



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre

Jean-Damien Rollier

► **To cite this version:**

Jean-Damien Rollier. Étude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre. Autre. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : 2006ENMP1374 . pastel-00678639

HAL Id: pastel-00678639

<https://pastel.hal.science/pastel-00678639>

Submitted on 13 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MINES PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École des Mines de Paris
Spécialité "Énergétique"

présentée par
Jean-Damien ROLLIER

Soutenue le 27 juin 2006

<p>ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DU REFORMAGE D'ESSENCE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE</p>

Directeurs de thèse : Laurent FULCHERI et Rudolf METKEMEIJER

Jury :

M. Jean-Marie CORMIER Rapporteur
M. Stéphane PASQUIERS Rapporteur
M. Gilles FLAMANT Examineur
M. Hubert PIQUET Président
M. Laurent FULCHERI Examineur
M. Rudolf METKEMEIJER Examineur
Mme. Adeline DARMON Invitée

*A mes parents
et grand-parents*

Juillet 1943, un jour arrive au mess de l'internat un étudiant en médecine, encore en tenue militaire, en voie de démobilisation. Dès que je le vis je sus que c'était lui que mon cœur attendait, et pourtant pendant des semaines, des mois peut être, alors que nous prenions ensemble des gardes d'internat, nos relations étaient difficiles. Il venait d'être libéré du stalag, où il était prisonnier depuis quatre années, grâce à la relève des prisonniers de guerre organisée par le Dr GRASSET alors ministre. Il s'appelait René ROLLIER. A l'époque, je ne partageais pas ses opinions politiques. Un jour, hors de moi, je lui dis : "ROLLIER tout en vous jusqu'à votre nom m'exaspère". Tirant sur sa bouffarde, il demeura quelques secondes silencieux et me dit : "Ne touchez pas à ce nom qui sera peut-être le votre un jour". A partir de ce jour, nous essayâmes de mieux nous comprendre et fîmes quelques promenades ensemble.

Maryse ROLLIER née JULLIAN (1920 - 2003)

Remerciements

Ces travaux de thèse se sont déroulés dans le laboratoire du Centre d'Energétique et Procédés de l'école des Mines de Paris sur le site de Sophia-Antipolis. Je remercie Didier Mayer, Directeur-Adjoint du CEP, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail et tout particulièrement le président du jury Hubert PIQUET ainsi que les rapporteurs Messieurs Jean-Marie CORMIER et Stéphane PASQUIERS qui m'ont apporté de précieuses remarques.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Laurent FULCHERI et Rudolf METKEMEIJER pour leurs conseils qui m'ont été précieux pour mener ce travail à terme.

Je remercie également tous les intervenants de RENAULT pour cette collaboration, en particulier Adeline DARMON, Emmanuelle DUVAL-BRUNEL et Fabien BOUDJEMAA.

Je tiens à remercier José GONZALES-AGUILAR et Jean-Claude RAYBAUD pour leur aide précieuse, Aude VIDAMMENT, Charles-Emile HUBERT, Maryline MORENO, Guillaume PETITPAS et Eduardo IZQUIERDO pour les moments passés en leur compagnie.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents, Maguy et Robert Michel, ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenu au cours de ces années.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	5
------------------------------------	----------

CHAPITRE I - ETAT DE L'ART CONTEXTE

1 - L'HYDROGENE

1.1 - GENERALITES	11
1.2 - ECONOMIE MONDIALE DE L'HYDROGENE	12
1.3 - PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES FOSSILES	13
1.4 - CONVERSION ET PURIFICATION DU GAZ DE SYNTHESE	18
1.5 - CONCLUSION	18

2 - L'HYDROGENE VECTEUR ENERGETIQUE POUR DES APPLICATIONS EMBARQUEES

2.1 - FILIERE HYDROGENE ET PILE A COMBUSTIBLE	19
2.2 - CAS DES APPLICATIONS EMBARQUEES	21
2.3 - STOCKAGE DE L'HYDROGENE.....	21
2.4 - PRODUCTION EMBARQUEE D'HYDROGENE.....	26
2.5 - CONCLUSION	27

3 - LES PLASMAS

3.1 - DEFINITION	29
3.2 - DIFFERENTS TYPES DE PLASMAS.....	30
3.3 - INTERET DES PLASMAS HORS EQUILIBRE DANS LE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA	34
3.4 - PLASMAS HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	35
3.5 - CONCLUSION ET CHOIX D'UNE TECHNOLOGIE PLASMA	41

4 - LES ARCS NON THERMIQUES

4.1 - REACTEUR A ELECTRODES PLANES : "GLIDARC".....	43
4.2 - REACTEUR A ARC TOURNANT "ROTARC"	44
4.3 - REACTEUR "PLASMATRON" A ELECTRODES POINTE / CONE	45
4.4 - REACTEUR "PLASMATRON" A ELECTRODES TUBULAIRES	45
4.5 - REACTEUR MULTI - ARCS A ELECTRODE DE MASSE AXIALE.....	47
4.6 - REACTEUR A DISQUE PLASMA	48
4.7 - REACTEUR A DECHARGES "TORNADO" : GAT	49
4.8 - REACTEUR A ELECTRODE CENTRALE TOURNANTE "GLIDARC II"	51
4.9 - CONCLUSION	52

5 - DISPOSITIFS DE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE	
5.1 - PSFC-MIT.....	54
5.2 - DREXEL PLASMA INSTITUTE	55
5.3 - SOCIETE "ETUDE CHIMIQUE ET PHYSIQUE"	57
5.4 - SIEMENS.....	58
5.5 - GREMI.....	60
5.6 - DEPARTEMENT D'INGENIERIE CHIMIQUE DU "TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY"	62
5.7 - LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS.....	62
5.8 - DEPARTEMENT DE CHIMIE APPLIQUEE DE L'UNIVERSITE DE WASEDA	62
5.9 - EQUIPE PLASMA DU CEP.....	64
6 - CONCLUSION	65

CHAPITRE II - DEVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA HAUTE TENSION, FAIBLE COURANT ET DE SON ALIMENTATION

1 - DEVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA FONCTIONNANT A HAUTE TENSION ET FAIBLE COURANT

1.1 - LES DIFFERENTS PROTOTYPES	71
1.2 - PRINCIPE DE LA TORCHE PLASMA	74

2 - ALIMENTATION ELECTRIQUE

2.1 - INTRODUCTION	75
2.2 - CARACTERISTIQUE DE LA DECHARGE.....	75
2.3 - LES GENERATEURS DE DECHARGE.....	77
2.4 - GENERATEUR HAUTE TENSION ELECTROTECHNIQUE	77
2.5 - GENERATEURS HAUTE TENSION D'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE.....	81

3 - CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA TORCHE PLASMA COUPLEE A UNE ALIMENTATION DE TYPE CONVERTISSEUR A RESONANCE.

3.1 - INTRODUCTION	85
3.2 - ANALYSE ELECTRIQUE.....	85
3.3 - RAPPEL SUR LA PHYSIQUE DE L'ARC	87
3.4 - LES DIFFERENTS REGIMES DE DECHARGE OBSERVES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	89
3.5 - REGIME FILAMENTAIRE.....	90
3.6 - REGIME GLIDARC :	92
3.7 - REGIME CONTINU.....	96
3.8 - INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ	97
3.9 - INFLUENCE DE LA PRESSION	100
3.10 - INFLUENCE DU COURANT	103
3.11 - INFLUENCE DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE.....	105

4 - CONCLUSION	108
-----------------------------	------------

CHAPITRE III - MODELISATION THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DU REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA

<i>1 - REACTIONS CARACTERISTIQUES DU REFORMAGE</i>	
1.1 - OXYDATION PARTIELLE	113
1.2 - VAPOREFORMAGE.....	113
1.3 - CRAQUAGE DE L'HYDROCARBURE	114
1.4 - PRINCIPALES REACTIONS COMPLEMENTAIRES	115
<i>2 - PARAMETRES ETUDIES</i>	
2.1 - REACTIFS DU REFORMAGE.....	117
2.2 - PARAMETRES DE REACTION.....	118
2.3 - PARAMETRES DE CONVERSION	118
<i>3 - THERMODYNAMIQUE</i>	
3.1 - INTRODUCTION	121
3.2 - PARAMETRES DE L'ETUDE	121
3.3 - RESULTATS	122
3.4 - CONCLUSION	131
<i>4 - CINETIQUE CHIMIQUE</i>	
4.1 - REACTEUR PLASMA.....	133
4.2 - MODELISATION DU REACTEUR	134
4.3 - CODE DE CALCUL ET MECANISME REACTIONNEL	136
4.4 - EVOLUTION ISOTHERME DE L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE.....	137
4.5 - APPROCHE 1 : REACTEUR PARFAITEMENT MELANGE	137
4.6 - APPROCHE 2 : REACTEUR A ECOULEMENT PISTON AVEC APPORT D'ENERGIE.....	149
4.7 - APPROCHE 3 : REACTEUR HETEROGENE	153
<i>5 - PLASMA ET FLAMME</i>	159
<i>6 - CONCLUSION</i>	161

CHAPITRE IV - REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE

<i>1 - BANC D'ESSAI</i>	
1.1 - DESCRIPTION	167
1.2 - SPECIFICATIONS.....	169
1.3 - LE REACTEUR PLASMA.....	170
1.4 - SYSTEME D'ALIMENTATION	171
1.5 - SYSTEME D'ANALYSE DES GAZ	172
1.6 - SYSTEME DE DIAGNOSTICS.....	175
1.7 - SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNEES.....	176
<i>2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	
2.1 - PREMIERE SERIE D'ESSAIS : PROTOTYPE 4	177
2.2 - DEUXIEME SERIE D'ESSAIS : TUYERE DE SECONDE GENERATION.....	185
<i>3 - ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE</i>	
	193
<i>4 - EVALUATION DU SYSTEME REFORMEUR PLUS PILE A COMBUSTIBLE</i>	
4.1 - INTRODUCTION	197
4.2 - INTEGRATION D'UN REFORMEUR PLASMA	197
<i>5 - PERSPECTIVES ET EVOLUTION DU SYSTEME PLASMA</i>	
5.1 - ARCHITECTURE ACTUELLE.....	201
5.2 - EVOLUTION DE L'ARCHITECTURE DE LA TORCHE.....	201
5.3 - EVOLUTION DU SYSTEME POST DECHARGE.....	202
5.4 - AUGMENTATION DE L'ECHELLE	202
<i>6 - CONCLUSION</i>	205
CONCLUSION GENERALE	207
NOMENCLATURE	209
ANNEXES	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	229

Introduction Générale

Contexte général

Face à une croissance constante de la demande énergétique, à l'augmentation des gaz à effet de serre et à l'appauvrissement des ressources fossiles, ces dernières années ont vu naître une prise de conscience générale en matière d'énergie. Cette volonté se traduit par des actions engagées dans une logique de développement durable. Elle passe par l'optimisation des technologies existantes, mais également par la diversification et le développement de nouveaux procédés. L'énergie doit également être transportée, de la source à l'utilisation finale, dans des conditions optimales. Actuellement, les principaux vecteurs énergétiques sont l'électricité, le gaz naturel et les carburants pétroliers. L'hydrogène, associé notamment aux piles à combustible, apparaît comme un vecteur énergétique de substitution particulièrement prometteur.

