le coût énergétique, relativement élevé, ainsi que le rendement en produits liquides, relativement faible, sont les principaux obstacles de l'exploitation de ce procédé à l'échelle industrielle. Une étude paramétrique, non exhaustive, a été réalisée dans le but de comprendre le rôle de chaque paramètre afin d'améliorer le coût énergétique ainsi que la sélectivité en produits liquides et particulièrement le méthanol.

Les expériences réalisées dans le réacteur SDBD ont démontré que CO , H_2 , C_2H_6 et C_2H_4 sont les principaux produits gazeux et que le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol et l'acétaldéhyde sont les principaux produits liquides. La quantité de liquide produite dépend des conditions opératoires et représente entre 2% et 8% en poids de la masse totale de biogaz transformé. L'efficacité énergétique de la géométrie SDBD, utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse, dépend également des paramètres opératoires et varie entre 2% et 9%. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur des valeurs des DBDs cylindriques souvent rapportées dans la littérature.

Les résultats obtenus montrent qu'injecter davantage d'énergie dans le plasma permet d'améliorer le taux de conversion de CH_4 et de CO_2 . Ceci cause un changement plus conséquent de la composition du gaz en augmentant les fractions molaires de H_2 et de CO au détriment des fractions molaires de CH_4 et de CO_2 . Ceci explique l'augmentation de la tension de claquage en fonction de la puissance injectée à un débit constant. L'augmentation de la tension de claquage permettra de renforcer le champ réduit et d'augmenter le nombre d'électrons énergétiques et l'énergie moyenne des électrons. Ce raisonnement est en accord avec les

résultats du modèle cinétique. En effet, les résultats du modèle montrent qu'une augmentation de la puissance engendre une augmentation de la fraction molaire et la température électronique. La fraction molaire des électrons passe de $3,40E-6$ à $6,11E-6$, soit une augmentation de 80%, lorsque la puissance passe de 44 à 91 W. La température électronique maximale, quant à elle, passe de 2,42 à 2,51 eV.

Cette augmentation de la température électronique change la cinétique de la conversion du biogaz en favorisant des dissociations électroniques relativement énergivores, ce qui explique l'augmentation des taux de conversion et la diminution de l'efficacité énergétique du procédé en fonction de la SEI. Notre modèle nous a permis de déterminer la contribution des différentes voies notamment les collisions électroniques de dissociation et d'ionisation et les réactions entre lourdes à la conversion du biogaz. Les deux tableaux suivants présentent ces dernières voies et leurs contributions à la conversion de CH_4 et de CO_2 respectivement à une puissance égale à 69 W, un débit équimolaire de CH_4 , CO_2 et Ar égal à 120mL/min.

Processus de consommation	Contribution (%)	Processus de régénération	Contribution (%)
$E+CH_4 \Rightarrow CH_3+H+E$	52,0	$CH_3+H \Rightarrow CH_4$	100
$E+CH_4 \Rightarrow CH_2+H_2+E$	6,4		
$E+CH_4 \Rightarrow CH+H+H_2+E$	6,8		
$E+CH_4 \Rightarrow CH_4^++2E$	6,4		
$CH_4+OH \Rightarrow CH_3+H_2O$	1,1		
$CH_4+CH \Rightarrow C_2H_4+H$	1,9		
$CH_4^++CH_4 \Rightarrow CH_5^++CH_3$	9,3		
$CH_3^++CH_4 \Rightarrow C_2H_5^++H_2$	7,4		
$O^-+CH_4 \Rightarrow OH^-+CH_3$	3,1		
$CO_2^++CH_4 \Rightarrow CH_4^++CO_2$	1,8		
$Ar^++CH_4 \Rightarrow CH_3^++Ar+H$	0,9		

Processus de consommation	Contribution (%)	Processus de régénération	Contribution (%)
$E+CO_2 \Rightarrow E+CO+O$	45,6	$CO_2^++CH_4 \Rightarrow CH_4^++CO_2$	97,6
$E+CO_2 \Rightarrow O^-+CO$	8,5	$O+CHO \Rightarrow H+CO_2$	1,9
$E+CO_2 \Rightarrow 2E+CO_2^+$	5,8	$O+CH_3CO \Rightarrow CO_2+CH_3$	0,5
$Ar^++CO_2 \Rightarrow CO_2^++Ar$	2,7		
$CO_2+C \Rightarrow CO+CO$	0,7		
$CH_2+CO_2 \Rightarrow CH_2O+CO$	36,5		

L'argon pourrait jouer un rôle important dans le contrôle de la distribution des produits liquides. En effet, les résultats de nos expériences ont montré que l'introduction de l'Ar dans la SDBD

réduit la tension de claquage, augmente la densité et la température électronique ce qui est en accord avec les résultats du modèle cinétique. Cela conduit à pousser la dégradation de CH₄ et de CO₂ pour améliorer la sélectivité en CO, H₂ et en noir de carbone, en particulier lorsque le pourcentage en Ar est supérieur à 33%. Par ailleurs, l'utilisation de l'argon diminue les taux de conversion effective des deux réactifs et la sélectivité en carburants (C₂H₆, C₂H₄ et produits liquides). Nous avons observé que la sélectivité totale en produits liquides atteignait un maximum à un pourcentage en Ar égal à 33%, et diminuait drastiquement pour un pourcentage d'Ar plus élevé. Ces résultats démontrent que le contrôle du pourcentage en Ar dans le flux réactif permettra le contrôle de l'énergie et la densité électronique ainsi que de la tension de claquage afin de les adapter à la transformation chimique requise.

L'effet de la vapeur d'eau (H₂O_v) a également été étudié et présenté. Des taux de conversion de 44% à 39 kJ/L pour le CH₄ et de 22% pour le CO₂ ont été atteints. Nous observons que l'ajout de la vapeur d'eau, précurseur d'espèces actives telles que : OH, O et O⁻, apporte une nette amélioration des taux de conversion. Le rôle clef de ces dernières espèces a été confirmé par le modèle notamment dans la formation du méthanol. L'ajout de H₂O_v a permis d'obtenir un coût énergétique égal à 26 eV/molécule transformée à une SEI égale à 14 kJ/L. Ce coût énergétique correspond à une efficacité énergétique égale à 8,8% ce qui est tout à fait encourageant vis-à-vis des valeurs rapportées dans la littérature. La vapeur d'eau a permis également d'augmenter la sélectivité en méthanol en fournissant les radicaux OH essentiels à sa production.

Le rapport CH₄/CO₂ est un paramètre très important qui pourrait permettre le contrôle du rapport H₂/CO mais également la distribution des produits liquides. Les résultats du modèle ont montré que le CO₂ contribue à la conversion de CH₄ à travers la réaction qui fait intervenir l'ion CO₂⁺ et CH₄. Tandis que le CH₄ contribue à la conversion de CO₂ à travers la réaction qui fait intervenir CH₂ et CO₂. Par ailleurs, les résultats expérimentaux obtenus montrent que pour augmenter la sélectivité en méthanol, les pourcentages de CO₂ et H₂O dans le flux réactif doivent être relativement élevés et il est nécessaire d'opérer à une SEI relativement faible.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons introduit dans la SDBD plusieurs catalyseurs solides afin d'examiner la possibilité de les activer avec un plasma froid à basse température pour le RSM. Ces catalyseurs ont été élaborés par différents procédés notamment le procédé Fluidized Spray Plasma (FSP). Ce dernier procédé (FSP) tire avantage de la simplicité de la technique spray et de la grande réactivité du milieu plasma à basse pression. Nous avons utilisé ce procédé pour élaborer plusieurs catalyseurs tels que : X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂ et

Ag/TiO₂/SiO₂. Ces catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques et ont été par la suite utilisés dans le RSM.

Les différentes techniques de caractérisations employées ont permis de démontrer que nous avons réussi à déposer de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc sur la surface des billes d'alumine par la méthode FSP. L'analyse ICP a montré que la composition de dépôt est similaire à celle de la solution précurseur. Ceci montre qu'en utilisant la méthode FSP, on peut contrôler la composition de dépôt en jouant sur la composition de la solution précurseur. Les images MEB ont démontré que l'utilisation de l'oxyde de zinc comme promoteur a permis d'améliorer la dispersion des particules déposées sur la surface d'alumine et de réduire la taille ainsi que le nombre d'agglomérats. La taille moyenne des particules déposées est de l'ordre de 50 nm.

Par ailleurs, l'analyse élémentaire par EDX a confirmé les dépôts TiO₂ et de l'Ag/TiO₂/SiO₂. Les images MEB ont montré que les grains de TiO₂ et de l'Ag sont dispersés d'une manière aléatoire et qu'ils ont une taille qui varie entre 20 et 40 nm. L'analyse Raman, quant à lui, a confirmé le dépôt de l'Ag et de TiO₂ et a permis de déterminer la phase cristalline de TiO₂ déposé, à savoir : phase anatase. Concernant le Ni-Co/Al₂O₃ élaboré par imprégnation, les résultats des caractérisations laissent affirmer le dépôt du nickel et de cobalt, même à l'intérieur des pores du support.

Le couplage plasma-catalyse n'a pas permis d'améliorer les taux de conversion de CH₄ et de CO₂. De plus, le couplage catalyse hétérogène (Ni-Co/Al₂O₃) avec le H₂O_v a permis d'améliorer le taux de conversion de CH₄ de 7% et celui de CO₂ de 3% à une SEI égale à 31 kJ/L, alors qu'en absence de catalyseur hétérogène, le taux de conversion de CH₄ augmente de 15% et celui de CO₂ de 5% à une SEI égale à 22 kJ/L. En d'autres termes, la catalyse hétérogène limite l'effet de H₂O_v probablement en l'adsorbant ou les radicaux qui proviennent de sa dissociation sur sa surface.

Les sélectivités en CO, H₂, C₂H₆ et en C₂H₄ diminuent en fonction de la SEI quelle que soit la nature du catalyseur utilisé, probablement en faveur de la formation du noir de carbone dans la SDBD. Bien que les points représentatifs des sélectivités en H₂ et en C₂H₄ sont peu dispersés en fonction des différents catalyseurs utilisés, laissant penser que la nature du catalyseur n'a pas d'effet sur la sélectivité de ces deux produits, nous avons constaté que les points représentatifs des sélectivités en CO et en C₂H₆ sont relativement plus dispersés en fonction des

différents catalyseurs utilisés. La meilleure sélectivité en C_2H_6 a été obtenue sans catalyseur, ou avec Al_2O_3 , $Ag/TiO_2/SiO_2$ ou $Ni-Co/Al_2O_3$ comme catalyseur à basse SEI.

La distribution des produits liquides, quant à elle, dépend fortement du type de catalyseur utilisé, particulièrement la sélectivité en méthanol. En effet, les différentes configurations testées peuvent être classées, en termes de leurs sélectivités en méthanol, en ordre décroissant, comme suivant :

$Pt/Al_2O_3 > CuO/Al_2O_3 > 60\%Cu-40\%ZnO/Al_2O_3 > 30\%Cu-70\%ZnO/Al_2O_3 > Ag/TiO_2/SiO_2$
avec $H_2Ov > NaCl$ avec $H_2Ov > Ru/Al_2O_3 > Si$ avec $H_2Ov > Al_2O_3 > Ni-Co/Al_2O_3 > O_5Y_2Zr$
avec $H_2Ov > Ni-Co/Al_2O_3$ avec $H_2Ov > Ag/TiO_2/SiO_2 > sans\ catalyseur > sans\ catalyseur\ avec$
 $H_2Ov > O_5Y_2Zr > NaCl > Si$.

En revanche, cette sélectivité diminue en fonction de la SEI quelle que soit le catalyseur utilisé.

La meilleure sélectivité en éthanol a été obtenue à basse SEI en utilisant l' $Ag/TiO_2/SiO_2$ et le Ru/Al_2O_3 comme catalyseur. Elle était de l'ordre de 20%. Par ailleurs, les acides carboxyliques sont formés dans notre SDBD uniquement à une SEI élevée ou en présence de H_2Ov .

Plus d'investigations doivent être, en revanche, encore menées, notamment pour améliorer les sélectivités en produits liquides et réduire le coût énergétique de la conversion.

Comme perspective pour la partie géomatique, il serait intéressant d'étudier l'implantation du procédé plasma-catalyse à petite échelle (échelle de la commune ou de canton par exemple). Dans ce cas, il faudrait choisir la zone à étudier en se basant sur le modèle géomatique actuel et par la suite réaliser une étude d'optimisation de collecte de déchets agricoles pour bien choisir l'endroit de l'implantation de l'unité de méthanisation. Une étude de l'acceptabilité sociale de la technologie Plasma (un exemple d'une nouvelle technologie) serait également intéressante.

Dans la partie expérimentale, il serait intéressant d'adapter le système d'analyse chromatographique pour suivre la formation des produits suivant : C_2H_2 , C_3H_6 , CH_2O et CH_2CO pour mieux décrire le RSM. Réaliser un diagnostic poussé de la SDBD par spectroscopie d'émission optique pourrait permettre de fournir plus de données pour améliorer le modèle cinétique. Ce modèle dont les résultats doivent être exploités et analysés en profondeur pour des éventuelles améliorations. Nous recommandons alors de :

- ✓ Ajouter au schéma cinétique des réactions pour transformer C_2H_6 en CO et en H_2 ou en espèces intermédiaires.

- ✓ Ajouter au schéma cinétique des réactions pour assurer la neutralité par recombinaison entre ions pour consommer les anions O^- et OH^- .

Il serait également intéressant de tester d'autres types de réacteurs plasma pour le RSM couplés ou pas avec d'autres catalyseurs élaborés par FSP et d'autres procédés. L'effet de la forme, le diamètre et la nature du support de catalyseurs sont également des paramètres qui méritent une étude approfondie.

Annexes

Annexe I. 1 : La production d'énergie primaire de biogaz dans les pays de l'union européenne à la fin de 2013 (EurObservER, 2014).

Tableau n° 1

Production d'énergie primaire de biogaz de l'Union européenne en 2012 et en 2013* (en ktep)

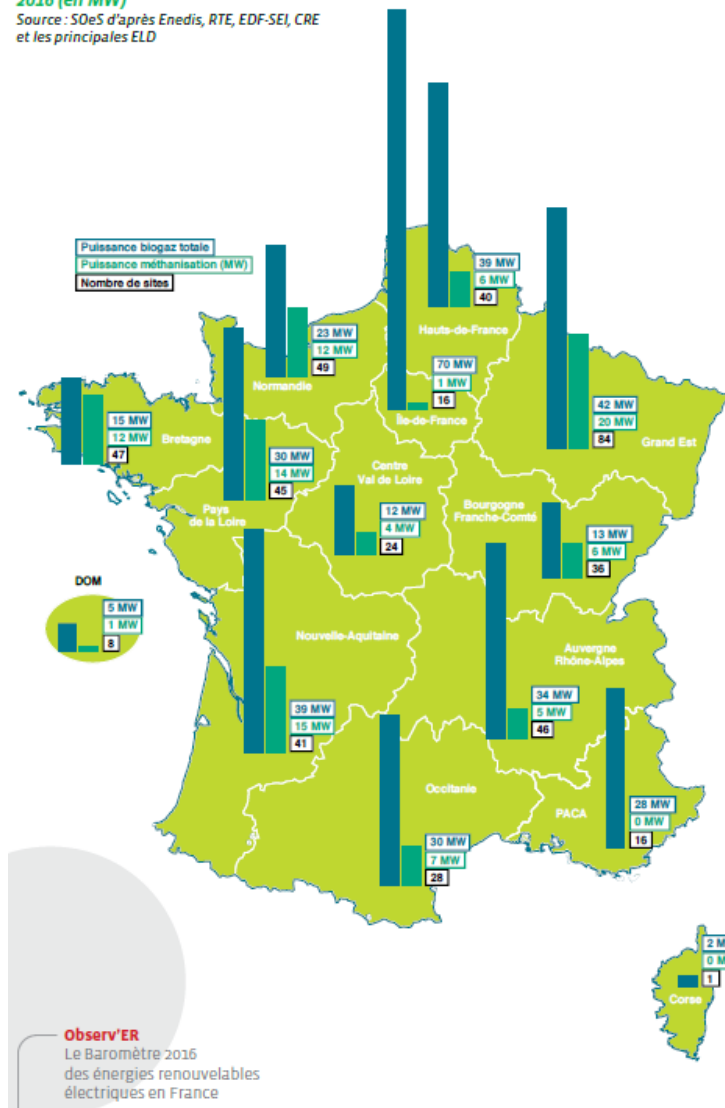
Pays	2012				2013*			
	Décharges	Station d'épuration ⁽¹⁾	Autres biogaz ⁽²⁾	Total	Décharges	Station d'épuration ⁽¹⁾	Autres biogaz ⁽²⁾	Total
Allemagne	123,7	372,1	5920,4	6 416,2	108,8	392,8	6 215,3	6 716,8
Royaume-Uni**	1 533,9	269,7	0,0	1 803,6	1 538,2	286,2	0	1 824,4
Italie	370,6	42,0	766,1	1 178,8	410,8	48,5	1 356,1	1 815,4
Rép. tchèque	31,7	39,4	303,8	374,9	28,9	39,6	502,5	571,1
France**	279,1	79,6	53,3	412,0	280,0	80,0	105,0	465,0
Pays-Bas	29,9	53,1	214,5	297,5	24,6	57,8	220,3	302,8
Espagne**	140,8	33,8	116,2	290,8	124,0	29,8	102,4	256,1
Pologne	53,7	79,3	60,8	193,8	61,8	91,2	98,2	251,2
Autriche	3,8	18,2	184,3	206,4	3,7	18,4	174,6	196,8
Belgique**	32,4	17,2	108,0	157,7	29,2	15,5	97,2	141,9
Suède**	12,6	73,6	40,6	126,8	13,6	79,3	43,7	136,6
Danemark**	5,6	21,2	77,9	104,7	5,3	20,3	74,4	100,0
Grèce	69,4	15,8	3,4	88,6	67,5	16,1	4,8	88,4
Hongrie	14,3	18,7	46,8	79,8	14,3	20,1	47,8	82,2
Slovaquie	3,1	13,8	45,1	62,0	3,4	14,8	48,5	66,6
Portugal	54,0	1,7	0,7	56,4	61,8	2,7	0,8	65,3
Finlande	31,6	13,9	12,4	57,9	31,7	14,6	13,2	59,5
Irlande**	43,0	7,5	5,4	55,9	43,1	7,5	5,4	56,0
Lettonie**	18,4	5,7	27,8	51,9	18,4	5,7	27,9	52,0
Slovénie	6,9	3,1	28,2	38,1	7,1	2,8	24,8	34,7
Roumanie**	1,4	0,1	25,9	27,3	1,5	0,1	28,4	30,0
Croatie	2,0	3,1	11,4	16,6	2,1	3,2	12,8	18,0
Lituanie	6,1	3,1	2,3	11,6	7,1	3,6	4,8	15,5
Luxembourg	0,1	1,3	12,0	13,4	0,1	1,3	11,4	12,8
Chypre	0,0	0,0	11,4	11,4	0,0	0,0	12,0	12,0
Estonie**	2,2	0,7	0,0	2,9	5,4	1,8	0,0	7,2
Bulgarie	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Malte	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Union européenne	2 870,3	1 187,8	8 079,0	12 137,1	2 892,3	1 253,6	9 232,7	13 378,7

(1) Urbaine et industrielle. (2) Unité décentralisée de biogaz agricole, unité de méthanisation des déchets municipaux solides, unité centralisée de codigestion et multiproduit. * Premières estimations. ** Lorsque l'information n'était pas encore disponible, la répartition entre les différents types de biogaz a été estimée par EurObserv'ER pour l'année 2013 en fonction de celle de l'année 2012. Source : EurObserv'ER 2014.