Dans la perspective d'une nouvelle économie basée sur l'hydrogène, le secteur des transports, aujourd'hui presque exclusivement tributaire des carburants pétroliers, se distingue des applications stationnaires car il possède ses propres contraintes en terme de distribution et de stockage.

Dans le cas d'applications embarquées, les piles à combustible de type PEM, connaissent depuis une dizaine d'années un fort développement. Couplées à un système de génération d'hydrogène et à un moteur électrique, ces piles représentent l'une des technologies les plus prometteuses pour concurrencer les moteurs à combustion interne et apporter des solutions aux problèmes énergétiques et environnementaux liés au transport routier. Parmi les différentes options d'alimentation en hydrogène, l'utilisation de combustibles liquides ou facilement liquéfiables présente, à court et moyen terme, des avantages très intéressants notamment pour répondre aux problèmes de stockage et d'infrastructure de distribution.

Cette option implique cependant la conversion de l'hydrocarbure en hydrogène : "reformage". Pour ce faire, différentes technologies sont envisageables. La technologie la plus répandue est le reformage catalytique. Bien que très largement utilisée à l'échelle industrielle, elle souffre cependant, dans le cas des applications embarquées, d'un certain nombre de limites : encombrement, temps de réponse, "empoisonnement" des catalyseurs, ...

Parmi les solutions alternatives, l'utilisation de plasma suscite un intérêt croissant. Les systèmes plasma, en tant que générateurs d'espèces actives, s'affichent en effet comme des systèmes prometteurs de part leur aptitude à réaliser des réactions qui s'apparentent à de la catalyse en phase homogène.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de recherches menées depuis une quinzaine d'années par le Centre d'Energétique et Procédés de l'école des Mines de Paris, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbure par voie plasma. Il concerne plus particulièrement la production de gaz de synthèse assistée par plasma hors équilibre à partir d'essence.

Les principaux objectifs de ce travail concernent, dans un premier temps, le développement d'une nouvelle technologie plasma non thermique et son évaluation par rapport aux systèmes existants. Puis

l'étude des réactions mises en jeu dans ce type de système pour mieux comprendre le rôle catalytique du plasma.

Plan du manuscrit

Le premier chapitre est consacré au contexte et à l'état de l'art. Après une description générale de la filière hydrogène, nous abordons la problématique de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique pour des applications embarquées et plus spécifiquement du reformage embarqué. La suite du chapitre est consacrée à la présentation des différents types de plasma non thermiques ainsi qu'à l'analyse des travaux antérieurs sur le reformage assisté par plasma hors équilibre.

Le deuxième chapitre traite du développement d'un dispositif expérimental original. Il est composé d'une torche plasma, de son alimentation électrique et des outils d'analyse, de caractérisation et de diagnostic associés. Après une description succincte des différents prototypes de torches plasma développés, nous abordons la question de l'alimentation électrique et du couplage entre la décharge et son alimentation. Pour cela deux types d'alimentation sont étudiés : une alimentation électrique conventionnelle basée sur un transformateur haute tension et une alimentation électronique originale basée sur un convertisseur à résonance. La fin de ce chapitre est consacrée à la caractérisation du système couplé en fonctionnement non réactif à l'air.

Le troisième chapitre est dédié à la modélisation. Après la description des principales réactions caractéristiques du reformage et la présentation des principaux paramètres, nous présentons ensuite successivement une étude thermodynamique ainsi qu'une étude cinétique basée sur trois approches successives de complexité croissante.

Le quatrième chapitre concerne la partie expérimentale de cette étude. Il se compose de quatre parties. Après une description complète du banc d'essai, des systèmes d'analyse, de diagnostic et d'acquisition de données, nous présentons les principaux résultats expérimentaux et comparons ces résultats par rapport à ceux issus de la littérature. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation du reformeur en tant que composant du système global associé à la pile à combustible, ainsi qu'à la présentation d'un certain nombre de perspectives d'évolution de la technologie en vue de son optimisation.

Chapitre I

Etat de l'art Contexte

- 1 - L'hydrogène
- 2 - L'hydrogène vecteur énergétique pour des applications embarquées.
- 3 - Les plasmas
- 4 - Les arcs non thermiques
- 5 - Etat de l'art des dispositifs de reformage assistés par plasma hors équilibre

Table des matières du chapitre I

1 - L'HYDROGENE

1.1 - GENERALITES	11
1.2 - ECONOMIE MONDIALE DE L'HYDROGENE	12
1.3 - PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES FOSSILES	13
1.3.1 - <i>Procédés industriels de production d'hydrogène</i>	14
• Vaporeformage	14
• Oxydation partielle.....	14
• Reformage "autotherme"	15
• Reformage à sec	15
• Gazéification du charbon.....	15
1.3.2 - <i>L'hydrogène, sous produit industriel</i>	15
• Production de Noir de carbone.....	16
• Vapocraquage	16
• Vaporeformage sélectif	16
• Reformage catalytique.....	16
• Cokéfaction du charbon.....	16
1.3.3 - <i>Procédés alternatifs : cas du craquage</i>	17
• Craquage thermique	17
• Craquage catalytique direct	17
1.4 - CONVERSION ET PURIFICATION DU GAZ DE SYNTHESE	18
1.4.1 - <i>Conversion du gaz à l'eau "Water Gas Shift"</i>	18
1.4.2 - <i>Oxydation préférentielle</i>	18
1.5 - CONCLUSION	18

2 - L'HYDROGENE VECTEUR ENERGETIQUE POUR DES APPLICATIONS EMBARQUEES

2.1 - FILIERE HYDROGENE ET PILE A COMBUSTIBLE	19
2.2 - CAS DES APPLICATIONS EMBARQUEES	21
2.3 - STOCKAGE DE L'HYDROGENE.....	21
2.3.1 - <i>Stockage par compression</i>	22
2.3.2 - <i>Stockage sous forme liquide (cryogénique)</i>	22
2.3.3 - <i>Borhydrure de sodium "NaBH₄"</i>	24
2.3.4 - <i>Hydrures métalliques</i>	24
2.3.5 - <i>Charbon actif, Nanotubes et Nanofibres de carbone</i>	25
2.3.6 - <i>Les Chlathrates</i>	25
2.3.7 - <i>Conclusion concernant le stockage d'hydrogène dans les véhicules</i>	25
2.4 - PRODUCTION EMBARQUEE D'HYDROGENE.....	26
2.5 - CONCLUSION	27

3 - LES PLASMAS

3.1 - DEFINITION	29
3.2 - DIFFERENTS TYPES DE PLASMAS	30
3.2.1 - <i>Caractéristique courant tension</i>	30
3.2.2 - <i>Théorie des plasmas</i>	31
3.2.3 - <i>Théorie du Streamer</i>	32
3.2.4 - <i>Chimie dans les phénomènes de décharge</i>	34
3.3 - INTERET DES PLASMAS HORS EQUILIBRE DANS LE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA	34
3.4 - PLASMAS HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	35
3.4.1 - <i>Décharges corona à pression atmosphérique</i>	35
• Caractéristiques des décharges et des sources de décharges corona	35
3.4.2 - <i>Décharges à barrière diélectrique (DBDs)</i>	37
• Caractéristiques des DBDs	37
3.4.3 - <i>Décharge luminescente uniforme à pression atmosphérique (OAUGDP)s</i>	38
• Caractéristiques des OAUGDP et de leur alimentation électrique	39
3.4.4 - <i>Décharge électrique micro-ondes</i>	40
3.4.5 - <i>Décharge à arc glissant</i>	41
3.5 - CONCLUSION ET CHOIX D'UNE TECHNOLOGIE PLASMA	41

4 - LES ARCS NON THERMIQUES

4.1 - REACTEUR A ELECTRODES PLANES : "GLIDARC"	43
4.2 - REACTEUR A ARC TOURNANT "ROTARC"	44
4.3 - REACTEUR "PLASMATRON" A ELECTRODES POINTE / CONE	45
4.4 - REACTEUR "PLASMATRON" A ELECTRODES TUBULAIRES	45
4.5 - REACTEUR MULTI - ARCS A ELECTRODE DE MASSE AXIALE	47
4.6 - REACTEUR A DISQUE PLASMA	48
4.7 - REACTEUR A DECHARGES "TORNADO" : GAT	49
4.8 - REACTEUR A ELECTRODE CENTRALE TOURNANTE "GLIDARC II"	51
4.9 - CONCLUSION	52

5 - DISPOSITIFS DE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE

5.1 - PSFC-MIT	54
5.2 - DREXEL PLASMA INSTITUTE	55
5.3 - SOCIETE "ETUDE CHIMIQUE ET PHYSIQUE"	57
5.4 - SIEMENS	58
5.5 - GREMI	60
5.6 - DEPARTEMENT D'INGENIERIE CHIMIQUE DU "TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY"	62
5.7 - DEPARTEMENT DE CHIMIE APPLIQUEE DE L'UNIVERSITE DE WASEDA	62
5.8 - EQUIPE PLASMA DU CEP	64

6 - CONCLUSION

65

1 - L'hydrogène

1.1 - Généralités

L'hydrogène, du grec *hudôr*, "eau" et *gennen*, "générer", fut découvert en 1766 par H. Cavendish, mais Lavoisier lui donna son nom définitif. Premier élément du tableau périodique, c'est le plus abondant de l'univers dont il constitue 75 % de la masse. En composition chimique, sa présence la plus commune est dans l'eau. Il apparaît également dans les matières organiques, comme celles qui constituent les êtres vivants, ainsi que dans le pétrole et le gaz naturel. Constitué d'un proton et d'un électron, l'atome d'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, et donc le plus léger. Lorsqu'il n'est pas associé à des atomes différents, l'hydrogène se présente, dans des conditions standards, sous la forme d'un gaz diatomique : le dihydrogène H₂.