Annexe I. 2 : la distribution de production de l'électricité à partir du biogaz en France - septembre 2016 (MW)

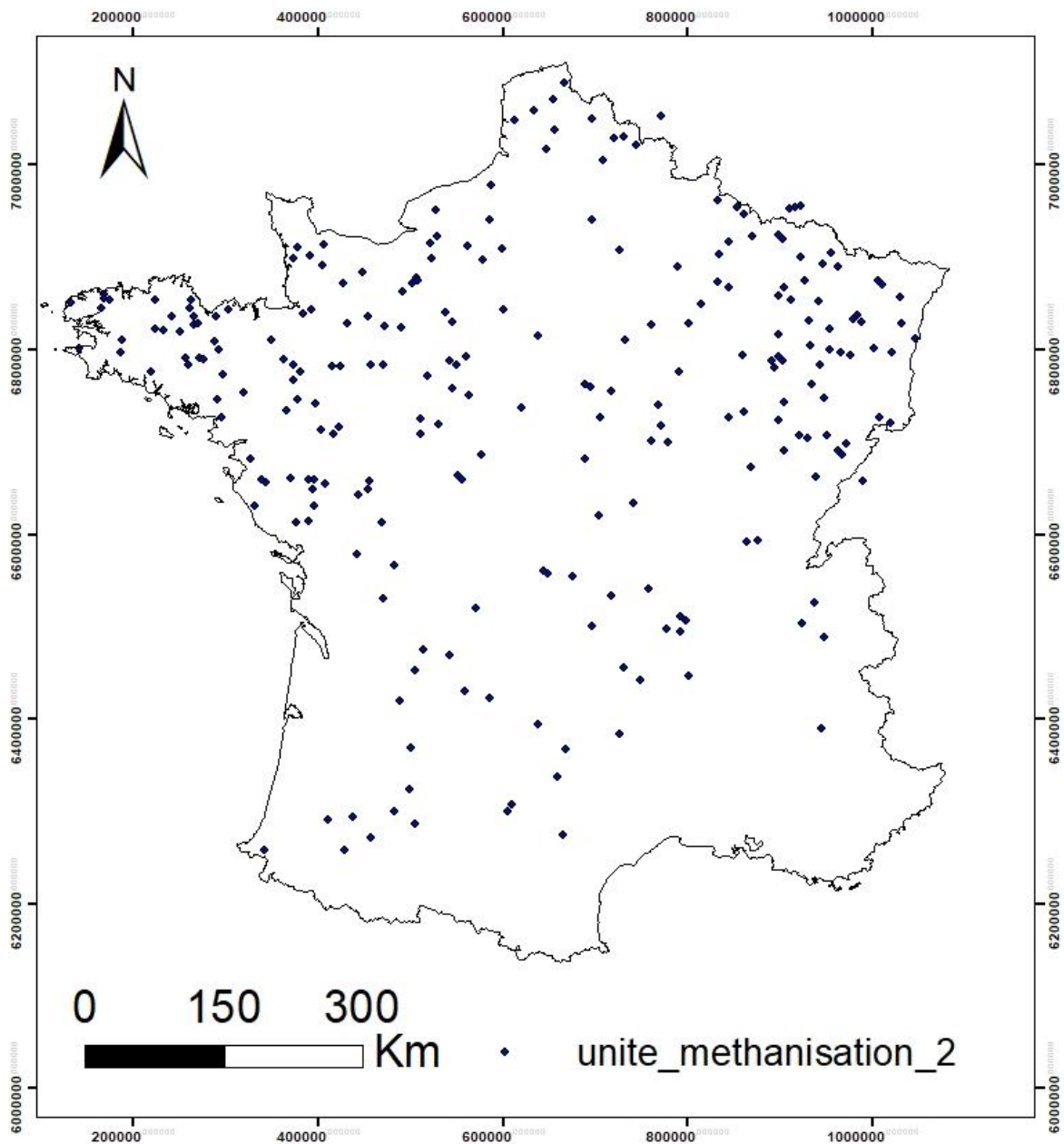
Cartographie des puissances biogaz électriques installées en France à fin septembre 2016 (en MW)

Source : SOeS d'après Enedis, RTE, EDF-SEI, CRE et les principales ELD

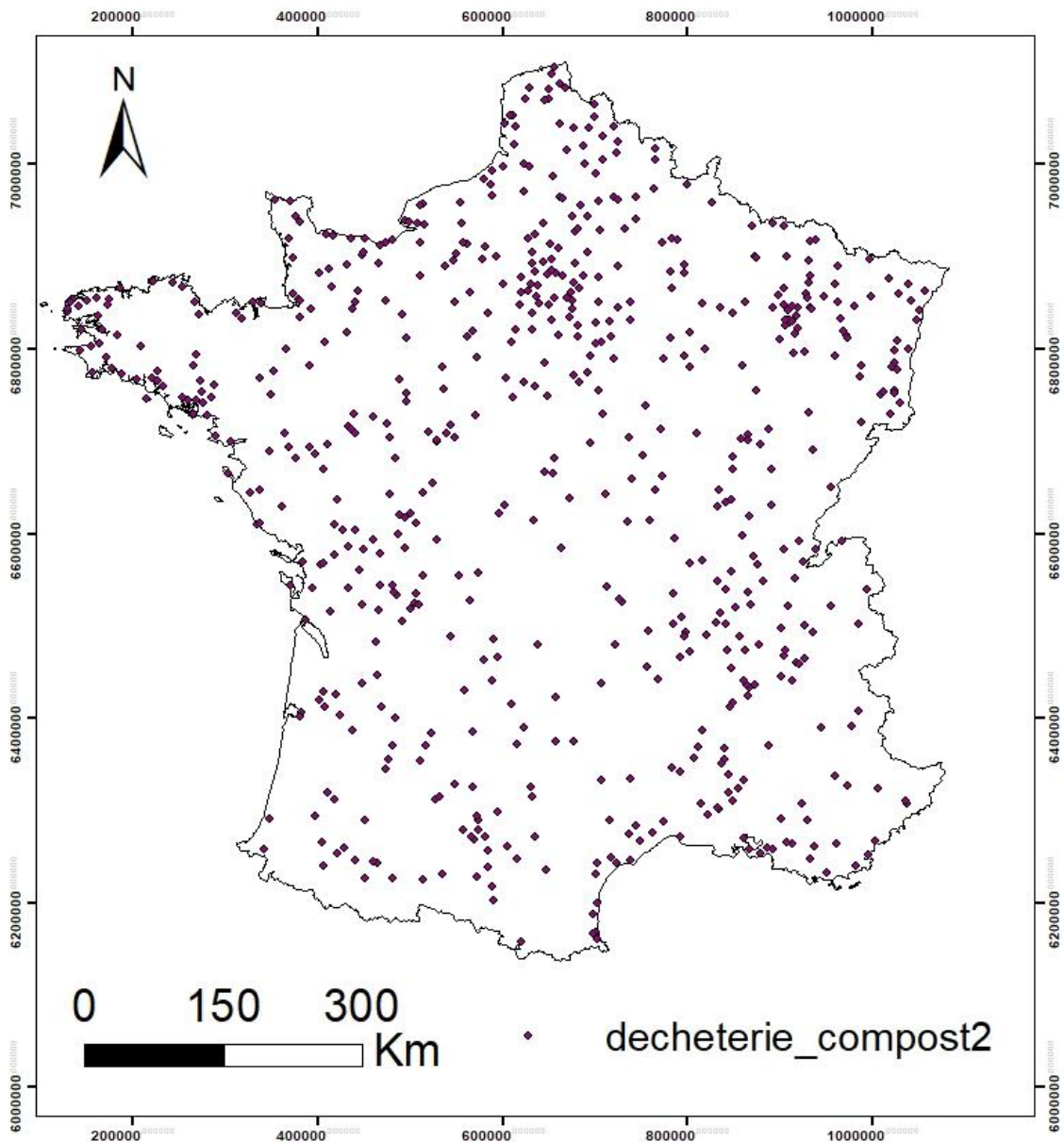


Carte de la distribution de production de l'électricité à partir du biogaz en France -septembre 2016 (MW) (EurObserv'ER, 2016)

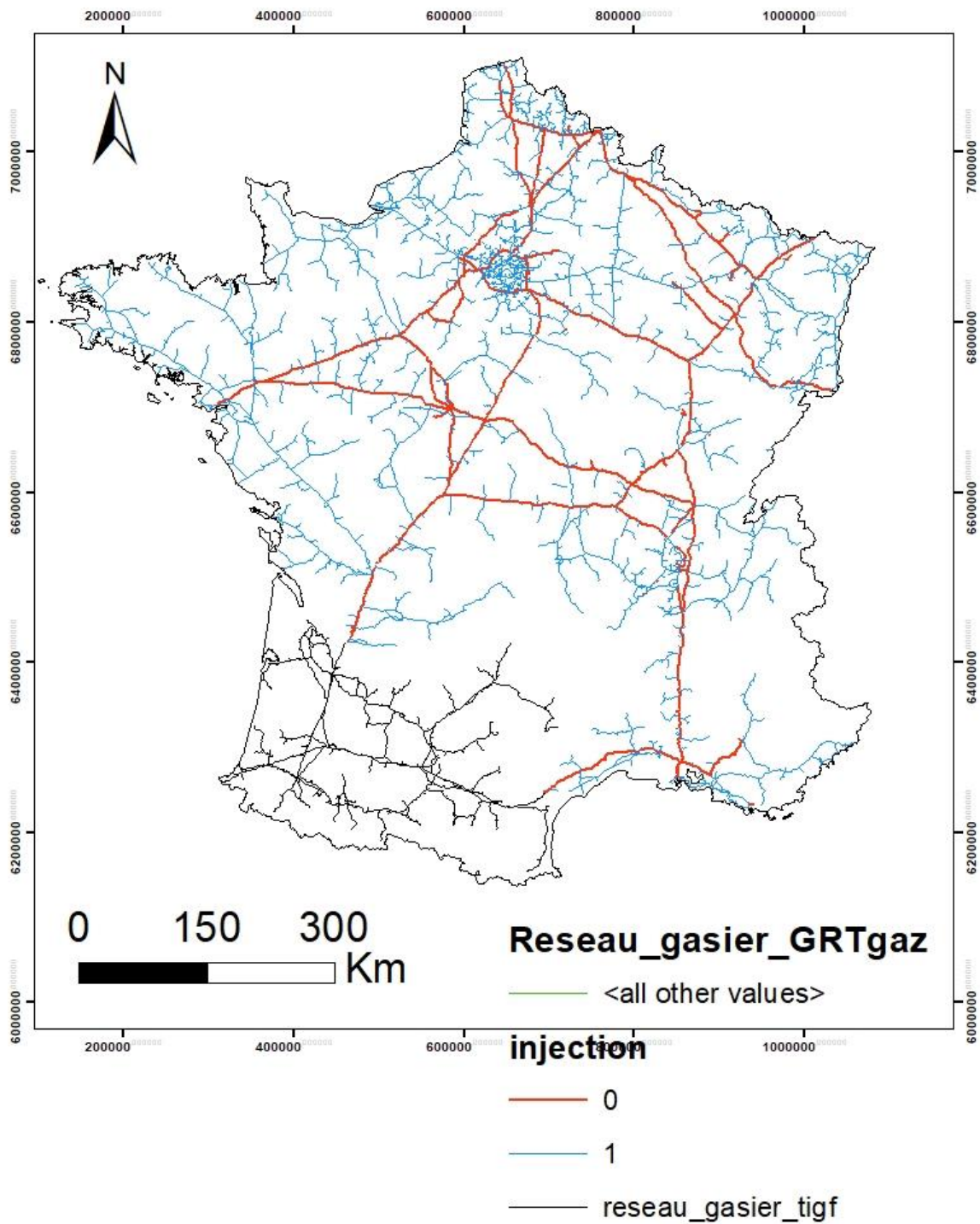
Annexe I. 3 : Les cartographies des jeux de données utilisés dans cette étude



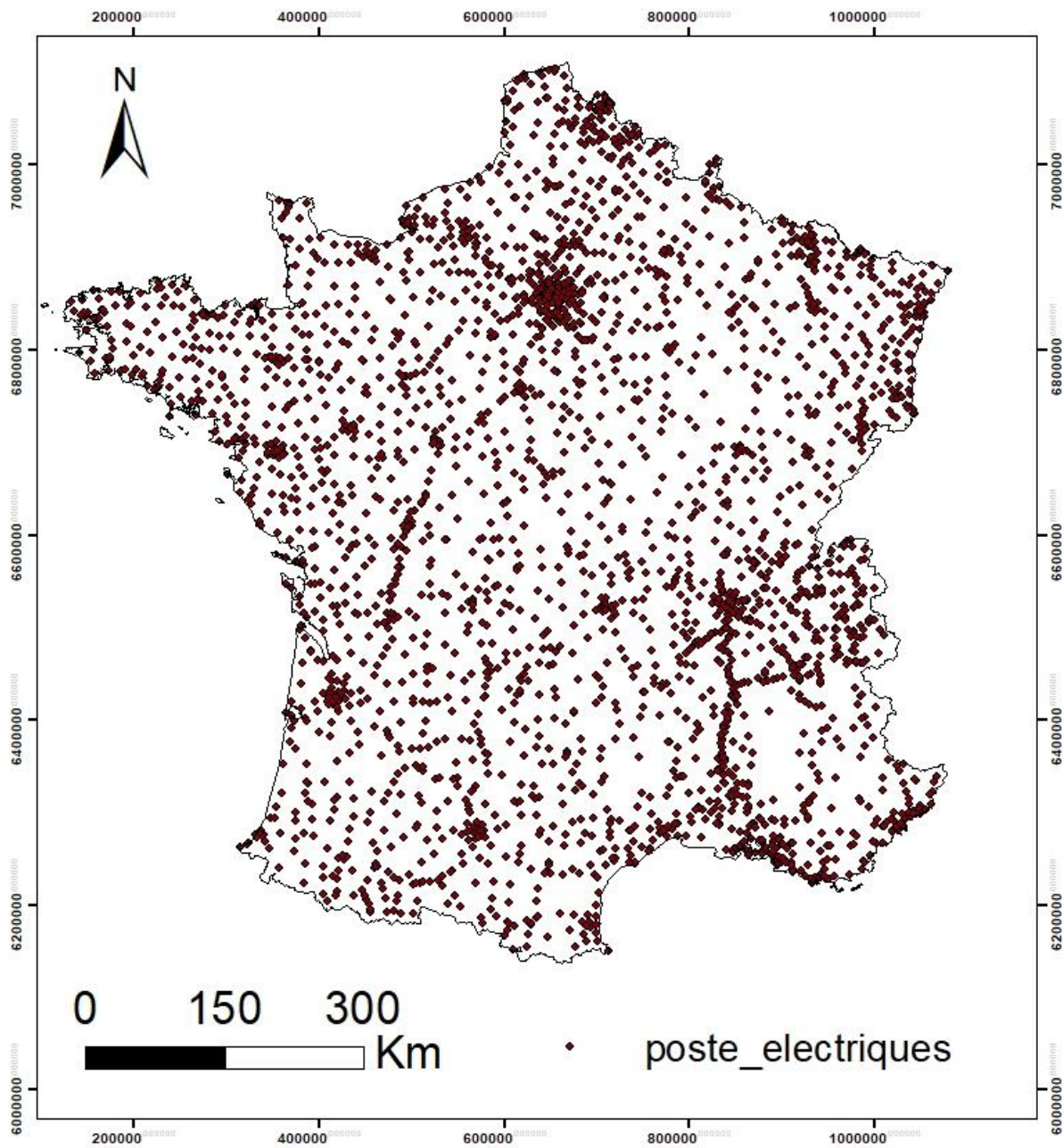
Carte de la distribution des unités de méthanisation en France



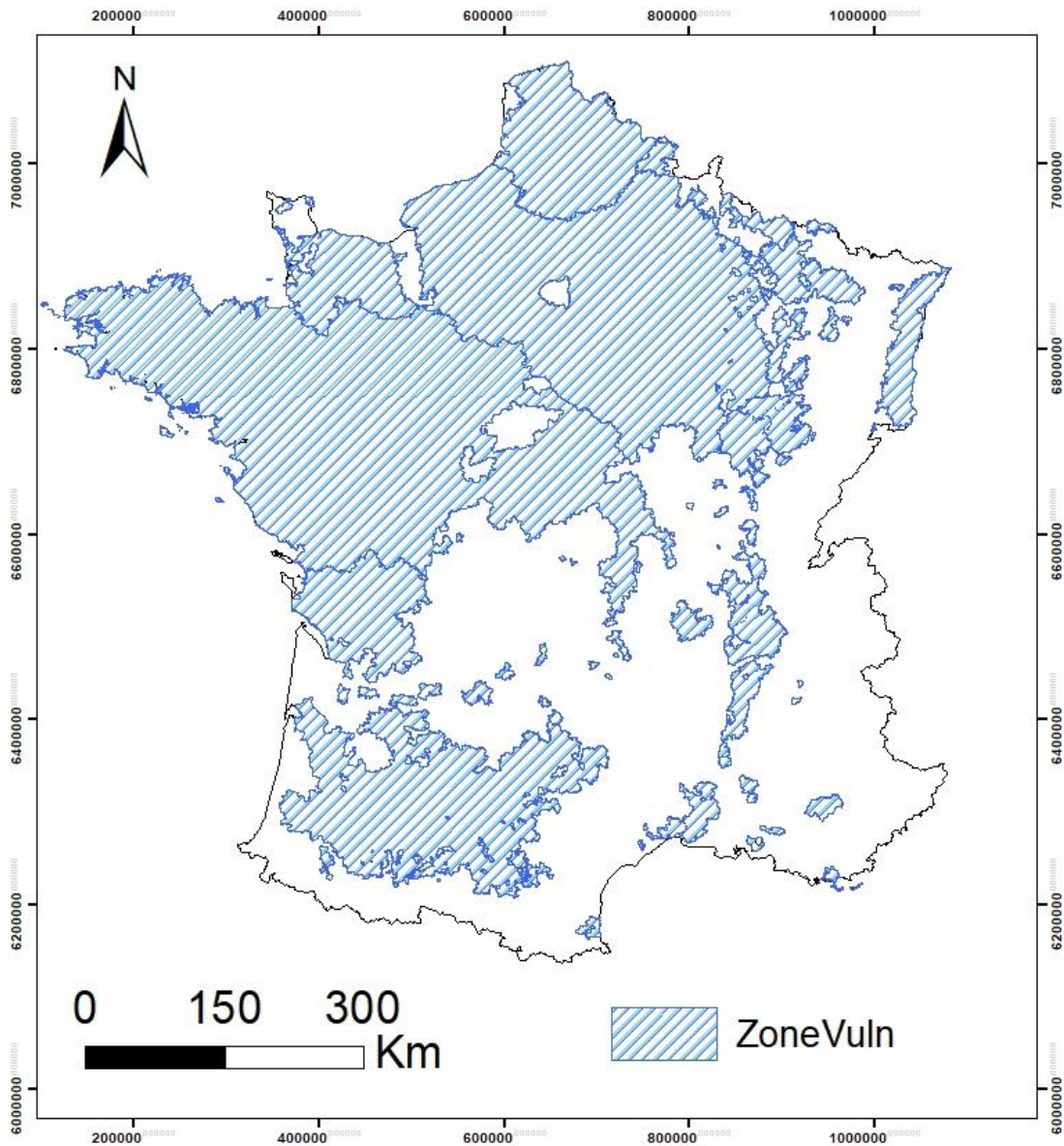
Carte de la distribution des unités de compostage en France