Il est présent naturellement dans l'air sous forme de traces (0,5 ppm). Quelques données thermodynamiques du dihydrogène comparées à celles du méthane (principal constituant du gaz naturel) sont rappelées ci-dessous.

Propriété	H ₂	CH ₄
PCI (Pouvoir calorifique inférieur)	120 kJ/g 11 kJ/l (1 atm) 4700 kJ/l (700 atm) 8500 kJ/l (liquide)	50 kJ/g 33 kJ/l (1 atm) 15400 kJ/l (700 atm) 20920 kJ/l (liquide)
PCS (Pouvoir calorifique supérieur)	142 kJ/g	55.6 kJ/g
Densité gazeuse à 273 K et 1 atm	0.087 kg/m ³	0.65 kg/m ³
Densité liquide	70.8 kg/m ³ (20.3 K)	422.8 kg/m ³ (112 K)
Chaleur spécifique à pression constante (Cp)	14.8 J/g/K	2.22 J/g/K
Température de solidification (à 1 atm)	14.0 K	91 K
Température d'ébullition (à 1 atm)	20.3 K	112 K
Température critique	33.3 K	191 K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K	813 K
Température de flamme dans l'air à 300 K	2318 K	2148 K
Limites d'inflammabilité dans l'air (vol %)	4-75	5.3-15
Limites de détonation dans l'air (vol %)	13-65	6.3-13.5
Energie minimale d'inflammation (J)	20	290
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61 cm/s	0.16 cm/s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s	37 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2.0 km/s	1.8 km/s
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol)	29.6 % (H ₂)	9.5 % (CH ₄)

Table. 1 - Données thermodynamiques de l'hydrogène et du méthane [1]

Un kilogramme d’hydrogène contient 2.4 fois plus d’énergie qu’un kilogramme de méthane et trois fois plus d’énergie qu’un kilogramme d’essence. En revanche, l’hydrogène occupe, à masse égale, beaucoup plus de volume que tout autre gaz. Ainsi pour produire autant d’énergie qu’un litre d’essence, il faut environ sept litres d’hydrogène comprimé à 700 bars.

1.2 - Economie mondiale de l’hydrogène

La consommation mondiale d’hydrogène est aujourd’hui d’environ 50 millions de tonnes par an (~140 Mtep), ce qui représente moins de 2 % de la consommation mondiale d’énergie. La quasi-totalité de l’hydrogène produit est directement consommée sur place dans l’industrie chimique et pétrochimique, principalement pour : la synthèse de l’ammoniac (50 %), le raffinage et la désulfuration des hydrocarbures (37 %), la synthèse du méthanol (12 %). Seulement 1 % de la production d’hydrogène est utilisée comme vecteur énergétique, principalement dans le cadre des applications spatiales. Ainsi la majeure partie de la production mondiale est “auto-produite” et “auto-consommée” et n’apparaît pas sur le marché qu’alimentent les grands producteurs de gaz industriels que sont Air Liquide, Air products, Praxair, Linde et BOC. Il s’agit cependant d’un marché en forte croissance.

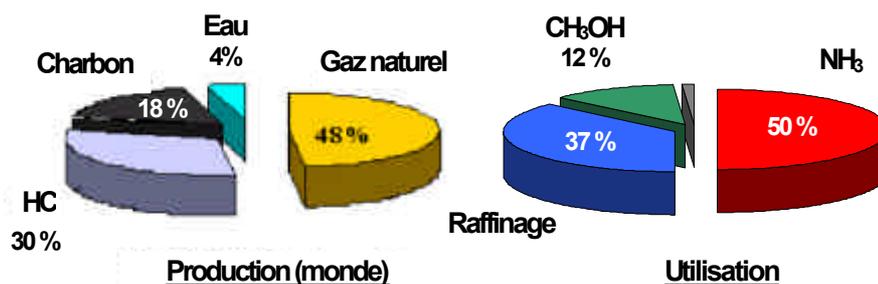


Fig.1 - Production et utilisation mondiale de l'hydrogène en 2002 [2]

Aujourd’hui, seulement 4 % de l’hydrogène mondial est produit par électrolyse de l’eau. 96 % provient de combustibles fossiles par reformage du gaz naturel (48 %), d’hydrocarbures liquides (30 %) et par gazéification du charbon (18 %). Dans le cas de l’utilisation d’énergie fossile, l’intérêt de l’hydrogène en tant “qu’énergie propre” est limité car sa production s’accompagne inévitablement d’émissions de dioxyde de carbone. Cependant, pour des raisons économiques et technologiques, ce sont les procédés de reformage qui sont aujourd’hui les plus compétitifs. On distingue trois principaux procédés de reformage : le vaporeformage, l’oxydation partielle et le reformage autotherme. Le vaporeformage du gaz naturel est aujourd’hui la technologie la plus largement développée.

La production d'hydrogène est très énergivore car l'hydrogène est extrait de molécules particulièrement stables. L'industrie de masse s'est donc naturellement orientée vers les options les plus efficaces du point de vue économique. Nous donnons dans la table suivante [Table. 2] le coût des principaux procédés de l'hydrogène en fonction des énergies primaires. Ces données sont issues d'une étude du ministère de l'économie des finances et de l'industrie effectuée en 2002 [2].

	Procédés	Coût de l'H ₂ (Euros/GJ) en PCI*
Reformage Gazéification	Vaporeformage du gaz naturel**	6 à 8
	Oxydation partielle des résidus pétroliers	7 à 11
	Vaporeformage du naphta	9.5
	Gazéification du charbon***	13 à 15
	Gazéification de la biomasse	10 à 18
Electrolyse	Electrolyse de l'eau lorsque l'électricité provient :	
	- Réseau	25
	- Photovoltaïque	37 à 76
	- Solaire thermique	45 à 73
	- Eolien	30 à 46
	- Hydraulique	11

* Pouvoir calorifique inférieur de l'H₂ = 120 GJ / tonne

** prix du gaz naturel en Europe mai 2002 = 3.2 euros / GJ

*** prix du charbon en Europe mai 2002 = 1.3 euros / GJ

Table. 2 - Coûts des principaux procédés de production de l'hydrogène en fonction de la source d'énergie primaire. [1]

1.3 - Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures fossiles

Les cinq principaux procédés industriels de production d'hydrogène sont : le vaporeformage, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, le reformage "à sec" et la gazéification du charbon. Ils conduisent tous, dans une première étape, à la production de gaz de synthèse : principalement composé d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Dans une seconde étape le monoxyde de carbone peut être converti en hydrogène (réaction de "water gas shift"). Certaines activités principalement dans la pétrochimie et la synthèse de chlore et de soude génèrent également de l'hydrogène comme produit secondaire.

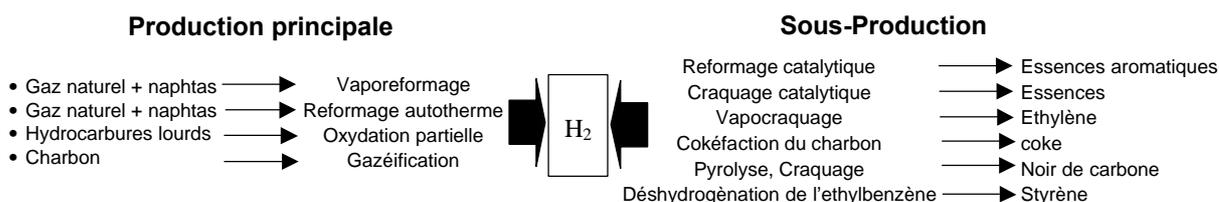


Fig.2 - Principaux procédés de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbure

L’essentiel de ce qui suit est issu de [3, 4, 24].

1.3.1 - Procédés industriels de production d’hydrogène

- **Vaporeformage**

Le reformage à la vapeur, ou vaporeformage, est le procédé de production d’hydrogène, le plus utilisé dans l’industrie. Il consiste à transformer les charges légères d’hydrocarbures (gaz naturel, naphtha...), en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d’eau [5-7]. Ce n’est pas un procédé récent puisque les premiers développements du vaporeformage de l’éthane datent de 1926 [8-9].



La réaction de vaporeformage est endothermique. Les réacteurs de vaporeformage travaillent à des températures comprises entre 800 °C et 1000 °C et à des pressions comprises entre 20 et 30 bars. Le fait de travailler à haute température et haute pression est l’unique moyen de réduire le coût de purification et de compression avant l’utilisation du gaz produit. Le ratio H₂O/C est habituellement 2 à 4 fois plus grand que le rapport stœchiométrique. L’excès d’eau est utilisé pour convertir le monoxyde de carbone en utilisant la réaction de “water gas shift” (WGS) dans un second réacteur.