Carte de du réseau gazier en France, en bleu et en rouge géré par GRTgaz, en noir géré par TIGF



Carte de la distribution des postes électriques en France, gérées par RTE



Carte de la distribution des Zones en Excédent Structurel (ZES) en France

Annexe II. 1 : Décharge couronne

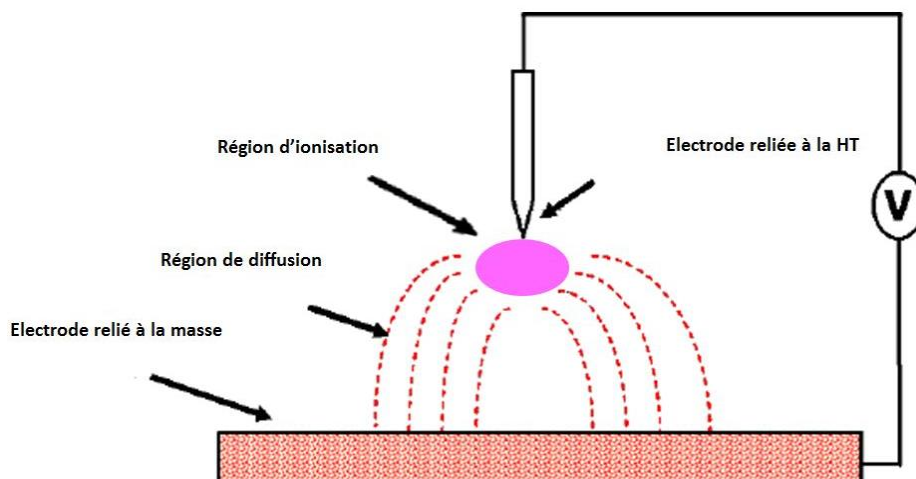


Schéma d'une décharge type Couronne. Figure adaptée à partir de l'article (Saleck et al., 2007)

Annexe II. 2 : Plasma lumineuse à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Glow Discharge APGD)

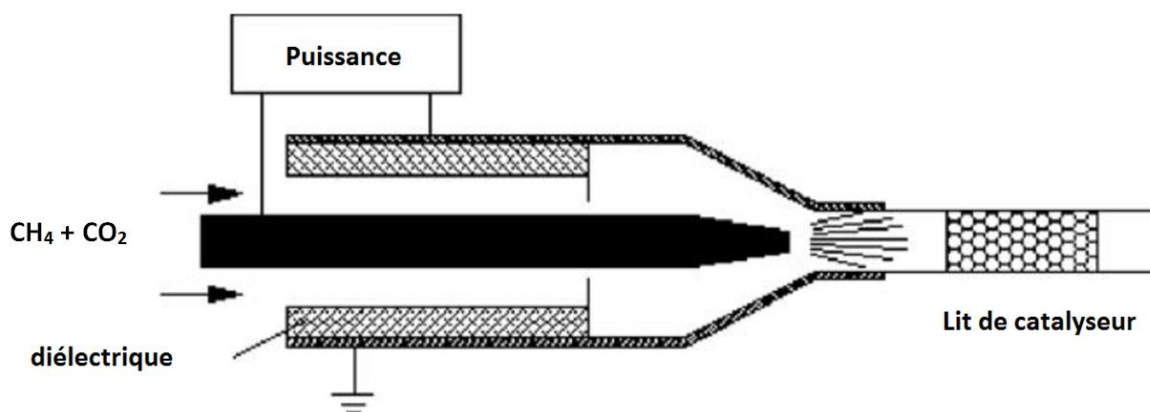


Schéma d'un réacteur APGD. Figure adaptée à partir de l'article de Shang et al (Shang et al., 2009)

Annexe II. 3 : Arc glissement (GA)

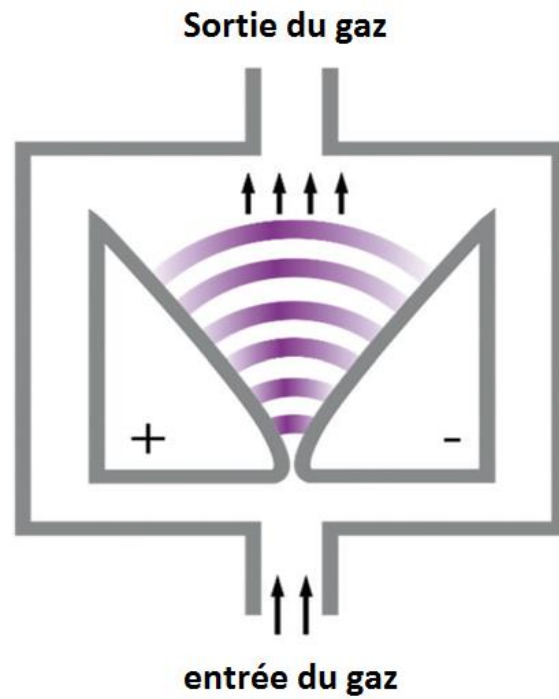


Schéma d'une décharge d'arc glissant (Glidarc). Figure adaptée à partir de l'article (Snoeckx and Bogaerts, 2017)

Annexe III. 1 : Schéma cinétique

Tableau 5: La liste des espèces

Molécules	Espèces chargées	Radicaux libres
CH ₄ , CO ₂ , Ar C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₂ , H ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ O ₂ , CH ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, CH ₂ CO	CH ₅ ⁺ , CH ₄ ⁺ , CH ₃ ⁺ , CH ₂ ⁺ , CH ⁺ , H ⁺ , C ₂ H ₆ ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ , C ₂ H ₂ ⁺ , CO ₂ ⁺ , O ₂ ⁺ , H ₂ O ⁺ , H ₃ O ⁺ , OH ⁺ , Ar ⁺ , ArH ⁺ , O ⁻ , OH ⁻ , H ⁻ , e	CH ₃ , CH ₂ , CH, C ₂ H ₅ , C ₂ H ₃ , C ₂ H, C ₃ H ₇ , OH, CHO, HO ₂ , CH ₂ OH, CH ₃ O, C ₂ H ₅ O ₂ , CH ₂ CHO, CH ₃ O ₂ , CH ₄ O ₂ , HCCO, CH ₃ CO H, C, O

$$k = A T^b \text{Exp}(-E/RT)$$

Tableau: La liste des réactions et des coefficients cinétiques

n°	Réaction	A (cm ³ /mol .s.K ^b)	b	Ea (cal/mol)	Référence
1	E+CH4=>CH3+H+E	2,72E+16	0	404626,5	(Janev and Reiter, 2002)
2	E+CH4=>CH2+H2+E	4,94E+15	0	425590,9	(Janev and Reiter, 2002)
3	E+CH4=>CH+H+H2+E	2,06E+15	0	526477,5	(Janev and Reiter, 2002)
4	E+CH4=>C+H2+H2+E	5,94E+14	0	571939,8	(Janev and Reiter, 2002)
5	E+CH3=>CH2+H+E	2,45E+16	0	429027,0	(Janev and Reiter, 2002)
6	E+CH3=>CH+H2+E	4,01E+15	0	446005,9	(Janev and Reiter, 2002)
7	E+CH3=>C+H2+H+E	6,36E+14	0	601346,8	(Janev and Reiter, 2002)
8	E+CH2=>CH+H+E	2,40E+16	0	394000,1	(Janev and Reiter, 2002)
9	E+CH2=>C+H2+E	2,18E+15	0	383186,9	(Janev and Reiter, 2002)
10	E+CH2=>C+2H+E	3,76E+14	0	571939,8	(Janev and Reiter, 2002)
11	E+CH=>C+H+E	2,43E+16	0	338327,1	(Janev and Reiter, 2002)
12	E+CH4=>CH4+ +2E	3,92E+16	0	538240,0	(Morgan, 2017)
13	E+CH4=>CH3+ +H+2E	2,67E+16	0	513957,42	(Janev and Reiter, 2002)
14	E+CH4=> CH2+ +H2+2E	6,30E+15	0	614253,2	(Janev and Reiter, 2002)
15	E+CH4=> CH+ +H2+H+2E	5,82E+19	-0,707	1180065,3	(Janev and Reiter, 2002)
16	E+CH4=>CH3+H+ +2E	7,28E+16	0	740699,9	(Janev and Reiter, 2002)
17	E+CH3=>CH3+ +2E	3,22E+16	0	433332,9	(Janev and Reiter, 2002)
18	E+CH3=>CH2+ +H+2E	2,00E+16	0	518960,7	(Janev and Reiter, 2002)
19	E+CH3=>CH+ +H2+2E	3,65E+15	0	577051,4	(Janev and Reiter, 2002)
20	E+CH3=>CH2+H+ +2E	2,18E+15	0	692785,2	(Janev and Reiter, 2002)
21	E+CH2=>CH2+ +2E	3,15E+16	0	437711,4	(Janev and Reiter, 2002)
22	E+CH2=>CH+ +H+2E	1,44E+16	0	522238,1	(Janev and Reiter, 2002)
23	E+CH2=>CH+H+ +2E	1,48E+15	0	718351,5	(Janev and Reiter, 2002)
24	E+CH=>CH+ +2E	2,98E+16	0	441065,3	(Janev and Reiter, 2002)
25	E+CH=>C+H+ +2E	2,29E+15	0	650927,1	(Janev and Reiter, 2002)
26	E+C2H6=>C2H5+H+E	9,53E+16	-0,06	2,41E+05	(IAEA, 2014)
27	E+C2H6=>C2H4+H2+E	3,36E+19	-0,482	4,07E+05	(IAEA, 2014)
28	E+C2H4=>C2H2+H+H+E	1,76E+17	-0,168	2,52E+05	(IAEA, 2014)
29	E+C3H8=>C2H4+CH4+E	1,43E+17	0	0,00E+00	(IAEA, 2014)
30	E+CH4=>CH2+H+H+E	1,86E+12	0,53	4,90E+05	(IAEA, 2014)
31	E+C2H4=>C2H4+ +E+E	4,46E+16	0,067	3,87E+05	(IAEA, 2014)
32	E+C2H6=>C2H4+ +H2+2E	8,41E+17	-0,135	4,50E+05	(IAEA, 2014)
33	E+C2H2=>C2H2+ +E+E	1,23E+18	-0,21	4,19E+05	(IAEA, 2014)
34	E+C3H8=>C2H5+ +CH3+E+E	2,49E+17	0	0,00E+00	(IAEA, 2014)
35	E + C2H6 => E+E+H+C2H5+	1,33E+16	0	4,31E+05	(IAEA, 2014)
36	E + C2H6 => E+E+H2+H+C2H3+	3,98E+16	0	5,41E+05	(IAEA, 2014)

37	$E + C_2H_6 \Rightarrow E + E + H_2 + H_2 + C_2H_2 +$	1,62E+14	0,346	3,49E+05	(IAEA, 2014)
38	$E + C_2H_6 \Rightarrow 2E + C_2H_6 +$	1,30E+17	0	5,89E+05	(Morgan, 2017)
39	$E + CH_5 + \Rightarrow 2H + CH_3$	1,55E+17	-0,3	0	(Tennyson et al., 2017)
40	$E + CH_5 + \Rightarrow H + H_2 + CH_2$	3,98E+16	-0,3	0	(Tennyson et al., 2017)
41	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_3 + H + E$	3,75E+16	0	236259,6	(Janev and Reiter, 2002)
42	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_3 + H + E$	2,69E+16	0	339243,7	(Janev and Reiter, 2002)
43	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_2 + H_2 + E$	1,32E+16	0	285748,3	(Janev and Reiter, 2002)
44	$E + CH_4 + \Rightarrow CH + H_2 + H + E$	5,12E+15	0	405760,6	(Janev and Reiter, 2002)
45	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_3 + H$	3,44E+17	-0,66	247355,7	(Janev and Reiter, 2002)
46	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_2 + H_2$	1,54E+17	-0,667	238257,8	(Janev and Reiter, 2002)
47	$E + CH_4 + \Rightarrow CH_2 + H + H$	1,56E+18	-0,688	117600,6	(Janev and Reiter, 2002)
48	$E + CH_4 + \Rightarrow CH + H_2 + H$	8,83E+17	-0,687	120859,7	(Janev and Reiter, 2002)
49	$E + CH_4 + \Rightarrow C + 2H_2$	5,71E+16	-0,68	147893,8	(Janev and Reiter, 2002)
50	$E + CH_3 + \Rightarrow CH_2 + H + E$	1,43E+16	0	424784,8	(Janev and Reiter, 2002)
51	$E + CH_3 + \Rightarrow CH_2 + H + E$	2,82E+16	0	437314,6	(Janev and Reiter, 2002)
52	$E + CH_3 + \Rightarrow CH + H_2 + E$	6,44E+15	0	467908,7	(Janev and Reiter, 2002)
53	$E + CH_3 + \Rightarrow CH_2 + H$	5,76E+17	-0,593	158557,6	(Janev and Reiter, 2002)
54	$E + CH_3 + \Rightarrow CH + H_2$	1,96E+17	-0,59	162005,3	(Janev and Reiter, 2002)
55	$E + CH_3 + \Rightarrow CH + H + H$	7,69E+17	-0,639	39685,2	(Janev and Reiter, 2002)
56	$E + CH_3 + \Rightarrow C + H_2 + H$	1,02E+18	-0,628	66093,6	(Janev and Reiter, 2002)
57	$E + CH_2 + \Rightarrow CH + H + E$	7,14E+15	0	467908,7	(Janev and Reiter, 2002)
58	$E + CH_2 + \Rightarrow CH + H + E$	2,95E+16	0	373100,8	(Janev and Reiter, 2002)
59	$E + CH_2 + \Rightarrow C + H + H + E$	1,30E+15	0	532332,8	(Janev and Reiter, 2002)
60	$E + CH_2 + \Rightarrow CH + H$	3,77E+17	-0,602	185997,9	(Janev and Reiter, 2002)
61	$E + CH_2 + \Rightarrow C + H_2$	1,56E+17	-0,596	212742,7	(Janev and Reiter, 2002)
62	$E + CH_2 + \Rightarrow C + H + H$	2,25E+18	-0,64	91516,6	(Janev and Reiter, 2002)
63	$E + CH + \Rightarrow C + H + E$	3,07E+16	0	228361,9	(Janev and Reiter, 2002)
64	$E + CH + \Rightarrow C + H$	1,67E+18	-0,56	220747,7	(Janev and Reiter, 2002)
65	$E + C_2H_6 + \Rightarrow C_2H_5 + H$	3,82E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
66	$E + C_2H_6 + \Rightarrow C_2H_4 + H + H$	9,07E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
67	$E + C_2H_6 + \Rightarrow C_2H_4 + H_2$	1,43E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
68	$E + C_2H_6 + \Rightarrow C_2H_3 + H_2 + H$	4,29E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
69	$E + C_2H_6 + \Rightarrow CH_4 + CH_2$	9,54E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
70	$E + C_2H_6 + \Rightarrow CH_3 + CH_3$	2,15E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
71	$E + C_2H_6 + \Rightarrow CH_3 + CH_2 + H$	1,19E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
72	$E + C_2H_6 + \Rightarrow CH_2 + CH_2 + H_2$	9,54E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
73	$E + C_2H_5 + \Rightarrow C_2H_4 + H$	2,51E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
74	$E + C_2H_5 + \Rightarrow C_2H_3 + H + H$	9,85E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
75	$E + C_2H_5 + \Rightarrow C_2H_3 + H_2$	1,26E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
76	$E + C_2H_5 + \Rightarrow C_2H_2 + H_2 + H$	2,51E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
77	$E + C_2H_5 + \Rightarrow C_2H_2 + 3H$	1,26E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
78	$E + C_2H_5 + \Rightarrow CH_4 + CH$	4,19E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
79	$E + C_2H_5 + \Rightarrow CH_3 + CH_2$	3,14E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)

80	$E+C_2H_4+ \Rightarrow C_2H_3+H$	1,99E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
81	$E+C_2H_4+ \Rightarrow C_2H_2+H+H$	1,19E+19	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
82	$E+C_2H_4+ \Rightarrow C_2H_2+H_2$	1,08E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
83	$E+C_2H_4+ \Rightarrow C_2H+H_2+H$	1,81E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
84	$E+C_2H_4+ \Rightarrow CH_2+CH_2$	7,22E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
85	$E+C_2H_4+ \Rightarrow CH_3+CH$	3,61E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
86	$E+C_2H_4+ \Rightarrow CH_4+C$	1,81E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
87	$E+C_2H_3+ \Rightarrow C_2H_2+H$	4,39E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
88	$E+C_2H_3+ \Rightarrow C_2H+H+H$	8,94E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
89	$E+C_2H_3+ \Rightarrow C_2H+H_2$	9,09E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
90	$E+C_2H_3+ \Rightarrow CH_2+CH$	4,55E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
91	$E+C_2H_3+ \Rightarrow CH_3+C$	9,09E+16	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
92	$E+C_2H_2+ \Rightarrow C_2H+H$	6,13E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
93	$E+C_2H_2+ \Rightarrow CH+CH$	1,59E+18	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
94	$E+C_2H_2+ \Rightarrow CH_2+C$	6,13E+17	-0,656	1,94E+02	(IAEA, 2014)
95	$E+CO_2 \Rightarrow O^- + CO$	6,31E+18	-1,2	2,05E+05	(Morgan, 2017)
96	$E+CO_2 \Rightarrow 2E+ CO_2+$	5,52E+16	0	6,47E+05	(Morgan, 2017)
97	$E+CO_2 \Rightarrow E+CO+O$	6,14E+13	0,317	342107,2	(Itikawa, 2002)
98	$E+O_2 \Rightarrow 2E+ O_2+$	8,96E+19	-1,23	2,04E+05	(Tennyson et al., 2017)
99	$E+O_2 \Rightarrow O^- + O$	4,07E+16	0	6,38E+05	(Tennyson et al., 2017)
100	$E+O_2 \Rightarrow E+2O$	2,08E+15	0	2,27E+05	(Tennyson et al., 2017)
101	$E+CO \Rightarrow O^- + C$	8,61E+21	-1,282	5,77E+04	(Rapp and Englander-Golden, 1965)
102	$E+CO \Rightarrow E+C+O$	1,44E+16	0	5,13E+05	(McConkey et al., 2008)
103	$E+O_2+ \Rightarrow O+O$	1,17E+04	0	0,00E+00	(Kossyi et al., 1992)
104	$E+O_2+ +O_2 \Rightarrow O_2+O_2$	6,02E-03	0	0,00E+00	(Tennyson et al., 2017)
105	$E+CO_2+ \Rightarrow CO+O$	1,63E+17	0	0,00E+00	(Florescumitchell and Mitchell, 2006)
106	$E+CO_2+ \Rightarrow C+O_2$	1,87E+17	0	-2,79E+03	(Tennyson et al., 2017)
107	$E + H_2O \Rightarrow H_2+O^-$	5,30E+18	-1,02	2,71E+05	(Morgan, 2017)
108	$E + H_2O \Rightarrow H^-+OH$	6,26E+20	-1,309	2,21E+05	(Morgan, 2017)
109	$E + H_2O \Rightarrow OH^-+H$	7,23E+12	0	1,44E+05	(Morgan, 2017)
110	$E + H_2O \Rightarrow E + O+H_2$	7,38E+15	0	5,93E+05	(Morgan, 2017)
111	$E + H_2O \Rightarrow E + H+OH$	9,78E+15	0	3,60E+05	(Morgan, 2017)
112	$E + H_2O \Rightarrow E + E + H_2O+$	2,95E+16	0	6,78E+05	(Morgan, 2017)
113	$E+H_3O+ \Rightarrow H_2O+H$	1,47E+16	0	0,00E+00	(Florescumitchell and Mitchell, 2006)
114	$E+H_3O+ \Rightarrow OH+H_2$	3,96E+15	0	0,00E+00	(Florescumitchell and Mitchell, 2006)
115	$E+H_3O+ \Rightarrow OH+2H$	2,42E+15	0	0,00E+00	(Florescumitchell and Mitchell, 2006)
116	$E + Ar \Rightarrow E+E+ Ar+$	4,25E+16	0	616351,5	(Phelps, 2017)
117	$E+H_2 \Rightarrow H+H+E$	1,06E+16	0	2,38E+05	(Morgan, 2017)

118	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_4\text{O}_2 + \text{O}_2$	2,00E+12	0	0,00E+00	(NIST)
119	$\text{O}_2 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	1,00E+12	0	0,00E+00	(NIST)
120	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	1,00E+13	0	0,00E+00	(NIST)
121	$\text{O} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	9,28E+13	0	0,00E+00	(NIST)
122	$\text{O} + \text{CH}_2 \Rightarrow \text{H} + \text{CHO}$	3,02E+13	0	0,00E+00	(NIST)
123	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,63E+13	0	0,00E+00	(NIST)
124	$\text{CH} + \text{O} \Rightarrow \text{C} + \text{OH}$	5,45E+09	0	0,00E+00	(NIST)
125	$\text{H} + \text{H} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_4$	8,83E+10	0	0,00E+00	(Tennyson et al., 2017)
126	$\text{H} + \text{H} + \text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	1,31E+11	0	0,00E+00	(Tennyson et al., 2017)
127	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1,81E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
128	$\text{CH}_4 + \text{CH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	5,86E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
129	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	1,10E+00	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
130	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	1,37E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
131	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	7,89E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
132	$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3$	2,64E+00	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
133	$\text{CH}_4 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	5,07E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
134	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	1,63E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
135	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	4,00E+20	-2	998	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 3,4E+41 -7,03 2762/				
	TROE/ ,6190 73,20 1180,00 9999,00 /				
	H2/2,00/ H2O /6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/AR/0,70/				
136	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	4,22E+13	0	0	(Snoeckx et al., 2013)
137	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	4,34E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
138	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	1,15E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
139	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	1,47E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
140	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	1,17E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
141	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	3,92E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
142	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	7,22E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
143	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}$	4,61E-02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
144	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	6,14E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
145	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	1,85E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
146	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	5,96E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
147	$\text{CH}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	6,00E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
148	$\text{CH}_3 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_4$	4,29E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
149	$\text{H} + \text{CH}_2 (+\text{M}) = \text{CH}_3 (+\text{M})$	6,00E+14	0	0	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 1,04E+26 -2,76 1600/				
	TROE/ 0,562 91 5836 8552/				
	H2/2,00/ H2O /6,00/ CH4/2/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/AR/0,70/				
150	$\text{H} + \text{CHO} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	4,68E+10	0,48	-4604	(Goujard et al., 2011a)
	H2/2/ H2O /6/ CH4/2/CO/1,5/CO2/2/C2H6/3,00/AR/0,7/				
151	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$	5,40E+11	0,454	3600	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 1,27E+32 -4,82 6530 /				
	TROE/ 0,7187 103,00 1291,00 4160,00 /				

	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				
152	H + CH2O (+M) = CH3O (+M)	5,40E+11	0,454	2600	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 2,2E+30 -4,8 5560 /				
	TROE/ 0,758 94 1555 4200 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				
153	H + CH2OH (+M) = CH3OH (+M)	1,06E+12	0,5	86	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 4,36E+31 -4,65 5080 /				
	TROE/ 0,6 100 90000 10000 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				
154	H + CH3O (+M) = CH3OH (+M)	2,43E+12	0,515	50	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 4,66E+41 -7,44 14080 /				
	TROE/ 0,7 100 90000 10000 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				
155	H + C2H (+M) = C2H2 (+M)	1,00E+17	-1	0	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 3,75E+33 -4,8 1900 /				
	TROE/ 0,6464 132 1315 5566 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
156	H + C2H2 (+M) = C2H3 (+M)	5,60E+12	0	2400	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 3,8E+40 -7,27 7220 /				
	TROE/ 0,7507 98,5 1302 4167 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
157	H + C2H3 (+M) = C2H4 (+M)	6,08E+12	0,27	280	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 1,4E+30 -3,86 3320 /				
	TROE/ 0,782 207,5 2663 6095 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
158	H + C2H4 (+M) = C2H5 (+M)	5,40E+11	0,454	1820	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 0,6E+42 -7,62 6970 /				
	TROE/ 0,9753 210 984 4374 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
159	H + C2H5 (+M) = C2H6 (+M)	5,21E+17	-0,99	1580	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 1,99E+41 -7,08 6685 /				
	TROE/ 0,8422 125 2219 6882 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
160	2OH (+M) = H2O2 (+M)	7,40E+13	-0,37	0	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 2,3E+18 -0,9 -1700 /				
	TROE/ 0,7346 94 1756 5182 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
161	2H2O2 + M = 2H2O + O2 + M	9,00E+17	0	10000	(Goujard et al., 2011a)
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
162	OH + CH3 + M = CH3OH + M	9,00E+13	-0,02	330	(Goujard et al., 2011a)
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				
163	CHO + M = H + CO + M	1,87E+17	-1	17000	(Goujard et al., 2011a)
	H2/2,00/ H2O/0/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/				

164	$C_2H_4 (+M) = H_2 + C_2H_2 (+M)$	8,00E+12	0,44	86770	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 1,58E+51 -9,3 97800 /				
	TROE/ 0,7345 180 1035 5417 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
165	$CH + H_2 (+M) = CH_3 (+M)$	1,97E+12	0,43	-370	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 4,82E+25 -2,8 590 /				
	TROE/ 0,578 122 2535 9365 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
166	$CH_3 + C_2H_5 (+M) = C_3H_8 (+M)$	9,43E+12	0	0	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 2,71E+74 -16,82 13065 /				
	TROE/ 0,1527 291 2742 7748 /				
	H2/2,00/ H2O/6,00/ CH4/2,00/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/Ar/0,7/				
167	$CH_2+CH_2=>C_2H_2+2H$	3,35E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
168	$CH_2+C_2H_5=>C_2H_4+CH_3$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
169	$CH_2+C_2H_3=>C_2H_2+CH_3$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
170	$CH_2+C_2H=>C_2H_2+CH$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
171	$CH_2+C_3H_8=>C_3H_7+CH_3$	6,14E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
172	$CH_2+C_3H_7=>C_2H_4+C_2H_5$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
173	$CH_2+C_3H_7=>C_3H_6+CH_3$	1,81E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
174	$CH_2+H_2=>CH_3+H$	3,01E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
175	$CH_2+H=>CH+H_2$	1,21E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
176	$CH+C_2H_6=>C_3H_7$	1,67E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
177	$CH+H_2=>CH_2+H$	4,09E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
178	$CH+H=>C+H_2$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
179	$C+H_2=>CH+H$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
180	$C_2H_6+C_2H_3=>C_2H_5+C_2H_4$	2,04E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
181	$C_2H_6+C_2H=>C_2H_2+C_2H_5$	3,61E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
182	$C_2H_6+C_3H_7=>C_3H_8+C_2H_5$	1,90E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
183	$C_2H_6+H=>C_2H_5+H_2$	2,99E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
184	$C_2H_5+C_2H_5=>C_2H_6+C_2H_4$	1,45E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
185	$C_2H_5+C_2H=>C_2H_4+C_2H_2$	1,81E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
186	$C_2H_5+C_3H_8=>C_2H_6+C_3H_7$	2,18E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
187	$C_2H_5+C_3H_7=>C_3H_8+C_2H_4$	1,15E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
188	$C_2H_5+C_3H_7=>C_3H_6+C_2H_6$	1,45E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
189	$C_2H_5+H_2=>C_2H_6+H$	1,79E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
190	$C_2H_5+H=>CH_3+CH_3$	3,61E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
191	$C_2H_5+H=>C_2H_4+H_2$	1,81E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
192	$C_2H_5+H=>C_2H_6$	1,35E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
193	$C_2H_4+C_2H=>C_2H_2+C_2H_3$	8,43E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
194	$C_2H_4+H=>C_2H_3+H_2$	2,96E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
195	$C_2H_4+H=>C_2H_5$	5,39E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
196	$C_2H_3+C_2H_3=>C_2H_4+C_2H_2$	1,14E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
197	$C_2H_3+C_2H=>C_2H_2+C_2H_2$	1,14E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

198	$C_2H_3+C_3H_8 \Rightarrow C_2H_4+C_3H_7$	2,05E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
199	$C_2H_3+C_3H_7 \Rightarrow C_3H_8+C_2H_2$	1,21E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
200	$C_2H_3+C_3H_7 \Rightarrow C_3H_6+C_2H_4$	5,89E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
201	$C_2H_3+H_2 \Rightarrow C_2H_4+H$	1,21E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
202	$C_2H_3+H \Rightarrow C_2H_4$	1,22E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
203	$C_2H_2+C_2H \Rightarrow C_4H_2+H$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
204	$C_2H_2+H \Rightarrow C_2H_3$	4,14E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
205	$C_2H+C_3H_8 \Rightarrow C_2H_2+C_3H_7$	3,61E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
206	$C_2H+C_3H_7 \Rightarrow C_3H_6+C_2H_2$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
207	$C_2H+H_2 \Rightarrow C_2H_2+H$	9,15E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
208	$C_2H+H \Rightarrow C_2H_2$	1,39E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
209	$C_3H_8+H \Rightarrow C_3H_7+H_2$	3,10E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
210	$C_3H_7+C_3H_7 \Rightarrow C_3H_6+C_3H_8$	1,69E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
211	$C_3H_7+H_2 \Rightarrow C_3H_8+H$	4,29E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
212	$C_3H_7+H \Rightarrow C_3H_6+H_2$	1,81E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
213	$C_3H_7+H \Rightarrow C_3H_8$	5,83E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
214	$C_3H_6+H \Rightarrow C_3H_7$	5,57E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
215	$H+H \Rightarrow H_2$	2,06E+12	0	0,00E+00	(Tennyson et al., 2017)
216	$2H + H_2 = 2H_2$	9,00E+16	-0,6	0	(Goujard et al., 2011a)
217	$O+O+O \Rightarrow O_2+O$	7,51E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
218	$O+O \Rightarrow O_2$	1,06E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
219	$CH_4+O \Rightarrow CH_3+OH$	3,34E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
220	$CH_3+O \Rightarrow CH_2O+H$	6,74E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
221	$CH_3+O \Rightarrow CO+H_2+H$	1,69E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
222	$CH_2+O \Rightarrow CO+H_2$	3,33E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
223	$CH_2+O \Rightarrow CO+2H$	4,99E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
224	$CH_2+O_2 \Rightarrow CO_2+H_2$	8,55E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
225	$CH_2+O_2 \Rightarrow CO+H_2O$	8,55E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
226	$CH_2+O_2 \Rightarrow CH_2O+O$	3,24E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
227	$CH+O \Rightarrow CO+H$	4,15E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
228	$CH+O_2 \Rightarrow CO_2+H$	7,22E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
229	$CH+O_2 \Rightarrow CO+OH$	4,82E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
230	$CH+O_2 \Rightarrow CHO+O$	4,82E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
231	$CH+O_2 \Rightarrow CO+H+O$	7,22E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
232	$C+O_2 \Rightarrow CO+O$	1,47E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
233	$C_2H_6+O \Rightarrow C_2H_5+OH$	3,08E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
234	$C_2H_5+O \Rightarrow CH_3CHO+H$	5,30E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
235	$C_2H_5+O \Rightarrow CH_2O+CH_3$	4,15E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
236	$C_2H_5+O \Rightarrow C_2H_4+OH$	2,65E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
237	$C_2H_5+O_2 \Rightarrow C_2H_4+HO_2$	2,29E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
238	$C_2H_5+O_2+CH_4 \Rightarrow C_2H_5O_2+CH_4$	8,48E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
239	$C_2H_4+O \Rightarrow CH_2CHO+H$	1,58E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
240	$C_2H_4+O \Rightarrow CHO+CH_3$	2,72E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

241	$C_2H_3+O \Rightarrow C_2H_2+OH$	7,53E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
242	$C_2H_3+O \Rightarrow CO+CH_3$	7,53E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
243	$C_2H_3+O \Rightarrow CHO+CH_2$	7,53E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
244	$C_2H_3+O \Rightarrow CH_2CO+H$	7,53E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
245	$C_2H_3+O_2 \Rightarrow CH_2O+CHO$	5,42E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
246	$C_2H_2+O \Rightarrow CH_2+CO$	4,06E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
247	$C_2H_2+O \Rightarrow HCCO+H$	4,06E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
248	$C_2H+O \Rightarrow CH+CO$	1,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
249	$C_2H+O_2 \Rightarrow CHO+CO$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
250	$C_2H+O_2 \Rightarrow HCCO+O$	6,02E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
251	$C_3H_8+O \Rightarrow C_3H_7+OH$	1,64E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
252	$H_2+O \Rightarrow OH+H$	5,61E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
253	$H+O+CH_4 \Rightarrow OH+CH_4$	6,39E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
254	$H+O_2 \Rightarrow OH+O$	1,13E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
255	$H + O_2 + M \Rightarrow HO_2 + M$	2,80E+18	-0,86	0	(Goujard et al., 2011a)
	O2/0/ H2O /0/CO/0,75/CO2/1,5/C2H6/1,5/N2/0/AR/0/				
256	$CH_4+OH \Rightarrow CH_3+H_2O$	3,99E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
257	$CH_4+HO_2 \Rightarrow CH_3+H_2O_2$	5,26E-03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
258	$CH_4+CHO \Rightarrow CH_3+CH_2O$	3,65E-06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
259	$CH_4+CH_3O \Rightarrow CH_3OH+CH_3$	5,67E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
260	$CH_3+CO \Rightarrow CH_3CO$	6,18E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
261	$CH_3+H_2O \Rightarrow CH_4+OH$	1,10E-01	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
262	$CH_3+OH \Rightarrow CH_2+H_2O$	6,80E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
263	$CH_3+OH \Rightarrow CH_2OH+H$	7,89E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
264	$CH_3+OH \Rightarrow CH_3O+H$	1,14E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
265	$CH_3+HO_2 \Rightarrow CH_3O+OH$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
266	$CH_3+HO_2 \Rightarrow CH_4+O_2$	3,61E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
267	$CH_3+CH_2O \Rightarrow CH_4+CHO$	3,70E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
268	$CH_3+CHO \Rightarrow CH_4+CO$	1,20E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
269	$CH_3+CH_3O \Rightarrow CH_4+CH_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
270	$CH_3+CH_3CHO \Rightarrow CH_4+CH_3CO$	2,98E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
271	$CH_2+CO_2 \Rightarrow CH_2O+CO$	2,35E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
272	$CH_2+H_2O \Rightarrow CH_3+OH$	1,14E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
273	$CH_2+OH \Rightarrow CH_2O+H$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
274	$CH_2+HO_2 \Rightarrow CH_2O+OH$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
275	$CH_2+CH_2O \Rightarrow CH_3+CHO$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
276	$CH_2+CHO \Rightarrow CH_3+CO$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
277	$CH_2+CH_3O \Rightarrow CH_3+CH_2O$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
278	$CH+CO_2 \Rightarrow CHO+CO$	5,83E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
279	$CH+CO_2 \Rightarrow 2CO+H$	5,83E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
280	$CH+CO \Rightarrow HCCO$	5,96E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
281	$C_2H_6+OH \Rightarrow C_2H_5+H_2O$	1,48E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
282	$C_2H_6+HO_2 \Rightarrow C_2H_5+H_2O_2$	3,83E+00	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