Le vaporeformage peut être réalisé en présence (ou en l’absence) de catalyseur. L’utilisation d’un catalyseur, généralement sur support d’alumine (Cu/MnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ ou Ni/ Al₂O₃,...), permet de réduire les températures et d’augmenter la cinétique des réactions. Ceci se traduit par une réduction de la dépense énergétique, tout en induisant une augmentation de la sélectivité en CO₂, car à basse température, l’équilibre de la réaction du “water gas shift” (WGS) est déplacé vers la formation de dioxyde de carbone et d’hydrogène.

- **Oxydation partielle**

La réaction d’oxydation partielle (POX) est exothermique, elle peut être catalytique ou non catalytique [10]. Les réacteurs travaillent généralement à des pressions élevées, qui peuvent atteindre 100 bars. Les réactifs sont préchauffés autour de 300 °C, la température dans le réacteur peut atteindre 1000 à 1400 °C. L’équation globale de la réaction peut s’écrire :



Les hautes températures atteintes dans le réacteur favorisent la décomposition des hydrocarbures, et conduisent à la formation de suies, ou même de coke dans le cas des hydrocarbures lourds. Cette décomposition peut être inhibée en présence d’un catalyseur, comme le Ni/Al₂O₃.

L’oxydation partielle est un procédé intéressant puisqu’il ne nécessite pas d’apport d’énergie externe et que quasiment tous les types de charge peuvent être utilisés. Néanmoins, le rapport H₂/CO est inférieur à celui obtenu dans le cas du vaporeformage. Pour une même charge d’hydrocarbure, l’oxydation partielle produit moins d’hydrogène que le vaporeformage. La cinétique de la réaction d’oxydation partielle est plus rapide que celle du vaporeformage. L’utilisation d’oxygène pur ou d’air enrichi en oxygène peut être une option intéressante notamment dans la perspective de réduction des NO_x.

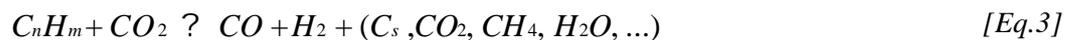
- **Reformage “autotherme”**

Le reformage “autotherme” (ATR) combine l’oxydation partielle et le vaporeformage. Cette opération peut être catalysée ou non catalysée. Ce procédé a été développé vers la fin des années 50 par Haldor Topsoe. La réaction se produit en deux étapes. La première consiste à oxyder partiellement le combustible (à l’oxygène pur ou à l’air) afin de fournir des hydrocarbures légers et la chaleur nécessaire à la deuxième étape. Cette étape produit principalement de l’hydrogène, des hydrocarbures légers, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l’eau. La seconde étape s’apparente au vaporeformage.

Dans le cas du procédé non catalysé, une étude cinétique [11] montre que les réactions ne restent ni stœchiométriques ni totales au cours du temps. D’où la nécessité de fonctionner en excès d’eau afin de déplacer les réactions du côté de la production de gaz de synthèse. Pour obtenir des conversions significatives et favoriser la cinétique, la température de réaction doit être supérieure à 1100 °C. De nombreux procédés sont basés sur cette combinaison de réactions dont le procédé SBA-Topsoe. Cette méthode est particulièrement adaptée aux charges légères (gaz naturel, GPL...).

- **Reformage à sec**

La réaction de reformage “à sec” est endothermique, elle utilise généralement des catalyseurs à base de nickel [12].



Cette réaction présente l’avantage de consommer le dioxyde de carbone, souvent présent dans le gaz naturel. Du point de vue industriel, le reformage “à sec” est très peu utilisé car il est fortement endothermique et car il conduit à la formation de dépôt de carbone.

- **Gazéification du charbon**

Il s’agit d’un procédé très ancien, puisque la gazéification de la houille a été très largement utilisée dès le début du 19^{ème} siècle. Le procédé le plus utilisé est celui du “gaz à l’eau” où de la vapeur est projetée sur du coke incandescent. Le produit obtenu après diverses purifications contient en volume 50 % d’hydrogène, du méthane et du monoxyde de carbone. Dans les cinquante dernières années, cette filière a été largement remplacée au profit du gaz naturel. La gazéification demeure néanmoins encore pratiquée dans certains pays, notamment en Chine et en Afrique du Sud. Il existe également une autre voie de gazéification du charbon, la gazéification indirecte, qui consiste à faire réagir de l’hydrogène avec du charbon pour produire du méthane ou des hydrocarbures légers qui seront ensuite convertis en hydrogène par réaction avec de la vapeur d’eau.

1.3.2 - L’hydrogène, sous produit industriel

Dans de nombreux procédés industriels, notamment en pétrochimie, l’hydrogène est un sous-produit directement utilisé dans d’autres applications, en particulier pour le raffinage des carburants. La demande externe ne cesse d’augmenter et l’industrie chimique n’arrive pas à y répondre car elle fait difficilement face à ses besoins propres.

- **Production de noir de carbone**

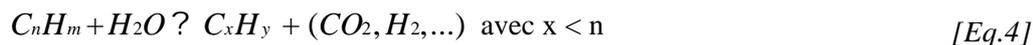
L’hydrogène est un sous produit des procédés de fabrication de noir de carbone. Dans les procédés de combustion, l’hydrogène est généralement produit en faible concentration et peut difficilement être valorisé. Cependant, certains procédés particuliers : procédés “Thermal black” ou “Acetylene black” produisent de l’hydrogène pur comme sous produit de la réaction [13].

- **Vapocraquage**

Le vapocraquage repose essentiellement sur l’instabilité à haute température des paraffines et des naphènes. Le procédé est basé sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de vapeur d’eau. Il produit de l’éthylène, du propylène ainsi que des coupes C₄ et C₅₊. Les deux réactions principales sont la coupure des liaisons C-C et la formation d’hydrocarbures non saturés assortie de libération d’hydrogène.

- **Vaporeformage sélectif**

Le vaporeformage sélectif, produit des hydrocarbures plus légers et est utilisé pour le retraitement des composés aromatiques [14].



Un exemple de vaporeformage sélectif est la désalkylation à l’eau du toluène [16]. Ce procédé n’est cependant plus du tout d’actualité puisqu’il conduit à la production de benzène, désormais banni de la formulation des carburants.

- **Reformage catalytique**

Le procédé de reformage catalytique a pour objectif principal de modifier la composition des coupes pétrolières légères afin d’augmenter leur indice d’octane. Ce procédé, utilisé dans l’industrie pétrolière, produit des quantités importantes d’hydrogène comme sous produit. Les réactions chimiques mises en œuvre au cours du reformage catalytique sont nombreuses (déshydrogénation, déshydrocyclisation, isomérisation, ...). L’ensemble de ces réactions requiert une température de l’ordre de 500 °C. Les catalyseurs utilisés sont du type platine sur alumine. Une diminution de la pression entraîne une augmentation de la production d’hydrogène et une amélioration de la qualité et de la quantité du reformat. Malheureusement une forte augmentation de la “cokéfaction” en résulte [15].

- **Cokéfaction du charbon**

Dans le procédé de cokéfaction, le charbon est distillé dans un four à coke, en l’absence d’oxygène. Le coke produit est constitué de carbone très pur qui possède une structure poreuse et très résistante. Le procédé de cokéfaction dégage aussi un gaz riche en hydrogène qui contient également d’autres hydrocarbures légers (méthane, éthylène, ...)

1.3.3 - Procédés alternatifs : cas du craquage

- **Craquage thermique**

L'hydrogène peut être produit par craquage d'hydrocarbure selon la réaction suivante :



Ce procédé est particulièrement intéressant car il permet de réaliser la co-synthèse de deux produits valorisables : carbone sous forme nanostructurée et hydrogène. Il s'agit d'une voie de décarbonisation directe des combustibles qui, dans le contexte actuel de réduction des émissions de gaz à effet de serre, apparaît comme une voie prometteuse.

La décomposition thermique d'un hydrocarbure est en général endothermique et nécessite un important apport d'énergie. Parmi les voies envisagées, les procédés plasma sont particulièrement intéressants, car ils permettent l'apport d'énergie en l'absence de combustion et l'accès à de très hautes températures qui conduisent à la décomposition totale de l'hydrocarbure et à la synthèse de nanostructures de carbone à forte valeur ajoutée. Un procédé plasma basé sur une technologie à arc triphasé est en cours de développement au CEP depuis une dizaine d'années en collaboration avec PROMES-CNRS et la société TIMCAL [16-20].

Parallèlement la société norvégienne Kvaerner a développé un procédé voisin basé sur une technologie à courant continu, en collaboration avec SINTEF. Une unité industrielle d'une capacité de production de 3.10^4 tonnes/an de noir de carbone et de 7.10^7 Nm³/an d'hydrogène, a même été développée au Canada par la société KARBOMONT. D'après les informations dont nous disposons, cette installation n'a jamais été réellement opérationnelle.

- **Craquage catalytique direct**

Une autre voie envisagée, notamment par Muradov [21] et Steinberg [22] concerne le craquage catalytique direct. La formation de carbone s'effectue par décomposition de l'hydrocarbure sur le catalyseur à des températures inférieures à celle du craquage thermique. Cette approche fait l'objet d'études et de dispositifs expérimentaux développés à l'échelle du laboratoire. Une étude économique [22] montre que si le carbone produit peut être valorisé, ce procédé pourrait être compétitif pour la production d'hydrogène. Néanmoins ce procédé souffre d'une importante limitation technologique, du fait de la désactivation du catalyseur sous l'effet d'un dépôt de carbone à sa surface. Sa régénération est donc indispensable, elle peut être effectuée :

- soit par oxydation à l'air



- soit par gazéification à la vapeur d'eau



L'étude [23] montre qu'il est envisageable d'utiliser un cycle craquage-régénération à l'eau (gazéification à l'eau) pour un système embarqué.