283	$C_2H_6+CHO \Rightarrow C_2H_5+CH_2O$	1,32E-02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
284	$C_2H_6+CH_3O \Rightarrow C_2H_5+CH_3OH$	1,64E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
285	$C_2H_5+OH \Rightarrow C_2H_4+H_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
286	$C_2H_5+HO_2 \Rightarrow C_2H_6+O_2$	3,01E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
287	$C_2H_5+HO_2 \Rightarrow C_2H_4+H_2O_2$	3,01E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
288	$C_2H_5+CH_2O \Rightarrow C_2H_6+CHO$	2,69E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
289	$C_2H_5+CHO \Rightarrow C_2H_6+CO$	1,20E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
290	$C_2H_5+CH_3O \Rightarrow C_2H_6+CH_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
291	$C_2H_4+OH \Rightarrow C_2H_3+H_2O$	9,27E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
292	$C_2H_4+HO_2 \Rightarrow CH_3CHO+OH$	9,75E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
293	$C_2H_3+H_2O \Rightarrow C_2H_4+OH$	1,10E-01	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
294	$C_2H_3+OH \Rightarrow C_2H_2+H_2O$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
295	$C_2H_3+CH_2O \Rightarrow C_2H_4+CHO$	2,65E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
296	$C_2H_3+CHO \Rightarrow C_2H_4+CO$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
297	$C_2H_3+CH_3O \Rightarrow C_2H_4+CH_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
298	$C_2H_2 + OH \Rightarrow C_2H + H_2O$	1,07E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
299	$C_2H_2 + HO_2 \Rightarrow CH_2CO + OH$	9,75E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
300	$C_2H + OH \Rightarrow CH_2 + CO$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
301	$C_2H + OH \Rightarrow C_2H_2 + O$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
302	$C_2H + HO_2 \Rightarrow C_2H_2 + O_2$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
303	$C_2H + HO_2 \Rightarrow HCCO + OH$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
304	$C_2H + CHO \Rightarrow C_2H_2 + CO$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
305	$C_2H + CH_3O \Rightarrow C_2H_2 + CH_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
306	$C_3H_8 + OH \Rightarrow C_3H_7 + H_2O$	2,26E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
307	$C_3H_8 + CH_3O \Rightarrow C_3H_7 + CH_3OH$	8,55E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
308	$C_3H_7 + CH_2O \Rightarrow C_3H_8 + CHO$	2,47E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
309	$C_3H_7 + CHO \Rightarrow C_3H_8 + CO$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
310	$C_3H_7 + CH_3O \Rightarrow C_3H_8 + CH_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
311	$H_2 + OH \Rightarrow H + H_2O$	4,23E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
312	$H_2 + CHO \Rightarrow H + CH_2O$	1,67E-02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
313	$H + CO_2 \Rightarrow CO + OH$	8,43E-06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
314	$H + CO \Rightarrow CHO$	2,27E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
315	$H + H_2O \Rightarrow H_2 + OH$	3,53E-02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
316	$H + OH \Rightarrow H_2 + O$	6,32E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
317	$H + OH + M = H_2O + M$	2,20E+22	-2	0	(Goujard et al., 2011a)
	H2/0,73/ H2O /3,65/ CH4/2/ C2H6/3/AR/0,38/				
318	$O + H + M = OH + M$	5,00E+17	-1	0	(Goujard et al., 2011a)
	H2/2,00/ H2O /6,00/ CH4/2/ CO/1,50/CO2/2,00/C2H6/3,00/AR/0,70/				
319	$H + HO_2 \Rightarrow H_2 + O_2$	3,55E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
320	$H + HO_2 \Rightarrow H_2O + O$	1,44E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
321	$H + HO_2 \Rightarrow OH + OH$	4,33E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
322	$H + CH_2O \Rightarrow H_2 + CHO$	3,44E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
323	$H + CHO \Rightarrow H_2 + CO$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

324	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1,40E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
325	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	5,98E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
326	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	5,41E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
327	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	6,26E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
328	$\text{H} + \text{HCCO} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	1,51E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
329	$\text{O} + \text{CO} (+\text{M}) = \text{CO}_2 (+\text{M})$	6,16E+15	0	1500	(Goujard et al., 2011a)
	LOW/ 6,02E+14 0 3000/				
	H2/2,00/O2/6/ H2O /6,00/ CH4/2/ CO/1,50/CO2/3,5/C2H6/3,00/AR/0,50/				
330	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^+$	2,70E+00	0	0,00E+00	(Tennyson et al., 2017)
331	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2,70E+00	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
332	$\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	2,08E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
333	$\text{O} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	3,43E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
334	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{CHO}$	1,04E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
335	$\text{O} + \text{CHO} \Rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
336	$\text{O} + \text{CHO} \Rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
337	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2$	1,32E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
338	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1,81E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
339	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \Rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	2,82E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
340	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}_2$	1,38E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
341	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	4,74E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
342	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CHO} + \text{CO} + \text{H}$	2,61E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
343	$\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CHO} + \text{CHO}$	2,61E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
344	$\text{O} + \text{HCCO} \Rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	1,14E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
345	$\text{O}_2 + \text{CHO} \Rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	3,07E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
346	$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1,19E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
347	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	1,81E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
348	$\text{O}_2 + \text{HCCO} \Rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{OH}$	3,89E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
349	$\text{CO} + \text{OH} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	7,53E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
350	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3$	3,95E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
351	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$	1,01E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
352	$\text{OH} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	8,85E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
353	$\text{OH} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
354	$\text{OH} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,62E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
355	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$	5,10E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
356	$\text{OH} + \text{CHO} \Rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,02E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
357	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
358	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	8,97E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
359	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{CO} + \text{CH}_2\text{OH}$	6,86E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
360	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	9,81E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
361	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	6,32E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
362	$\text{HO}_2 + \text{CHO} \Rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
363	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,01E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
364	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CHO}$	6,86E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

365	$\text{CHO} + \text{CHO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
366	$\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
367	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
368	$\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$	6,86E-06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
369	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	1,54E-03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
370	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	3,29E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
371	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{O}$	6,08E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
372	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	1,60E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
373	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	2,41E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
374	$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	6,02E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
375	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
376	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3$	6,08E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
377	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$	1,60E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
378	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$	1,20E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
379	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
380	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$	1,70E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
381	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{O}$	2,11E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
382	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{OH}$	5,71E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
383	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{O}$	2,41E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
384	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	2,41E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
385	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	3,29E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
386	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O}$	6,08E+03	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
387	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	1,60E+04	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
388	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
389	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	2,00E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
390	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	1,20E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
391	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
392	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	3,61E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
393	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
394	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{O}$	2,11E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
395	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{OH}$	5,09E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
396	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{O}$	1,14E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
397	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$	4,82E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
398	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	2,53E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
399	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	3,10E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
400	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	7,65E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
401	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	1,91E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
402	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
403	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1,14E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
404	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	1,74E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
405	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	5,36E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
406	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5,36E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
407	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \Rightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$	5,27E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

408	$O + CH_3CO \Rightarrow CO_2 + CH_3$	1,58E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
409	$O + CH_3OH \Rightarrow OH + CH_2OH$	6,74E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
410	$O + CH_3OH \Rightarrow OH + CH_3O$	1,01E+09	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
411	$O + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + OH$	4,21E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
412	$O_2 + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + HO_2$	5,84E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
413	$OH + H_2O_2 \Rightarrow HO_2 + H_2O$	1,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
414	$OH + CH_3CO \Rightarrow CH_2CO + H_2O$	1,20E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
415	$OH + CH_3CO \Rightarrow CH_3 + CO + OH$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
416	$OH + CH_3OH \Rightarrow H_2O + CH_2OH$	4,62E+11	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
417	$OH + CH_3OH \Rightarrow H_2O + CH_3O$	8,13E+10	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
418	$OH + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + H_2O$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
419	$HO_2 + CH_3CO \Rightarrow CH_3 + CO_2 + OH$	3,01E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
420	$HO_2 + CH_3OH \Rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	6,62E+01	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
421	$HO_2 + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + H_2O_2$	1,20E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
422	$CH_2O + CH_3CO \Rightarrow CH_3CHO + CHO$	7,04E+01	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
423	$CH_2O + CH_2OH \Rightarrow CH_3OH + CHO$	2,54E+06	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
424	$CHO + H_2O_2 \Rightarrow CH_2O + HO_2$	9,03E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
425	$CHO + CH_3CO \Rightarrow CH_3CHO + CO$	9,03E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
426	$CHO + CH_3OH \Rightarrow CH_2O + CH_2OH$	4,12E+01	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
427	$CHO + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + CH_2O$	1,81E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
428	$CHO + CH_2OH \Rightarrow CH_3OH + CO$	1,20E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
429	$CH_3O + CH_3CO \Rightarrow CH_3OH + CH_2CO$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
430	$CH_3O + CH_3OH \Rightarrow CH_3OH + CH_2OH$	3,24E+08	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
431	$CH_3O + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + CH_3OH$	2,41E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
432	$H_2O_2 + CH_3CO \Rightarrow CH_3CHO + HO_2$	1,84E+05	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
433	$H_2O_2 + CH_2OH \Rightarrow CH_3OH + HO_2$	3,95E+07	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
434	$CH_3CO + CH_3OH \Rightarrow CH_3CHO + CH_2OH$	1,34E+02	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
435	$CH_2OH + CH_2OH \Rightarrow CH_2O + CH_3OH$	4,82E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
436	$CHO + O_2 \Rightarrow CO_2 + OH$	4,94E+11	0	0,00E+00	(Redolfi, 2007)
437	$2CHO \Rightarrow 2CO + H_2$	2,19E+13	0	0,00E+00	(Redolfi, 2007)
438	$CO_2 + C \Rightarrow CO + CO$	6,02E+08	0	0,00E+00	(Kozák and Bogaerts, 2014)
439	$CH_5 + CH_2 \Rightarrow CH_3 + CH_4$	5,96E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
440	$CH_5 + CH \Rightarrow CH_2 + CH_4$	4,15E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
441	$CH_5 + C \Rightarrow CH + CH_4$	7,22E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
442	$CH_5 + C_2H_6 \Rightarrow C_2H_5 + H_2 + CH_4$	1,35E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
443	$CH_5 + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_5 + CH_4$	9,03E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
444	$CH_5 + C_2H_2 \Rightarrow C_2H_3 + CH_4$	1,14E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
445	$CH_5 + C_2H \Rightarrow C_2H_2 + CH_4$	5,42E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
446	$CH_5 + H \Rightarrow CH_4 + H_2$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

447	$\text{CH}_5 + \text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{CH}_2$	1,32E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
448	$\text{CH}_5 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{CH}_4$	2,23E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
449	$\text{CH}_4 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_5 + \text{CH}_3$	9,03E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
450	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	1,15E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
451	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	2,55E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
452	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	8,31E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
453	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	7,40E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
454	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	6,80E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
455	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_5 + \text{H}$	1,99E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
456	$\text{CH}_4 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
457	$\text{CH}_4 + \text{O} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	6,02E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
458	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_4$	2,35E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
459	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{CH}_3$	1,75E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
460	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$	8,19E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
461	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	7,22E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
462	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5,96E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
463	$\text{CH}_3 + \text{CH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	4,27E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
464	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	8,91E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
465	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	2,11E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
466	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	1,81E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
467	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	8,31E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
468	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	2,35E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
469	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	5,06E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
470	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 + \text{H}$	1,39E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
471	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$	2,39E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
472	$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	1,14E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
473	$\text{CH} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	3,91E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
474	$\text{CH} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	6,56E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
475	$\text{CH} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}$	8,61E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
476	$\text{CH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	7,22E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
477	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{C}$	3,49E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
478	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	6,92E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
479	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3$	1,49E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
480	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
481	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	1,78E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
482	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
483	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	8,43E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
484	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
485	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
486	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1,81E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
487	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$	6,50E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
488	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,75E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
489	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	5,36E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

490	$C2H3+ + C2H3 \Rightarrow C2H5+ + C2H$	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
491	$C2H3+ + C2H \Rightarrow C2H2+ + C2H2$	1,99E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
492	$C2H3+ + H \Rightarrow C2H2+ + H2$	4,09E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
493	$C2H3+ + H2O \Rightarrow H3O+ + C2H2$	6,68E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
494	$C2H2+ + CH4 \Rightarrow C2H3+ + CH3$	2,47E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
495	$C2H2+ + C2H6 \Rightarrow C2H5+ + C2H3$	7,89E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
496	$C2H2+ + C2H6 \Rightarrow C2H4+ + C2H4$	1,49E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
497	$C2H2+ + C2H4 \Rightarrow C2H4+ + C2H2$	2,49E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
498	$C2H2+ + C2H3 \Rightarrow C2H3+ + C2H2$	1,99E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
499	$C2H2+ + H2 \Rightarrow C2H3+ + H$	6,02E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
500	$C2H2+ + H2O \Rightarrow H3O+ + C2H$	1,32E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
501	$O2+ + CH2 \Rightarrow CH2+ + O2$	2,59E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
502	$O2+ + CH \Rightarrow CH+ + O2$	1,87E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
503	$O2+ + C2H4 \Rightarrow C2H4+ + O2$	4,09E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
504	$O2+ + C2H2 \Rightarrow C2H2+ + O2$	6,68E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
505	$O2+ + O- \Rightarrow O + O2$	1,75E+16	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
506	$O2+ + O- \Rightarrow O + O + O$	1,75E+16	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
507	$H2O+ + H2 \Rightarrow H3O+ + H$	4,58E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
508	$H2O+ + CH4 \Rightarrow H2O + CH4+$	1,39E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
509	$H2O+ + CH4 \Rightarrow H3O+ + CH3$	6,75E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
510	$H3O+ + C2H4 \Rightarrow H2O + C2H5+$	3,05E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
511	$H2O+ + C2H6 \Rightarrow H3O+ + C2H5$	8,00E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
512	$H2O+ + C2H6 \Rightarrow H2O + C2H4+ + H2$	1,16E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
513	$H2O+ + C2H6 \Rightarrow H2O + C2H5+ + H$	9,64E+12	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
514	$H2O+ + C2H6 \Rightarrow H2O + C2H6+$	3,85E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
515	$OH+ + CH4 \Rightarrow H3O+ + CH2$	7,86E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
516	$OH+ + CH4 \Rightarrow O + CH5+$	1,17E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
517	$H+ + CH4 \Rightarrow CH3+ + H2$	2,05E+15	0	0,00E+00	(Janev and Reiter, 2002)
518	$H+ + CH4 \Rightarrow CH4+ + H$	4,50E+14	0	0,00E+00	(Janev and Reiter, 2002)
519	$CH+H+ \Rightarrow H+CH+$	7,89E+14	0	0,00E+00	(Janev and Reiter, 2002)
520	$CO2+ + CH4 \Rightarrow CH4+ + CO2$	3,31E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
521	$CO2+ + C2H4 \Rightarrow C2H4+ + CO2$	9,03E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
522	$CO2+ + C2H2 \Rightarrow C2H2+ + CO2$	4,39E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
523	$CO2+ + O2 \Rightarrow O2+ + CO2$	3,19E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
524	$CO2+ + O \Rightarrow O2+ + CO$	9,87E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
525	$H3O+ + CH2 \Rightarrow CH3+ + H2O$	5,66E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
526	$H3O+ + CH \Rightarrow CH2+ + H2O$	4,09E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
527	$H3O+ + C2H3 \Rightarrow C2H4+ + H2O$	1,20E+15	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
528	$Ar+ + O2 \Rightarrow Ar + O2+$	6,02E+13	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
529	$Ar+ + H2 \Rightarrow ArH+ + H$	4,21E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
530	$Ar+ + CH4 \Rightarrow CH2+ + Ar + H2$	7,08E+13	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
531	$Ar+ + CH4 \Rightarrow CH3+ + Ar + H$	5,02E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
532	$Ar+ + CH4 \Rightarrow CH4+ + Ar$	1,77E+13	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)

533	Ar+ + C2H6=> C2H5+ + Ar +H	1,24E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
534	Ar+ + C2H6=> C2H4+ + Ar +H2	1,24E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
535	Ar+ + C2H6=> C2H3+ + Ar +H +H2	2,61E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
536	Ar+ + C2H6=> C2H2+ + Ar + 2H2	1,37E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
537	Ar+ + C2H6=> CH3+ + Ar +CH3	4,12E+13	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
538	Ar+ + H2O=> ArH+ + OH	1,95E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
539	Ar+ + H2O=> H2O+ + Ar	7,81E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
540	Ar+ + CO2=> CO2+ + Ar	3,01E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
541	ArH+ + CH4=> CH5+ + Ar	3,70E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
542	ArH+ + CH4=> CH3+ + Ar+H2	2,57E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
543	ArH+ + C2H4=> C2H3+ + Ar+H2	5,28E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
544	ArH+ + C2H4=> C2H5+ + Ar	1,44E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
545	ArH+ + C2H6=> C2H3+ + Ar+2H2	3,37E+13	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
546	ArH+ + C2H6=> C2H5+ + Ar +H2	8,09E+14	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
547	ArH+ + H2O=> H3O+ + Ar	1,20E+15	0	0,00E+00	(Anicich, 2003)
548	OH- +CH3=>CH3OH+E	6,02E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
549	OH- +CH=>CH2O+E	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
550	OH- +C=>CHO+E	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
551	OH- +H=>H2O+E	8,43E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
552	O- +CH4=>OH- +CH3	6,02E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
553	O- +C=>CO+E	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
554	O- +H2=>H2O+E	4,21E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
555	O- +H2=>OH- +H	1,81E+13	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
556	O- +H=>OH+E	3,01E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
557	O- +O=>O2+E	1,38E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
558	O- +O2=>O+O2+E	4,15E+14	0,5	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)
559	O- +CO=>CO2+E	3,91E+14	0	0,00E+00	(Snoeckx et al., 2013)

Annexe III. 2 : Exemple de calcul des coefficients cinétiques d'une réaction d'impact électronique d'ionisation dissociative de CH₄



Annexe III.2.1 : Calcul de la section efficace

Tout d'abord, il faut calculer la section efficace en fonction de la température électronique, soit par digitalisation des courbes qu'on peut trouver dans la littérature, ce qui n'est pas tout à fait précis comme méthode, ou à l'aide des polyômes d'interpolation donnés dans (Janev and Reiter, 2002) comme le montre la formule suivante :

$$\sigma = \left(\frac{10^{-13}}{E I_c} \right) \left[A_1 \ln \left(\frac{E}{I_c} \right) + \sum_{j=2}^N A_j \left(1 - \frac{E}{I_c} \right)^{j-1} \right] (cm^2)$$

Où I_c est l'énergie de seuil de la collision exprimée en eV, A_i sont les coefficients d'interpolation donnés dans les tableaux publiés par Janev et Reiter (Janev and Reiter, 2002).

Annexe III.2.2. Calcul de la constante de vitesse $k(T_e)$

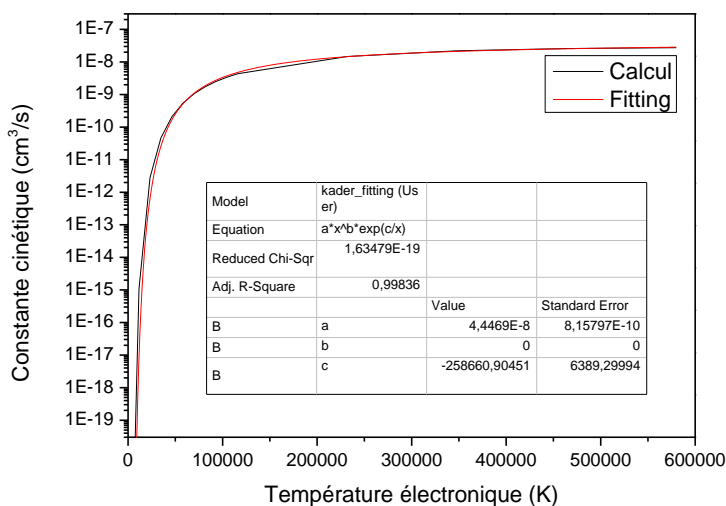
Le calcul de la constante de vitesse se fait comme on a évoqué précédemment à l'aide de l'équation 15 rappelée ci-dessous.

$$k(\varepsilon) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_B T_e} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_e}} \sigma_i \sqrt{\frac{2\varepsilon_i}{me}} \Delta\varepsilon \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_{i-1}}{2}$$

Annexe III.2.3. Calcul des coefficients d'Arrhenius

A l'aide du logiciel commercial Origin, on définit l'équation 21 présentée ci-dessous pour réaliser des interpolations, ce qui nous permettra d'exprimer la constante de vitesse sous la forme d'Arrhenius et de déterminer par analogie les coefficients A, n et E mentionnés dans l'équation 08.

$$y = A \cdot x^B \cdot \exp\left(\frac{C}{x}\right) \quad (\text{éq. 21})$$



Evolution de la constante de vitesse de la réaction de $E+CH_4 \Rightarrow CH_3^+ + H+ 2E$ en fonction de la température électronique

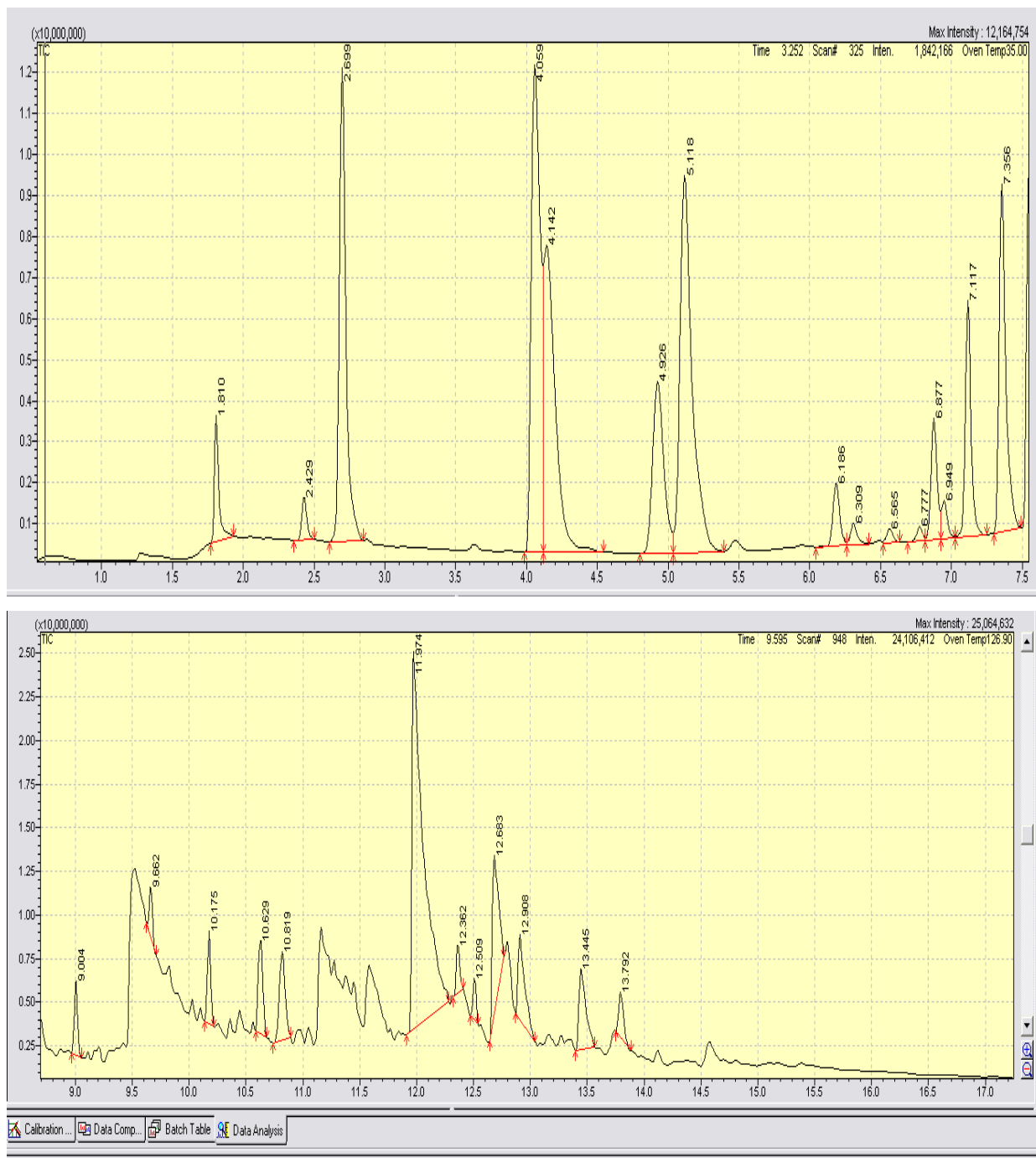
Où x est la température électronique exprimée en K ; $B=n$ et $C=-E \cdot R$ avec R est la constante de gaz parfait exprimée en $cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Ceci nous permet de définir les coefficients d'Arrhenius de la réaction d'ionisation dissociative de CH₄ comme suit :

$$A=2,67E+16 \text{ mole cm}^{-3}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}, n=0, E=5,14E+5 \text{ cal mole}^{-1}$$

Annexe IV.1 : Spectre GCMS

Exemple de spectre GCMS obtenu en injectant les produits liquides du RSM ainsi que la liste des produits liquides identifiés

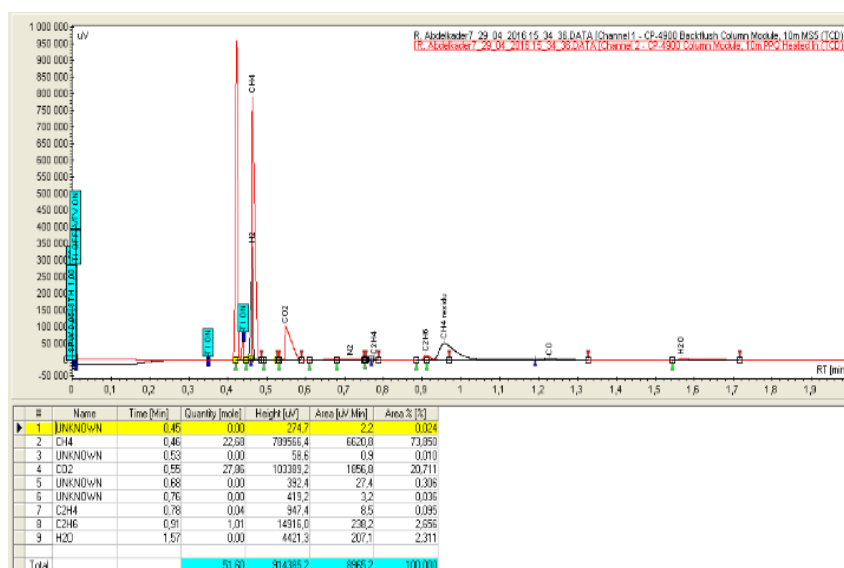


Exemple de spectre GCMS obtenu en injectant les produits liquides du RSM (Cisse, 2012)

Les produits identifiés par la GCMS (Cisse, 2012)

Temps de rétention (min)	Nom du produit	m/Z	Référence
1,808	Acétaldehyde	44	29.00-43.00-15.00
2,433	Propanol	29	58.00-28.00-27.00
2,7	Acétone	43	58.00-15.00-42.00
4,058	Méthyl alcoolique	31	32.00-29.00-15.00
4,142	?	43	59.00-72.00-57.00
4,925	Isopropyl alcoolique	45	43.00-27.00-41.00
5,117	Ethanol	31	45.00-46.00-29.00
6,183	?	43	57.00-86.00-29.00
6,308	2,3-butanedione	43	86.00-15.00-42.00
6,567	2-méthyl-3-pentanone	57	43.00-29.00-100.00
6,775	?	43	41.00-58.00-40.00
6,875	Amylene Hydrate	59	73.00-55.00-31.00
6,95	2-pentanone,3-méthyl-	43	57.00-72.00-41.00
7,117	2-butanol	45	59.00-31.00-41.00
7,35	1-propanol	31	42.00-59.00-29.00
9,008	1-butanol	56	41.00-31.00-43.00
9,658	?	57	56.00-41.00-70.00
10,175	?	59	31.00-41.00-43.00
10,633	?	45	43.00-88.00-27.00
10,817	?	43	59.00-31.00-74.00
11,975	Acide acétique	60	43.00-45.00-15.00
12,358	?	59	60.00-43.00-41.00
12,508	?	59	31.00-57.00-75.00
12,683	Acide propanoïque	74	28.00-29.00-73.00
12,908	2-méthyl-acide propanoïque	43	73.00-41.00-27.00
13,442	Acide butanoïque	60	73.00-43.00-41.00
13,792	2-méthyl-acide butanoïque	74	57.00-41.00-60.00

Annexe IV.2 : Exemple de spectre Micro-GC obtenu lors de l'analyse des produits gazeux du RSM



Exemple de spectre Micro-GC obtenu lors de l'analyse des produits gazeux du RSM

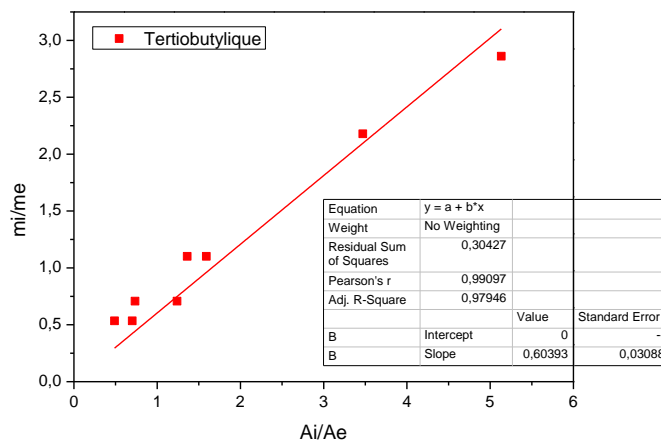
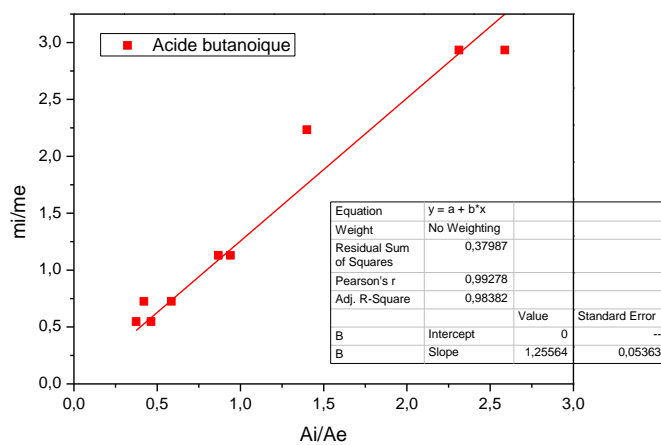
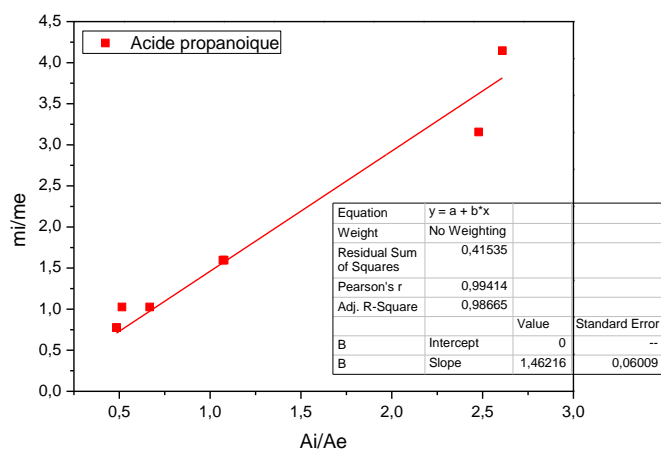
La liste des produits gazeux, leurs temps de rétention ainsi que la pente de la courbe d'étalonnage (coefficient de réponse de l'espèce (i))

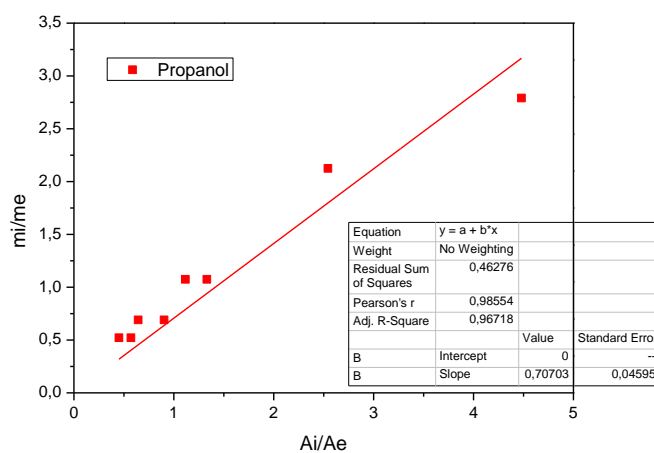
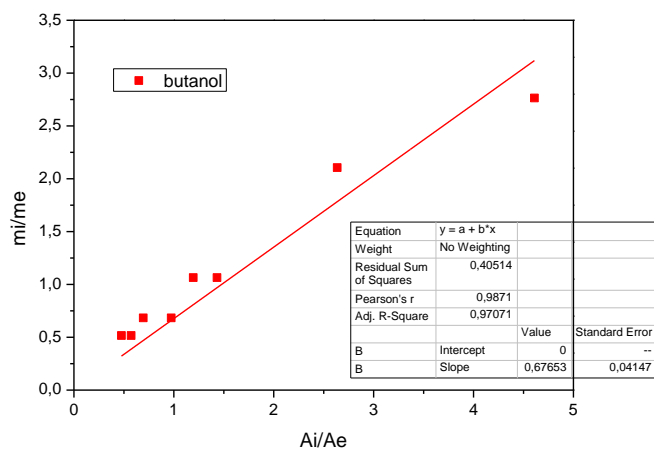
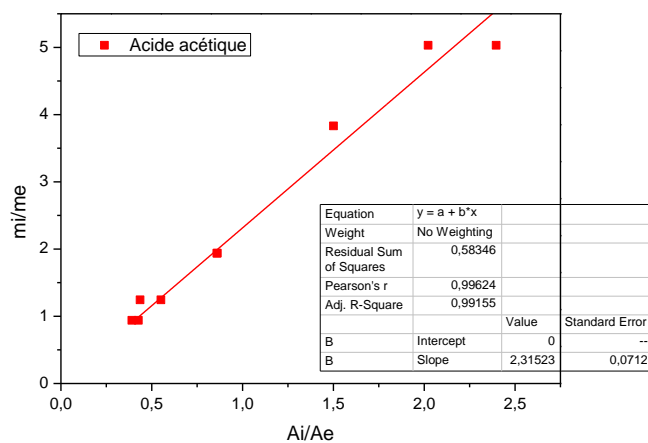
Produit	colonne	Temps de rétention (min)	K_i
H ₂	Tamis moléculaire	0,45	515,10
O ₂	Tamis moléculaire	0,56	56,19
N ₂	Tamis moléculaire	0,64	43,60
CO	Tamis moléculaire	1,36	40,52
CH ₄	Porapac	0,47	306,59
CO ₂	Porapac	0,56	65,90
C ₂ H ₄	Porapac	0,79	198,56
C ₂ H ₆	Porapac	0,94	232,35

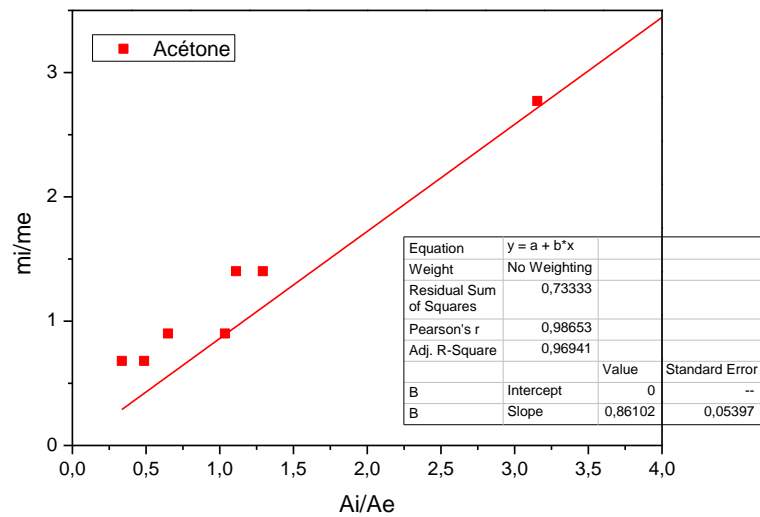
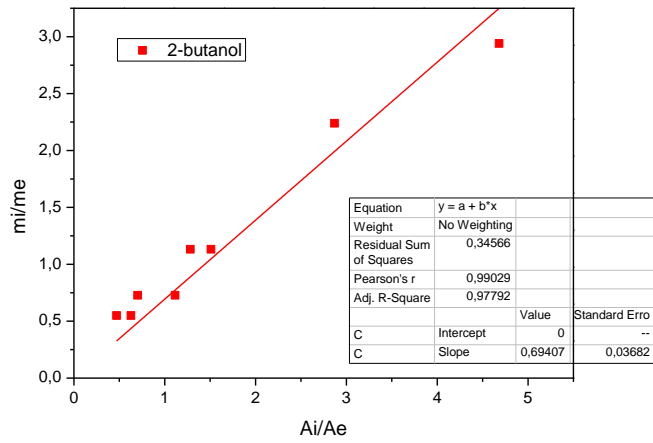
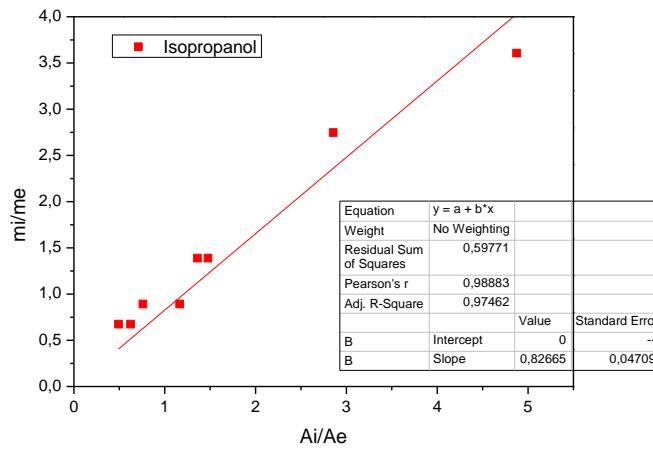
La liste des produits liquides, leurs temps de rétention ainsi que la pente de la courbe d'étalonnage