1.4 - Conversion et purification du gaz de synthèse

1.4.1 - Conversion du gaz à l’eau “Water Gas Shift”

Bien que le gaz de synthèse puisse être utilisé directement dans certains procédés chimiques, notamment pour la synthèse de méthanol, la production d’hydrogène nécessite la conversion du monoxyde de carbone en hydrogène par réaction avec de la vapeur d’eau. C’est la réaction de “water gas shift”.



Cette réaction est totale à 250 °C, mais elle se caractérise par une cinétique lente qui nécessite des volumes de réacteur importants. En pratique, on développe des solutions de compromis qui aboutissent à la conversion “presque totale” du monoxyde de carbone tout en réduisant la taille des réacteurs et les temps de séjour. La contrepartie réside dans une proportion résiduelle de l’ordre de 1 % de monoxyde de carbone qui peut être éliminée par une opération complémentaire (oxydation préférentielle).

1.4.2 - Oxydation préférentielle

Certaines applications, comme l’alimentation des piles à combustible de type PEM, nécessitent une très grande pureté en hydrogène et / ou une très faible teneur en monoxyde de carbone. On procède dans ce cas à l’oxydation préférentielle (PROX) du monoxyde de carbone dans un réacteur à une température comprises entre 100 °C et 200 °C (largement inférieure à la température d’auto inflammation du combustible) avec un catalyseur à base de platine. Cette réaction est exothermique et nécessite des précautions particulières pour ne pas détériorer le catalyseur. Cette filière est très performante et permet de faire chuter le taux de monoxyde de carbone en dessous de 10 ppm.

1.5 - Conclusion

Actuellement, l’hydrogène est presque exclusivement utilisé en tant que produit chimique et ses applications énergétiques sont extrêmement limitées. Pour des raisons économiques, il est aujourd’hui presque exclusivement produit à partir de combustibles fossiles. Néanmoins avec le développement des piles à combustible et la nécessité de réduire les émissions de dioxyde de carbone, son utilisation en tant que vecteur énergétique offre des perspectives largement supérieures aux utilisations actuelles.

2 - L'Hydrogène vecteur énergétique pour des applications embarquées

2.1 - Filière hydrogène et pile à combustible

Les sources renouvelables (hydraulique et éolienne) représentent une infime partie de l'énergie motrice. Dans sa quasi totalité, celle-ci provient de moteurs thermiques dont le rendement moyen est de l'ordre de 15 %. Aujourd'hui les piles à combustible directement alimentées en hydrogène atteignent des rendements nets de l'ordre de 50 %, ce qui suscite un intérêt certain pour cette filière.

Le principe de la pile à combustible fut énoncé pour la première fois en 1802 par Sir Henry Davy, et l'expérience fut réussie 37 ans plus tard par Sir William Grove, mais son développement s'est toujours heurté à des difficultés technologiques et au coût élevé de ses matériaux de constitution. Les progrès réalisés ces dernières décennies promettent cependant aux piles à combustible un bel avenir, aussi bien pour les applications mobiles (transports, électronique portable ...) que pour les installations stationnaires. La pile à combustible est un générateur électrochimique qui permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique. A la différence des cycles thermodynamiques conventionnels, son rendement échappe au rendement de Carnot. Par rapport aux piles primaires et secondaires traditionnelles, la pile est alimentée en continu par un combustible, ce qui permet la production de courant de manière ininterrompue. Bien que certains constructeurs n'excluent pas la possibilité d'utiliser des piles à combustible à haute température MCFC¹ ou SOFC² à bord des véhicules, les piles à combustible basse température de type PEMFC ou PAFC³ se révèlent les plus adaptées au contexte automobile. Une pile à combustible est constituée d'un empilement de cellules élémentaires reliées en série.

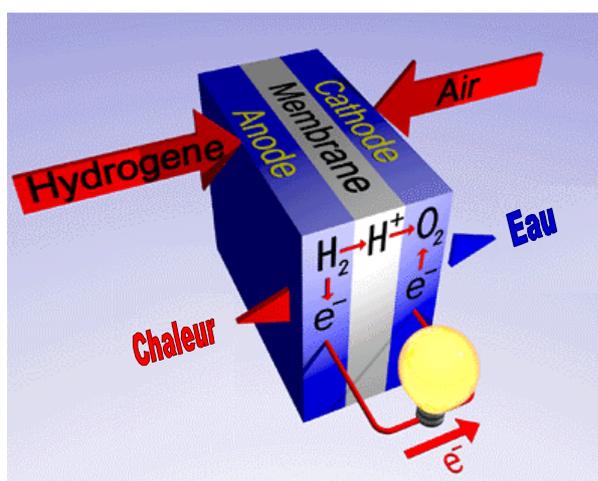


Fig.3 - Cellule élémentaire d'une pile à combustible PEMFC

¹ MCFC piles à carbonate fondu

² SOFC piles à oxyde solide

³ PAFC piles à acide phosphorique

Chaque cellule se compose d’un compartiment alimenté en hydrogène et d’un compartiment alimenté en oxygène (ou air). Les deux compartiments sont séparés par un électrolyte qui autorise le passage des ions mais pas des électrons. Dans les piles de type “PEM” (proton exchange membrane), qui sont aujourd’hui, l’un des types de pile à combustible le plus étudié, l’électrolyte permet la migration des protons (ou ions hydrogène H_3O^+) de l’anode vers la cathode. Les électrons générés lors des réactions circulent de l’anode à la cathode en alimentant un circuit électrique extérieur.

Dans les piles de type “PEM”, l’hydrogène est dissocié à l’anode, en protons et en électrons, suivant la réactions :



Réaction qui s’écrit encore en milieu aqueux



A la cathode, l’oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l’eau :



Réaction qui s’écrit encore en milieu aqueux



Les principaux avantages des piles à combustible sont :

- des rendements supérieurs aux convertisseurs thermodynamiques conventionnels.
- un fonctionnement silencieux
- aucune pollution (si l’on exclut l’étape de production de l’hydrogène)
- une dynamique de réponse très rapide

Les principaux obstacles que rencontrent les piles à combustible sont :

- des coûts élevés, dus : à l’utilisation de métaux nobles comme catalyseurs, à la qualité des membranes constituant l’électrolyte et aux plaques bipolaires nécessaires à la mise en série des cellules pour constituer le “stack”.
- des problèmes thermiques liés à la miniaturisation.
- des problèmes de vieillissement et de durée de vie.

2.2 - Cas des applications embarquées

L'utilisation des piles à combustible pour les applications embarquées est particulièrement intéressante, puisque celle-ci permet d'alimenter directement les moteurs électriques (véhicule à pile à combustible FCV) ou d'être couplée à des batteries (véhicule hybride à pile à combustible, HFCV).

L'alimentation des véhicules peut alors s'envisager :

- soit par production centralisée d'hydrogène qui a pour avantage de permettre éventuellement la capture et la séquestration du dioxyde de carbone en provenance des combustibles fossiles. Mais qui se heurte actuellement, aux contraintes techniques de capture et de séquestration du dioxyde de carbone, du stockage de l'hydrogène à bord du véhicule ainsi qu'à l'absence d'infrastructures de distribution. Même si quelques infrastructures pilotes se développent, la mise en place d'une infrastructure globale nécessiterait des investissements colossaux.
- soit par une production décentralisée par petites unités sur site ou par des dispositifs embarqués. Ces solutions ont l'avantage d'utiliser les réseaux de distribution existants, mais elles se heurtent à des rendements moins intéressants et aux émissions inévitables de dioxyde de carbone.

2.3 - Stockage de l'hydrogène

L'hydrogène possède un haut pouvoir calorifique massique : 120 kJ/g comparé à l'essence (42.8 kJ/g), au méthanol (20 kJ/g) et au méthane (50 kJ/g). Cependant c'est aussi le gaz le plus léger (2,016 g/mole H₂), d'où un faible pouvoir calorifique volumique à pression atmosphérique : 11 kJ/L_n face au méthanol (16000 kJ/L_n) et au méthane (32.6 kJ/L_n). Ces caractéristiques sont à l'origine des problèmes de stockage et d'acheminement de l'hydrogène. La densité énergétique volumique de l'hydrogène n'est intéressante qu'à l'état liquide ou comprimé à très haute pression.

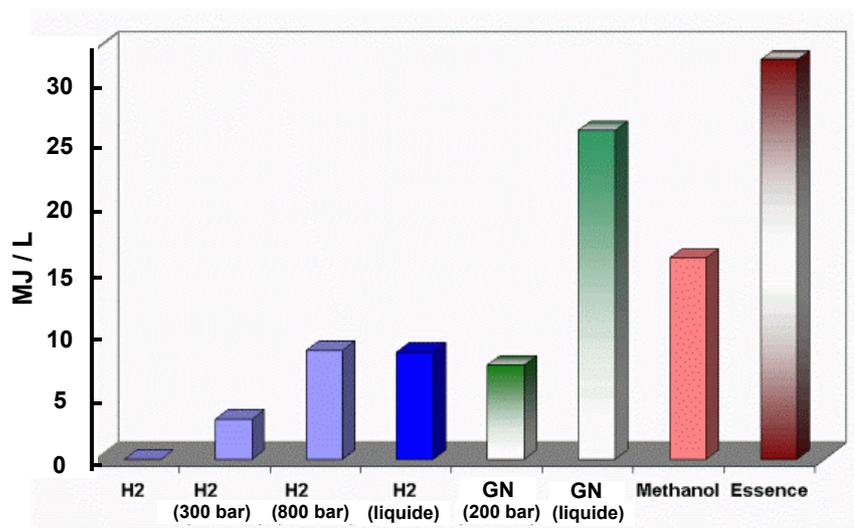


Fig.4 - Densité énergétique volumique de divers combustibles [25]

D'un point de vue technologique, le stockage direct de l'hydrogène pour des applications embarquées pose actuellement certains problèmes. Différentes voies sont étudiées [24] :

2.3.1 - Stockage par compression

Le stockage par compression est l'un des plus étudié actuellement (PSA, Nissan, Daimler Chrysler) : la pression est comprise entre 200 et 700 bars. Des stations service existent déjà : notamment à Munich, Chicago, Détroit ou Hambourg.