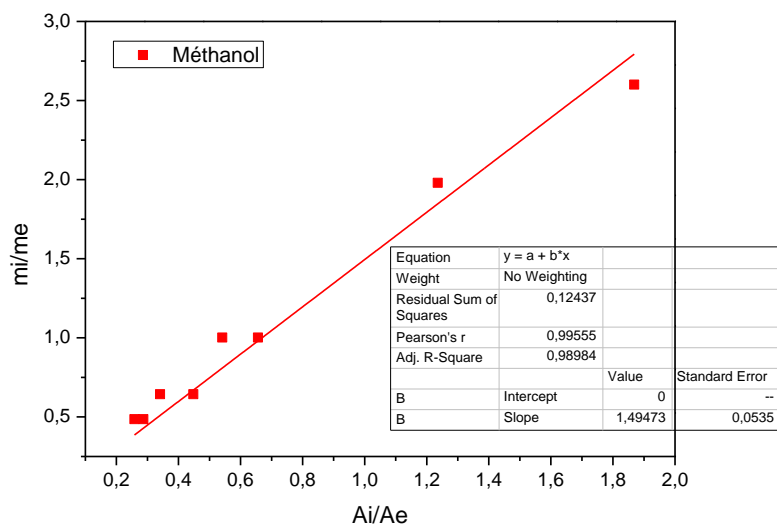
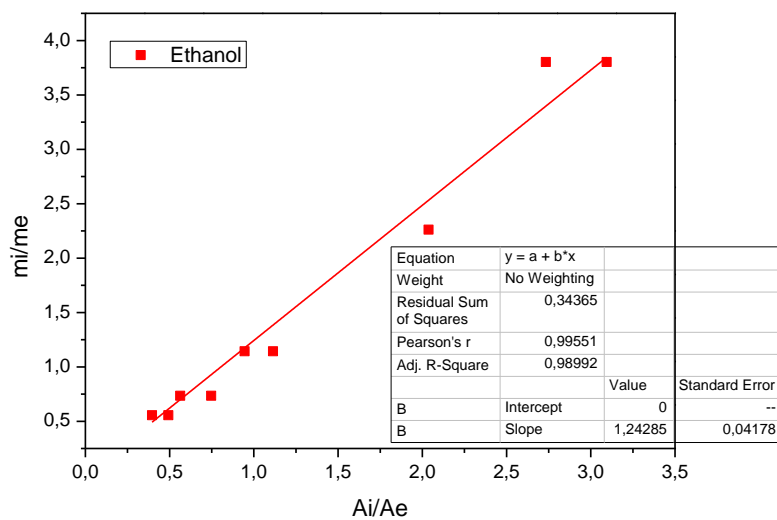
Produit	Temps de rétention (min)	K_i
Acétaldéhyde	6,21	1,439
Méthanol	6,65	1,4947
Ethanol	8,80	1,2429
Acétone	9,56	0,861
Isopropanol	9,84	0,8266
Tertiobutylique	10,28	0,6039
1-propanol	12,90	0,707
2-butanol	13,98	0,6941
Acide acétique	15,51	2,3152
1-butanol	16,33	0,6765
Acide propanoïque	17,70	1,4622
Acide butanoïque	20,91	1,2556
Butane-1,4-diol	25,83	-

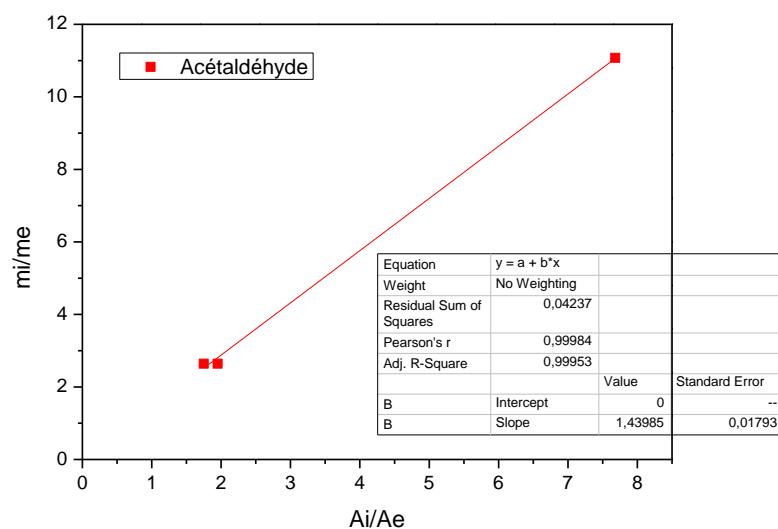
Annexe IV.3 : Les courbes d'étalonnage de la CPG





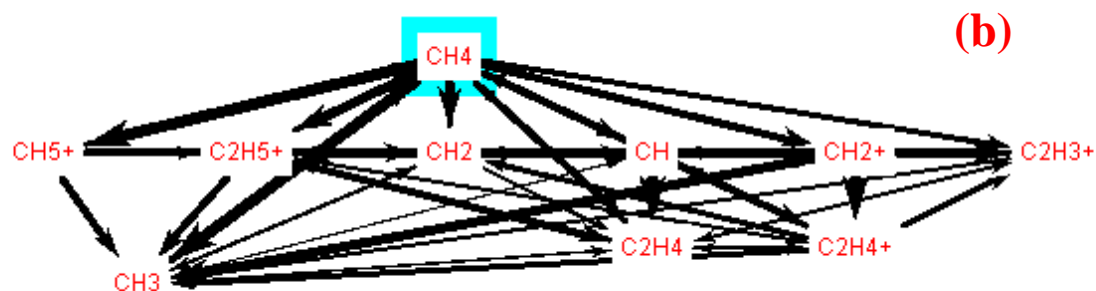
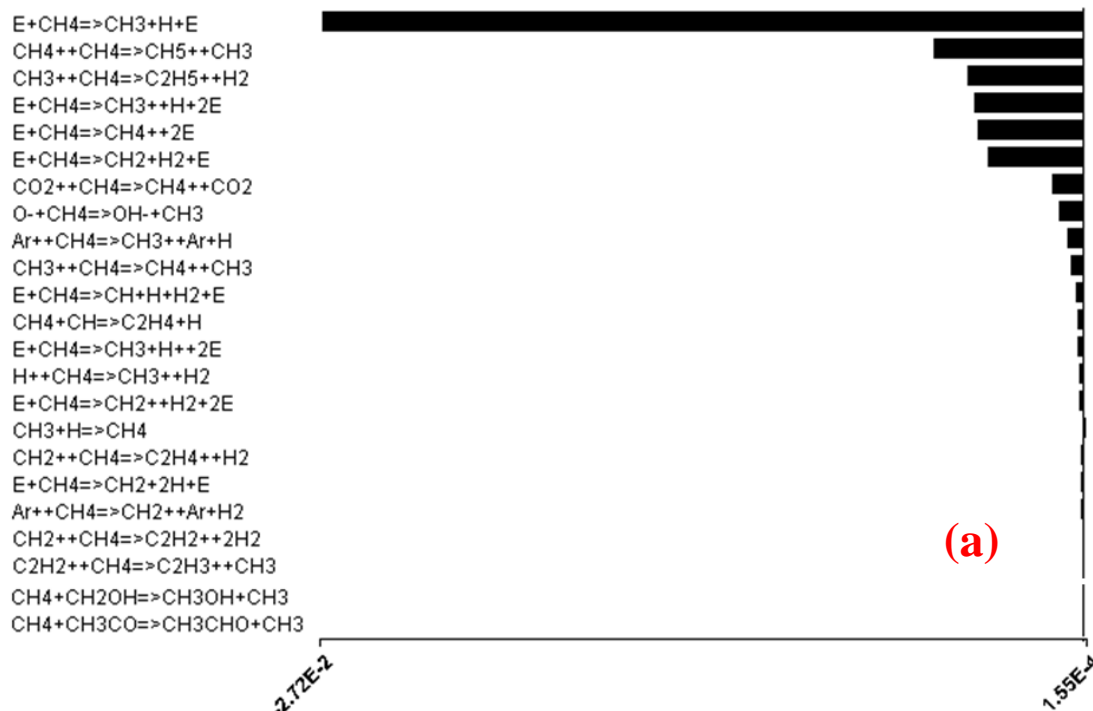






Annexe V.1 : Tension de claquage en fonction des catalyseurs

Catalyseur	Tension de claquage (v)	Puissance (W)
Sans catalyseur	3600	95
Pt/Al ₂ O ₃	3931	94
Ru/Al ₂ O ₃	3603	93
CuO/Al ₂ O ₃	3419	86
60%CuO-40%ZnO/Al ₂ O ₃	3570	84
30%CuO-70%ZnO/Al ₂ O ₃	3391	81
Ag-TiO ₂ /SiO ₂	4250	94
77%Ni-23%Co/ Al ₂ O ₃	3386	81
γ-Al ₂ O ₃	4072	95
O ₅ Y ₂ Zr	3553	93

Annexe VI. 1 : Réactions Impliquant CH₄ à l'instant t=1,015E-6 s (maximum du pulse) :Absolute Rate of Production CH₄

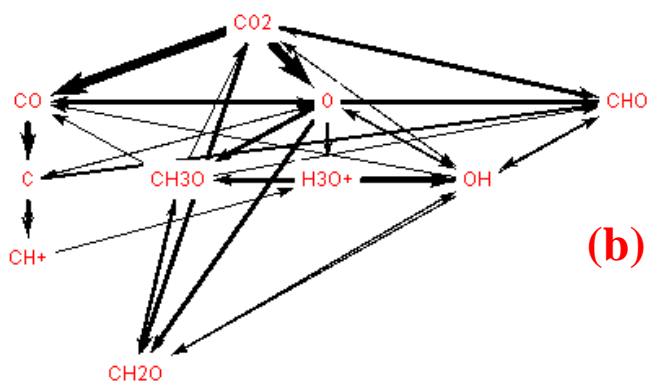
Liste des réactions dans lesquelles le CH₄ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ (a) et diagramme des mécanismes réactionnels (b) à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, $T_e=2,47$ eV, $P=69$ W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%)

Annexe VI. 2 : Réactions Impliquant CO₂ à l'instant t=1,015E-6 s (maximum du pulse) :Absolute Rate of Production CO₂

$E+CO_2 \Rightarrow E+CO+O$
 $CO_2+CH_4 \Rightarrow CH_4+CO_2$
 $E+CO_2 \Rightarrow O+CO$
 $E+CO_2 \Rightarrow 2E+CO_2+$
 $Ar+CO_2 \Rightarrow CO_2+Ar$
 $CH_2+CO_2 \Rightarrow CH_2O+CO$
 $CH+CO_2 \Rightarrow CHO+CO$
 $CH+CO_2 \Rightarrow 2CO+H$
 $O+CO \Rightarrow CO_2+E$
 $CO_2+C \Rightarrow 2CO$
 $CO_2+C_2H_4 \Rightarrow C_2H_4+CO_2$
 $O+CHO \Rightarrow H+CO_2$
 $CO_2+C_2H_2 \Rightarrow C_2H_2+CO_2$
 $CH_2+O_2 \Rightarrow CO_2+H_2$
 $O+CO(+M) \rightleftharpoons CO_2(+M)$
 $CO_2+O_2 \Rightarrow O_2+CO_2$
 $CH+O_2 \Rightarrow CO_2+H$
 $CO+OH \Rightarrow CO_2+H$
 $CHO+O_2 \Rightarrow CO_2+OH$
 $O+CH_3CO \Rightarrow CO_2+CH_3$
 $O+CH_2CO \Rightarrow CH_2+CO_2$
 $H+CO_2 \Rightarrow CO+OH$
 $HO_2+CHO \Rightarrow OH+H+CO_2$
 $CO+CH_3O \Rightarrow CO_2+CH_3$
 $HO_2+CH_3CO \Rightarrow CH_3+CO_2+OH$

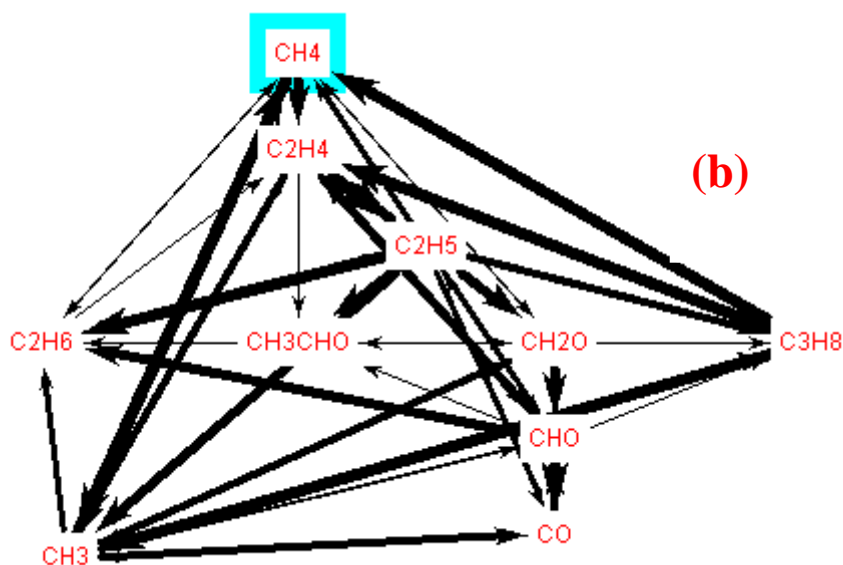
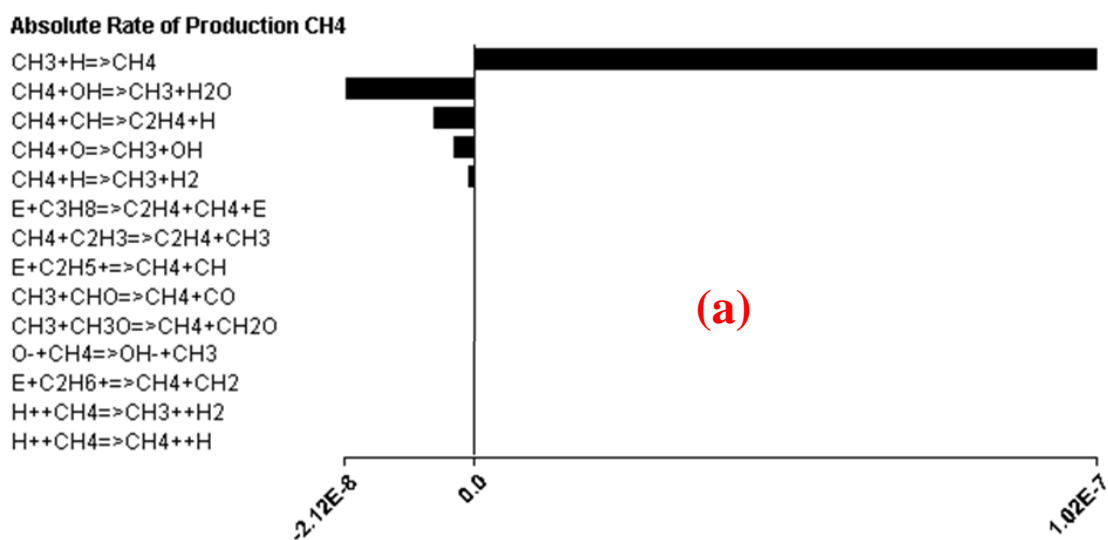


(a)



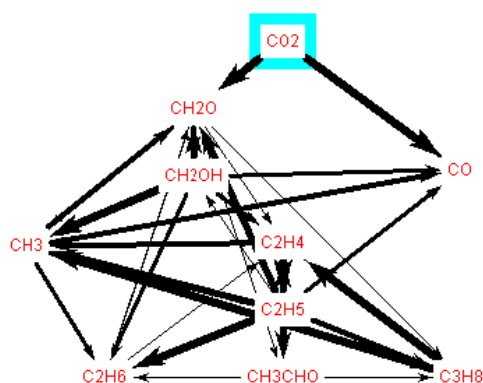
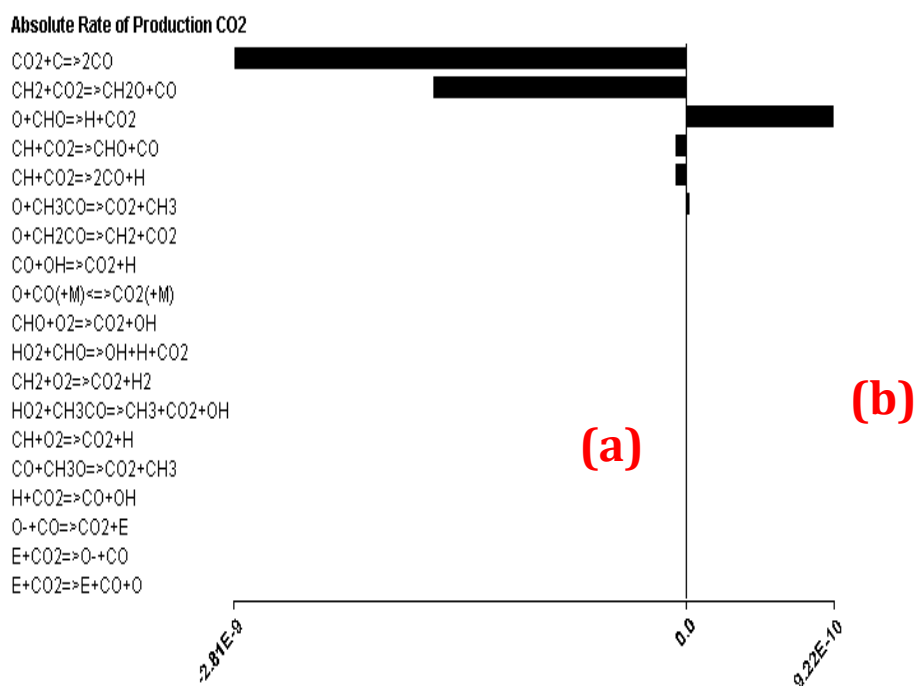
(b)

Liste des réactions dans lesquelles CO₂ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ (a) et diagramme des mécanismes réactionnels (b) à t=1,015E-6 s, *i.e.* durant la phase micro-décharge, Te=2,47 eV, P=69W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)= (33%, 33%, 33%).