La compression nécessite de l'énergie, celle-ci dépend du processus considéré : en pratique le processus de compression isotherme n'est pas réalisable car il est trop long. Dans la réalité on se rapproche d'un processus adiabatique. Aujourd'hui, l'énergie nécessaire pour comprimer l'hydrogène de 1 bar à 700 bars correspond à environ 20 % du PCI.

L'hydrogène peut être stocké dans des bouteilles de quelques litres ou dans des réservoirs de grand volume. Les bouteilles commercialisées actuellement permettent d'obtenir des pressions d'environ 350 bars. Il existe des réservoirs sphériques ou cylindriques : les seconds sont les plus appropriés au cas de l'automobile mais nécessitent une adaptation de l'architecture du véhicule.

Le principal avantage de la compression réside dans la maîtrise de la technologie et dans la rapidité de remplissage. Cependant, cette technique souffre encore de multiples inconvénients :

- une densité énergétique volumétrique limitée par rapport à l'hydrogène liquide
- des problèmes de sécurité qui nécessitent la mise au point de réservoirs résistants aux chocs et adaptés aux véhicules.

2.3.2 - Stockage sous forme liquide (cryogénique)

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké sous forme liquide à 20 K (-253 °C) de la pression ambiante jusqu'à une dizaine de bars. Le procédé de liquéfaction d'hydrogène est complexe. Il est précédé par une étape d'épuration qui consiste à séparer les impuretés susceptibles de se solidifier au cours du traitement cryogénique. L'hydrogène est ensuite refroidi, puis liquéfié en trois étapes :

- Pré - refroidissement jusqu'à 80 K :

Cette étape s'effectue en deux phases :

- la première, par groupe frigorifique permet de réduire la température de 300 K à 230 K
- la deuxième, par cycle à l'azote abaisse la température de 230 K à 80 K. Elle permet de franchir la température d'inversion de Joule-Thomson au dessus de laquelle la détente isenthalpique conduirait à réchauffer le gaz au lieu de le refroidir.

- Refroidissement et liquéfaction de 80 K à 20 K :

Cette étape est réalisée soit par un cycle frigorifique à l'hélium (cycle Brayton), soit par un cycle frigorifique à l'hydrogène (cycle Claude). Ces deux cycles sont composés d'une succession de compressions et de détentes avec extraction de chaleur, qui amènent l'hydrogène gazeux à la température de 20 K. L'hydrogène est finalement liquéfié par une détente supplémentaire de type Joule-Thomson.

- Conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène

La conversion de l'ortho-hydrogène "o-H₂" (dont les spins nucléaires des deux atomes sont parallèles) en para-hydrogène "p-H₂" (caractérisé par des spins nucléaires opposés), est une étape primordiale qui permet d'éviter une vaporisation et donc une perte d'hydrogène liquide dans le stockage. Cette étape, exothermique et naturellement lente est catalysée (généralement par un oxyde de fer comme le "Fe(OH)₃").

La liquéfaction d'hydrogène nécessite environ 36 à 50 kJ/g, ce qui représente 30 à 40 % du pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène. C'est un coût énergétique très élevé, auquel s'ajoute l'incidence de la complexité du système de stockage à très basse température [Fig.5].

Pour éviter les pertes thermiques, les réservoirs possèdent des parois multiples. L'espace inter-paroi est soit sous vide, soit rempli de super isolants ou d'air liquide (procédé Linde Gas). Les réservoirs sont en acier mais les constructeurs tentent de développer des matériaux composites plus légers. En considérant le poids du réservoir, les densités énergétiques obtenues avec les technologies actuelles se situent aux alentours de 22 kJ/g.

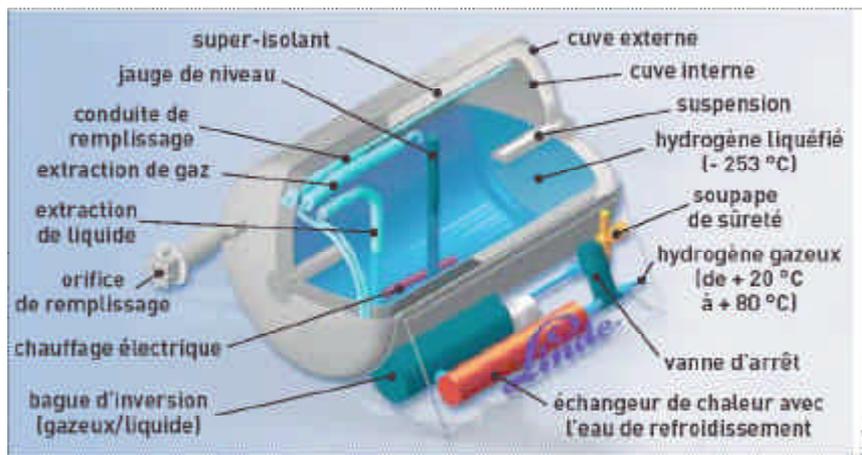


Fig.5 - Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide [25]

Par rapport à un dispositif de reformage embarqué, le réservoir nécessite peu de place, d'où le choix de BMW, Opel et Daimler Chrysler pour ce type de stockage. Le remplissage est une technologie qui est aujourd'hui maîtrisée, avec des stations service spécialisées comme celles de Munich. Cependant, au vu des faibles températures, les pertes thermiques sont inévitables ce qui induit l'évaporation d'une partie de l'hydrogène (phénomène de "boil off"). Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce "boil off" à 1 % d'évaporation par jour.

Les principaux industriels du stockage sous forme cryogénique de l'hydrogène sont : Air Liquide, Linde Gas, Messer Griesheim.

2.3.3 - Borhydrure de sodium “NaBH₄”

Le procédé est basé sur la réaction entre le borhydrure de sodium NaBH₄ et l'eau, qui produit de l'hydrogène et du borate de sodium NaBO₂. Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur généralement à base de cobalt ou de ruthénium.



Cette méthode de stockage est celle mise au point par Millenium Cell, qui l'envisage pour des applications portables, stationnaires et automobiles. Elle est aussi utilisée par Daimler Chrysler sur la “Necar 5” et PSA sur son prototype “H₂O” [Fig.6]. Les résultats annoncés par Daimler font état de 230 litres pour une autonomie de 500 kilomètres avec comme objectif de ramener ce volume à 160 litres.

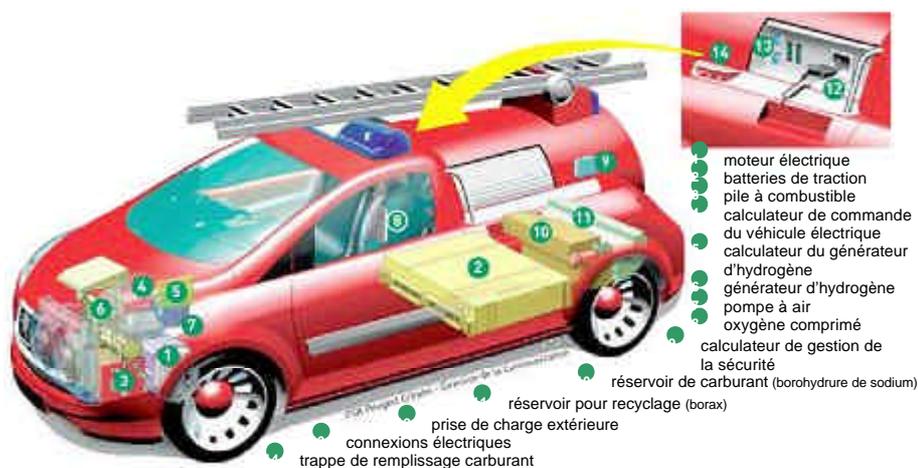


Fig.6 - Prototype hybride (batteries, pile à combustible) H₂O de PSA [24]

Ce procédé s’appuie sur l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable et utilisable dans les applications automobiles. Il peut d'ailleurs être stocké dans des réservoirs traditionnels. Cette technologie offre également l'avantage de fonctionner à température ambiante, à faible pression et surtout de produire un hydrogène exempt de monoxyde de carbone et autres impuretés. Cependant, il reste encore des verrous technologiques : émissions spontanées d'hydrogène, coût du catalyseur, récupération et recyclage du borate de sodium NaBO₂

2.3.4 - Hydrures métalliques

Quelques éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec l'hydrogène. Parmi ces éléments, certains métaux ou alliages peuvent stocker des atomes d'hydrogène entre leurs atomes et créer des liaisons chimiques [26]. Il s'agit par exemple du Palladium Pd, du Magnésium Mg, de ZrMn₂, Mg₂Ni ou d'alliages comme Mg-Mg₂Ni. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures hautes et basses températures. Le stockage s'effectue à haute pression avec apport de chaleur. La pression de dissociation est fonction de la température : pour des températures comprises entre 0 et 100 °C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars avec des températures plus élevées.

Le déstockage a lieu à basse pression avec évacuation de chaleur. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basses températures : 1,5 MJ/kg ; elles augmentent cependant pour les hydrures hautes températures : 4 MJ/kg (3,5 % massique). La société Ovonic avance même des chiffres autour de 8 MJ/kg (7 % massique) [27].

Cette méthode est sûre et déjà utilisée, elle conduit à l'obtention d'hydrogène très pur. Les pressions mises en jeu sont faibles et la densité énergétique est encore limitée, ce qui implique des réservoirs lourds et volumineux. De plus, la cinétique de remplissage doit être améliorée à basse température et les coûts réduits.

Les principaux industriels du stockage dans les hydrures métalliques sont Ovonic, HERA (un consortium composé de : GfE, Hydro Quebec, Shell Hydrogen).

2.3.5 - Charbon actif, Nanotubes et Nanofibres de carbone

Le stockage de l'hydrogène dans des charbons actifs est connu depuis longtemps. Le remplissage se fait par adsorption [28]. A température et pression ambiantes, les densités massiques sont de 0,5 %, mais à très basse température (-186 °C) et haute pression (60 bars), elles atteignent 8 %. Plus récemment, des méthodes de stockage dans les nanofibres et les nanotubes de carbone ont été étudiées [29], notamment au Centre d'Énergétique et Procédés [30]. Les résultats encourageants annoncés dans la littérature n'ont pas été confirmés. Ce mode de stockage reste cependant prometteur mais se situe toujours à l'état de recherche.

2.3.6 - Les Chlathrates

De nombreuses recherches tentent de confiner l'hydrogène dans des solides appelés chlathrates ou hydrates de gaz, qui sont des structures solides composées de glace et de gaz. Un article récent paru dans la revue nature [31] a montré qu'un mélange d'eau et de tétrahydrofurane (THF) refroidi à 4°C auquel est ajouté de l'hydrogène à une pression de 120 atmosphères, permet d'obtenir un solide contenant 4 g d'hydrogène pour 100 g. En ramenant le solide à la pression atmosphérique, il se décompose et l'hydrogène peut être récupéré. D'autres molécules que le THF pourraient conduire à de meilleures performances.

2.3.7 - Conclusion concernant le stockage d'hydrogène dans les véhicules

Le stockage de l'hydrogène dans les véhicules est aujourd'hui largement étudié. Différentes technologies existent mais restent actuellement limitées en termes d'efficacité, de coût et d'implantation à bord d'un véhicule. A ceci, s'ajoute l'absence d'infrastructure de distribution d'hydrogène. Une alternative développée dans le paragraphe suivant consiste à produire l'hydrogène directement à bord du véhicule.

2.4 - Production embarquée d’hydrogène

Certaines grandes compagnies automobiles considèrent qu’une étape intermédiaire avant le passage à une infrastructure “direct hydrogène”, pour le développement des véhicules à piles à combustible à bord des véhicules, réside dans la production embarquée d’hydrogène à partir d’hydrocarbures. Ce qui se justifie par leur disponibilité à travers les réseaux de distribution existant et leur densité volumique d’énergie élevée [Table. 1].

La production embarquée d’hydrogène doit cependant faire face à des contraintes d’ordre technologique et économique.

Comme représenté sur le schéma [Fig.7], le système de reformage pour l’alimentation d’une pile à combustible de type PEMFC est un système dans lequel le contrôle de la pureté des gaz, de la gestion dynamique des flux des réactifs et des flux de chaleur est primordial, ce qui en fait un système complexe et coûteux. Ce type de système est généralement constitué des éléments suivants :

- reformeur
- système de purification des gaz (“Water-Shift”, PROX,...)
- système de désulfuration
- brûleur
- échangeurs de chaleur
- auxiliaires (régulation, contrôle, supervision, ...)

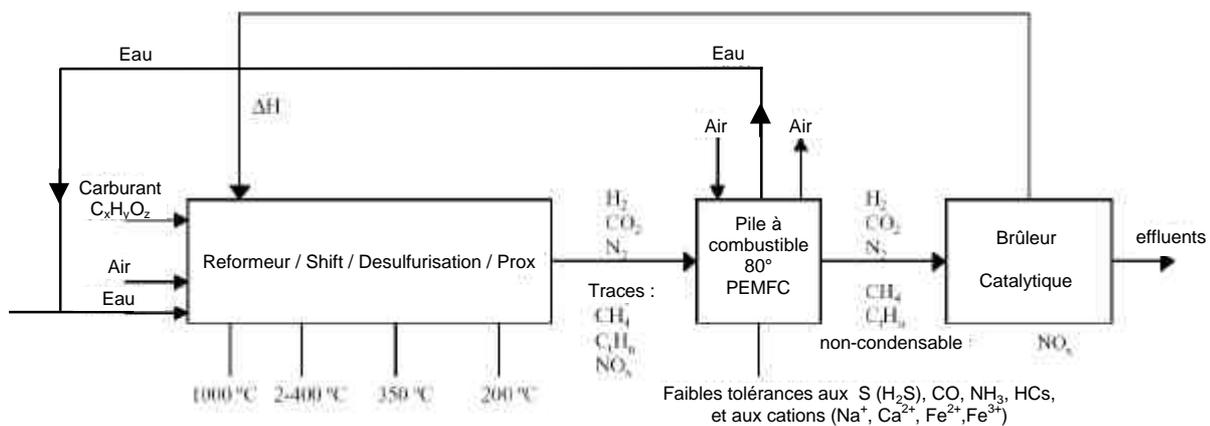


Fig.7 - Schéma simplifié d’un système pile à combustible / reformeur [32]

Les technologies de reformage embarqué actuelles sont principalement des procédés catalytiques. Alors que le reformage catalytique est largement utilisé et maîtrisé à l’échelle industrielle, il souffre cependant, dans le cas d’applications embarquées, d’un certain nombre de limites : compacité, temps de réponse, empoisonnement du catalyseur, coût excessif.

2.5 - Conclusion

La production industrielle d'hydrogène est maîtrisée et fait appel à des procédés matures et optimisés. Cependant, l'utilisation directe d'hydrogène comme vecteur énergétique pour des applications embarquées, doit faire face à l'absence d'infrastructure de système de distribution ainsi qu'à des difficultés technologiques liées au problème du stockage de l'hydrogène. Une étape transitoire probable avant le passage à une infrastructure "directe hydrogène", consiste à produire l'hydrogène à bord du véhicule à partir des carburants automobiles traditionnels. Les dispositifs de reformage embarqués sont des systèmes complexes et non optimisés qui sont aujourd'hui principalement basés sur des procédés catalytiques. Ces systèmes souffrent de certaines limites en terme notamment de compacité, de temps de réponse et d'empoisonnement des catalyseurs. La mise au point de nouveaux dispositifs basés sur l'utilisation de plasma sont susceptibles d'apporter une alternative intéressante aux procédés actuels.

3 - Les Plasmas

3.1 - Définition

Les plasmas constituent le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Ce concept a été introduit par Langmuir et Tonks en 1929. Un plasma est un fluide partiellement ou totalement ionisé constitué de molécules, d'espèces excitées, d'atomes, de radicaux, d'ions et d'électrons.

Ces phénomènes d'ionisations proviennent des collisions entre particules. L'énergie cinétique des particules (électrons, ions, espèces neutres et même photons⁴) est transformée totalement ou partiellement en énergie d'ionisation lors de la collision. Cette activité du milieu caractérise l'agitation des particules. Elle est représentée par la moyenne de l'énergie cinétique de l'ensemble des particules qui est liée à la température par la relation de Boltzmann :

$$\frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_b \cdot T \quad [\text{Eq.14}]$$

Avec m la masse de la particule, $(\overline{v^2})^{1/2}$ la moyenne quadratique de la vitesse de la particule, k_b la constante de Boltzmann et T la température absolue (K).

Cette équation suppose que les vitesses suivent une distribution de type Maxwell-Boltzmann [33].

L'agitation des particules est alors qualifiée d'agitation thermique. Lors d'une ionisation, un ou plusieurs électrons peuvent être émis et entrer à leur tour en collision. S'ils possèdent suffisamment d'énergie, ils peuvent à nouveau ioniser des particules. Ceci constitue un phénomène auto entretenu appelé cascade ou "décharge de Townsend".

Une particule peut être excitée et / ou ionisée :

- soit en chauffant le milieu afin d'augmenter son agitation thermique
- soit en accélérant les espèces chargées présentes dans le milieu (électrons et ions), sous l'action d'un champ électromagnétique pour provoquer l'ionisation d'autres espèces par collision.

L'agitation des électrons n'est pas toujours égale à celle des espèces neutres ou ionisées qui sont plus lourdes que les électrons et donc plus difficiles à accélérer. Ainsi, une température peut être associée à chaque particule en fonction de l'énergie cinétique de la particule considérée. Les électrons possèdent une température "T_e" (température électronique) et les espèces lourdes (ions et espèces neutres) une température "T_L".

$$T_e = \frac{1}{3} \frac{m_e}{k_b} \cdot \overline{v_e^2} \quad T_L = \frac{1}{3} \frac{m_L}{k_b} \cdot \overline{v_L^2} \quad [\text{Eq.15}]$$

⁴ il faut alors considérer l'énergie du photon

Ces températures représentent uniquement l'état d'agitation des particules considérées et ne sont pas égales à la température physique. D'ailleurs, dans le domaine des plasmas hors équilibre thermodynamique, la notion même de température n'a pas de sens, on l'exprime alors comme une énergie, en électron volt.

Ainsi deux grandes catégories de plasmas peuvent être distinguées [Fig.8]. Pour de basses pressions ou pour de faibles puissances (courants), la température électronique T_e et la température des espèces lourdes T_L diffèrent. Dans ces conditions physiques, les espèces lourdes et légères interfèrent peu et se comportent différemment chacune en fonction de leurs caractéristiques propres. Il s'agit alors de plasma hors équilibre ou plasma froid. Lorsque la pression (= nombre d'espèces lourdes par unité de volume) et / ou l'intensité (= nombre de particules chargées par unité de volume) augmentent, le nombre de collisions augmente ce qui homogénéise l'agitation du milieu. Lorsque les particules possèdent toutes la même agitation thermique, $T_e = T_L$, c'est le domaine des plasmas thermiques.