Annexe VI. 3 : Réactions Impliquant CH₄ à l'instant t=1E-4 s (phase de post-décharge) :

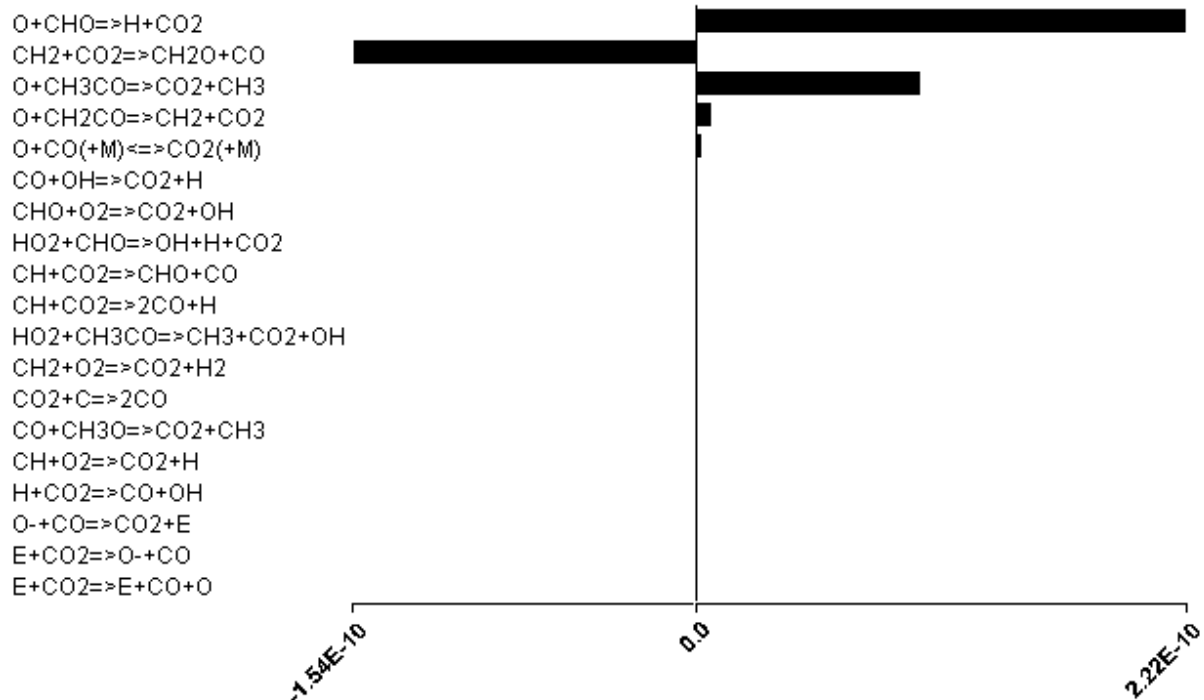
Liste des réactions dans lesquelles le CH₄ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mol.cm⁻³.s⁻¹ (a) et diagramme des mécanismes réactionnels (b) à t=1E-4 s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, Te=2,47 eV, P=69W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)= (33%, 33%, 33%)

Annexe VI.4 : Réactions Impliquant CO₂ à l'instant t=1E-4 s et à l'instant t=1E-3 s (phase de post-décharge) :



Liste des réactions dans lesquelles le CO₂ est impliqué et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ (a) et diagramme des mécanismes réactionnels (b) à t=1E-4 s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, Te=2,47 eV, P=69W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%).

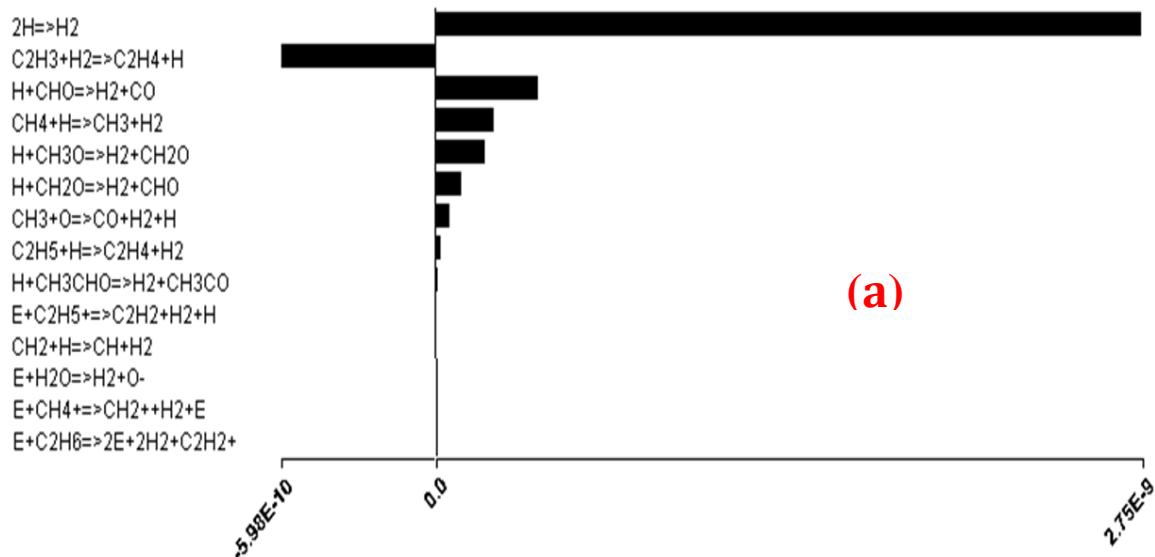
Absolute Rate of Production CO2



Liste des réactions dans lesquelles CO₂ est impliqué et les vitesses qui leurs correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ à $t=1E-3$ s, *i.e.* durant la phase de post-décharge, $T_e=2,47$ eV, $P=69$ W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%).

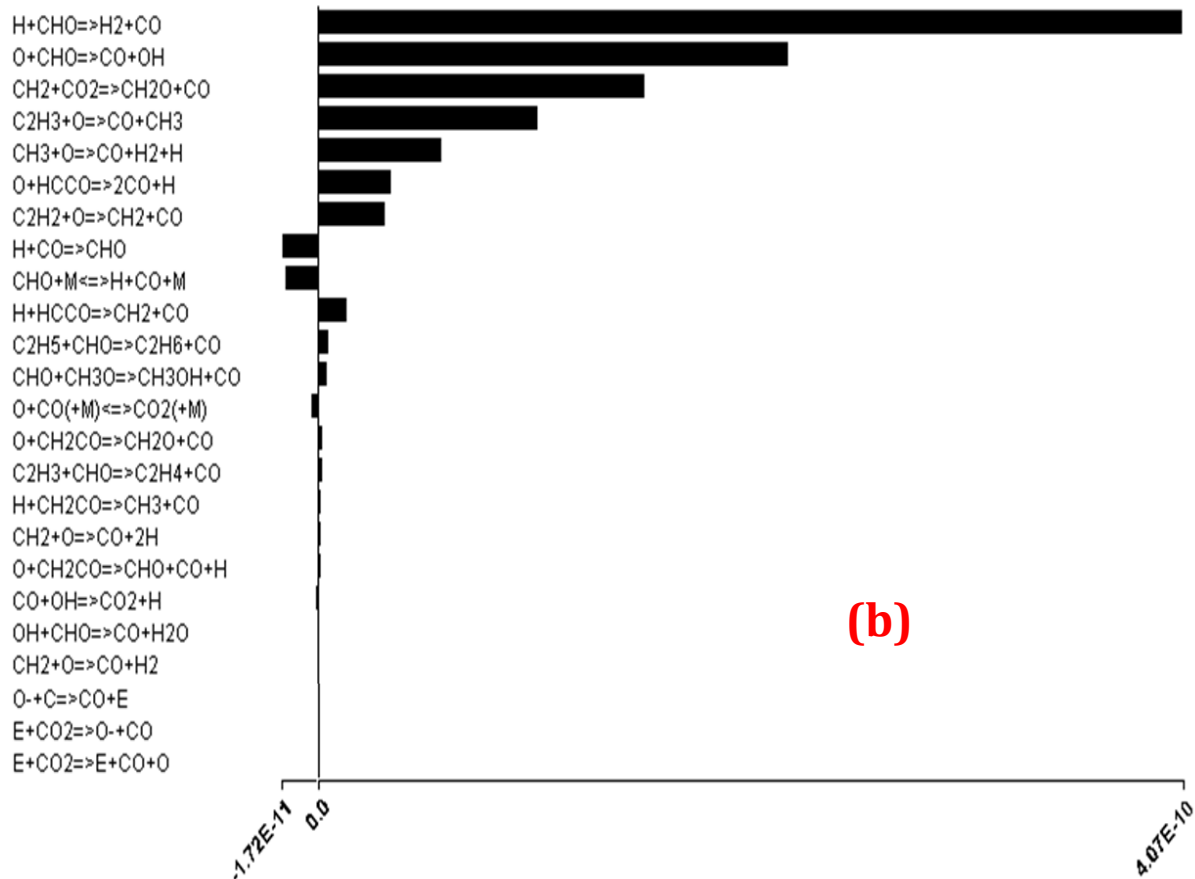
Annexe VI. 5 : Liste de réactions de formation de produits du RSM à l'instant $t=1E-3$ s (phase de post-décharge)

Absolute Rate of Production H2



(a)

Absolute Rate of Production CO



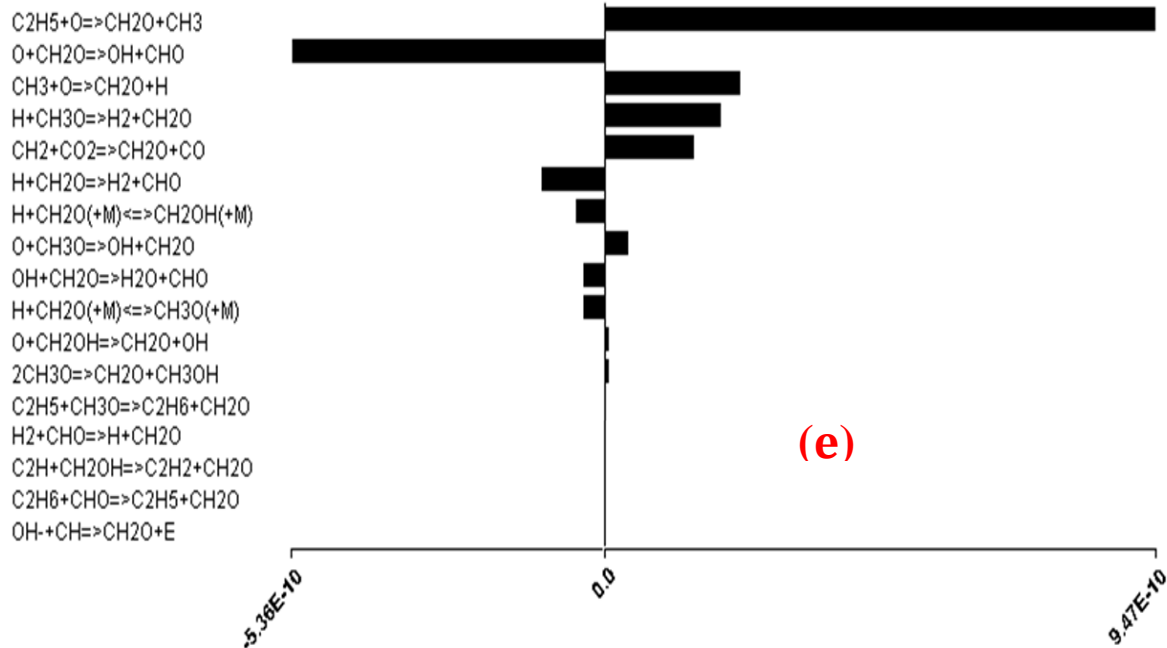
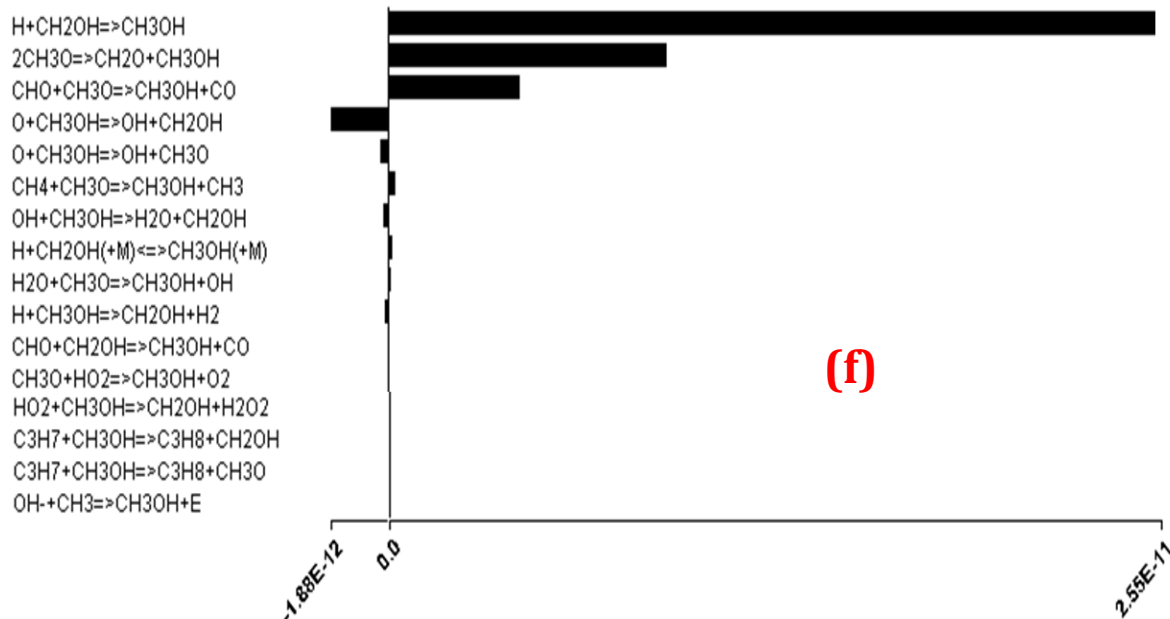
Absolute Rate of Production C2H6



Absolute Rate of Production H2O



Absolute Rate of Production CH2O

Absolute Rate of Production CH₃OH

Liste des réactions dans lesquelles le H₂ (a), CO (b), C₂H₆ (c), H₂O (d), CH₂O (e) et CH₃OH (f) sont impliqués et les vitesses qui leur correspondent en Mole.cm⁻³.s⁻¹ à **t=1E-3 s**, *i.e.* durant la phase de post-décharge, P=69W et un mélange réactif (CH₄, CO₂, Ar)=(33%, 33%, 33%).

Mise en œuvre de procédé plasma-catalyse destiné à la valorisation du biogaz (CH₄+CO₂) en carburants liquides. Etude expérimentale et modélisations

Ce travail de thèse *double culture* s'inscrit dans le cadre de la Transition Energétique vers un modèle intégrant les potentiels de production de biogaz. Il est consacré à l'étude de la technologie plasma-catalyse de reformage du méthane en présence du dioxyde de carbone en carburants liquides. Une étude géomatique a été développée afin de réaliser la cartographie des zones agricoles potentiellement productrices de biogaz en France. Les résultats révèlent que la cogénération et l'injection du bio-méthane dans le réseau gazier permettent de valoriser seulement 43% du potentiel total en biogaz issu des déchets agricoles en France. La transformation du biogaz en carburants liquides stockables et transportables, à l'aide d'un dispositif pouvant être installé dans des territoires ruraux éloignés, permettrait de tirer davantage de profit de ce potentiel. Les décharges plasma permettent de développer une réactivité suffisante pour exciter et dissocier les molécules du biogaz dans les conditions requises. Un modèle cinétique a été développé afin de déterminer les paramètres du plasma et l'évolution temporelle des espèces réactives ainsi que les processus de conversion du biogaz. Un procédé de Décharge à Barrière Diélectrique Surfactive a été réalisé pour la transformation de mélange de CH₄ et de CO₂ représentatif du biogaz. Les principaux produits gazeux sont CO, H₂, C₂H₆ et C₂H₄ et les principaux produits liquides, représentant 3% à 8% de la masse de biogaz transformé, sont le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol et l'acétaldéhyde. L'efficacité énergétique dépend des paramètres opératoires et varie entre 2% et 9%. L'Energie Spécifique Injectée est le paramètre le plus influent sur l'efficacité énergétique du procédé ainsi que sur la distribution des produits. L'ajout de la vapeur d'eau, précurseur d'espèces actives telles que : OH, O et O⁻, apporte une nette amélioration des taux de conversion à un coût énergétique égal à 26 eV/molécule. Nous avons étudié le couplage plasma-catalyse par l'emploi de 12 catalyseurs solides. Nous avons élaboré par le procédé Fluidized Spray Plasma des catalyseurs tels que : X%CuO-Y%ZnO/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂ et Ag/TiO₂/SiO₂. Ces catalyseurs, ainsi que des catalyseurs élaborés par d'autres techniques ont été caractérisés et testés dans le réacteur SDBD. Il en ressort que la nature du catalyseur affecte peu la conversion du biogaz mais elle modifie la distribution des produits liquides. La meilleure sélectivité en méthanol a été obtenue en utilisant le Pt/Al₂O₃ (élaboré par voie polyol) puis en utilisant le CuO/Al₂O₃ et le 60%Cu-40%ZnO/Al₂O₃.

Mots clés : Plasma catalyse, DBD, biogaz, carburants liquides, modélisation cinétique, élaboration, modélisation géomatique

Implementation of plasma-catalysis process for biogas (CH₄ + CO₂) valorization into liquid fuels. Experimental study and medializations

This double culture thesis, merging geography and physics is achieved in the frame of the Energy Transition towards a model integrating biogas production potentials. It is devoted to the study of plasma-catalysis technology for reforming methane in the presence of carbon dioxide to liquid fuels. A geomatic study has been developed to map agricultural areas potentially producing biogas in France. The results reveal that cogeneration and injection of bio-methane into the gas network allows recovering only 43% of the total biogas potential from agricultural waste in France. The transformation of biogas into storable and transportable liquid fuels, using a device that can be installed in remote rural areas, would make more use of this potential. Plasma discharges allows developing sufficient reactivity to excite and dissociate the molecules of the biogas under the required conditions. A kinetic model has been developed to determine plasma parameters and temporal evolution of reactive species as well as biogas conversion processes. A Surface Dielectric Barrier Discharge (SDBD) process was developed for the transformation of CH₄ and CO₂ mixture representative of the biogas. The main gaseous products are CO, H₂, C₂H₆ and C₂H₄ and the main liquid products, representing 3% to 8% of the transformed biogas mass, are methanol, isopropanol, ethanol and acetaldehyde. The energy efficiency depends on the operating parameters and varies between 2% and 9%. Specific Injected Energy is the most influential parameter on the energy efficiency of the process as well as on products distribution. The addition of water vapor, a precursor of active species such as: OH, O and O⁻, improves the conversion and allows obtaining energy consumption equal to 26 eV/molecule. Plasma-catalysis was also studied by the use of 12 solid catalysts. the Fluidized Spray Plasma process was used to develop catalysts such as X% CuO-Y% ZnO/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂ and Ag/TiO₂/SiO₂ by. These catalysts as well as catalysts made by other techniques have been characterized and tested in the SDBD reactor. The main result is that the nature of the catalyst does not affect the conversion of the biogas but it modifies liquid products composition. The best methanol selectivity was obtained using Pt/Al₂O₃ (made by polyol) followed by CuO/Al₂O₃ and then 60% Cu-40% ZnO/Al₂O₃.

Key words: Plasma catalysis, DBD, biogas, liquid fuels, kinetic modeling, elaboration, geomatics modeling