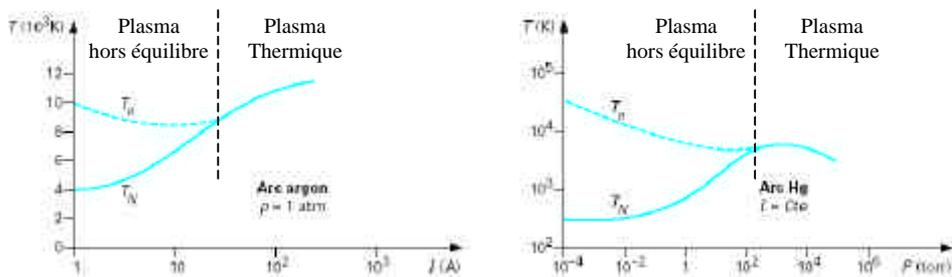


Fig.8 - Evolution de la température des électrons (T_e) et des espèces neutres (T_N) dans une décharge d'arc à pression et courant variable [34]

3.2 - Différents types de plasmas

Le terme plasma regroupe de nombreux domaines et phénomènes et il existe une grande diversité de plasmas autour de nous (flamme, foudre, tube lumineux, arc électrique...), qui peuvent être classés en fonction de la densité d'espèces chargées dans le milieu et de la température électronique [35]. Dans la suite de ce rapport, nous nous intéressons uniquement aux plasmas de type décharge créés par un champ électromagnétique.

3.2.1 - Caractéristique courant tension

L'application d'une tension continue entre deux électrodes reste la méthode la plus classique pour réaliser une décharge.

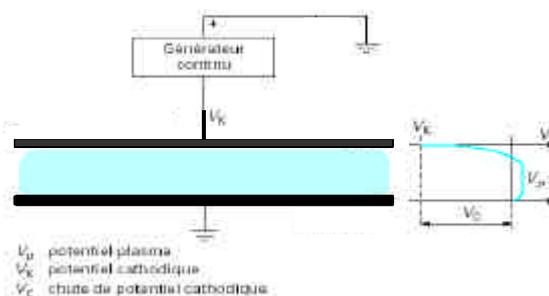


Fig.9 - Génération de décharge à courant et tension continu [34]

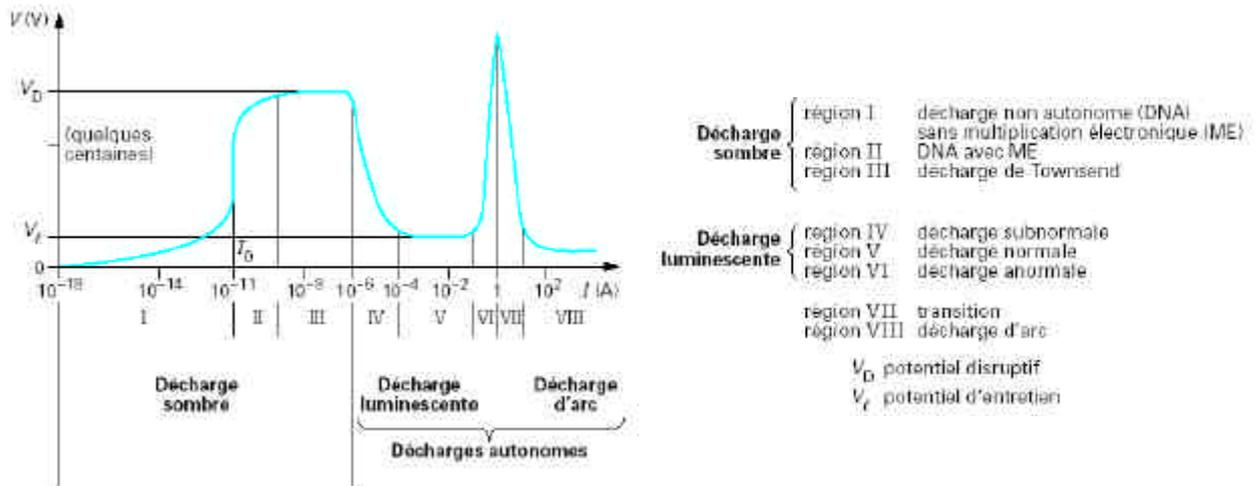


Fig.10 - Caractéristique courant-tension d'une décharge à courant continu [34]

Le graphe de la figure [Fig.10] présente l'évolution de la tension aux bornes d'une décharge en fonction du courant. La caractéristique courant tension de la décharge est composée de différentes zones. Les frontières entre ces zones correspondent à des phénomènes particuliers :

- entre la zone I et II : "1^{ère} avalanche de Townsend"
- entre la zone II et III : "2^{ème} avalanche de Townsend"
- entre la zone III et IV : "claquage électronique"
- puis on évolue vers l'arc thermique avec le pic de transition (zone VI, VII)

3.2.2 - Théorie des plasmas

La figure [Fig.11] représente sur la caractéristique courant tension, les différents régimes de plasma. Pour chaque régime, différents procédés industriels sont associés.

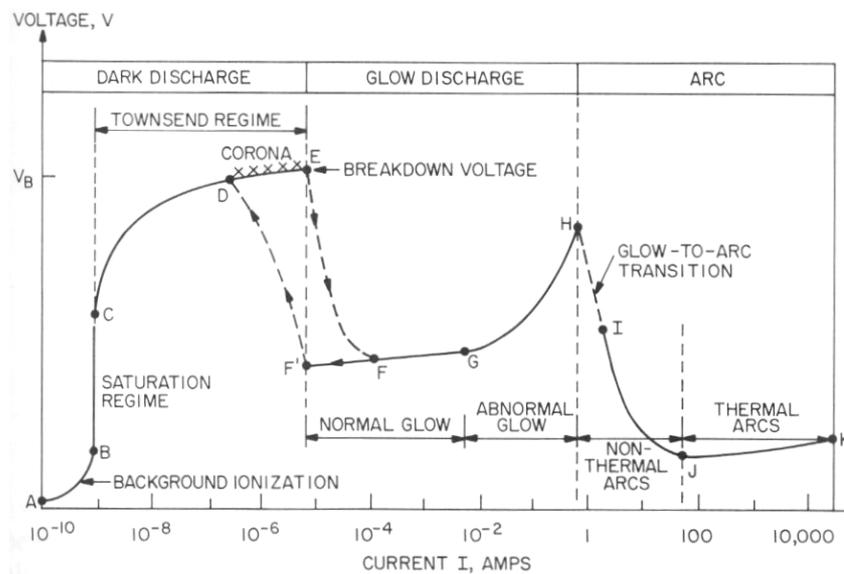


Fig.11 - Caractéristique courant-tension des décharges à courant continu et régimes associés [35]

Initialement, les plasmas étaient générés sous de très faibles pressions. Les théories qui ont été développées pour les plasmas sous vide considèrent les paramètres globaux (vitesse globale, champ global, ...) et des lois statistiques de répartitions.

Dans le cas des plasmas à pression atmosphérique et au-delà, le modèle de Townsend (modèle de comportement global des particules du milieu : champ global, vitesse globale ...) n’est plus applicable [36] et il faut utiliser d’autres modèles comme la théorie des streamers (dards ou filaments locaux) [Fig.12]. Concrètement, cela signifie qu’à de telles pressions, les densités élevées des molécules ne permettent plus de considérer des comportements isotropes et homogènes et ce sont les phénomènes locaux qui priment (champs électriques locaux, propagations locales des streamers...).

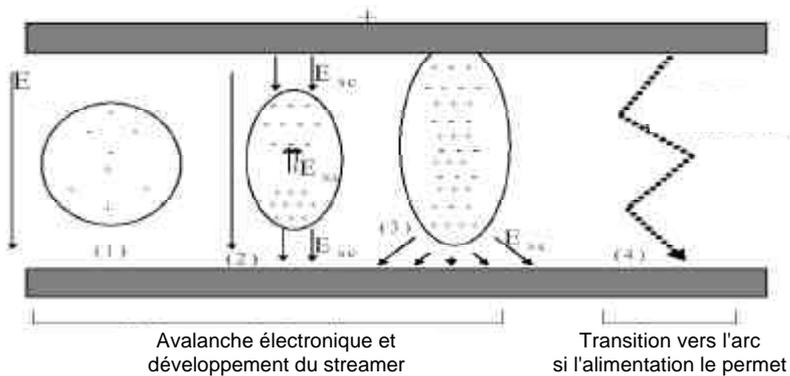


Fig.12 - Représentation du développement d’une décharge [38]

La figure [Fig.12] représente le développement d’une décharge. Les espèces initialement soumises au champ électrique global “E” entre les électrodes, se déplacent et créent des champs électriques locaux “E_{sc}” qui deviennent prépondérants et déclenchent l’ionisation localisée du milieu (décharge filamentaire).

3.2.3 - Théorie du Streamer

D’un point de vue purement théorique, le développement d’un streamer / décharge filamentaire ne nécessite qu’un unique électron initial. Cet électron devra être suffisamment accéléré pour engendrer le phénomène d’avalanche électronique.

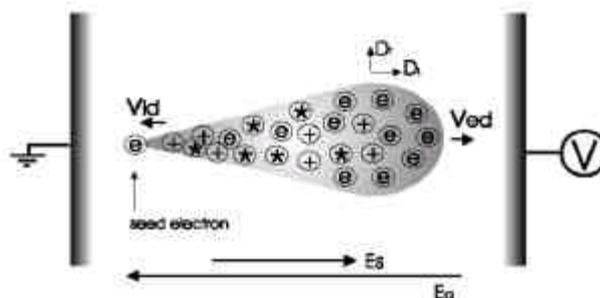


Fig.13 - Avalanche électronique à partir d’un électron source [38]

Si suffisamment d’électrons sont présents initialement et génèrent tous un streamer sans interagir les uns avec les autres, on pourra obtenir une décharge homogène (vision théorique du phénomène). Cependant, une décharge à la pression atmosphérique ou supérieure aura tendance à se développer de

manière inhomogène. Des décharges homogènes ne peuvent s'obtenir que sous certaines conditions très particulières qui nécessitent notamment une adaptation décharge / alimentation très "pointue".

Les électrons présents initialement dans le milieu sont nécessaires au développement des streamers. Ils peuvent provenir de différents phénomènes :

- Photo ionisation à différentes fréquences (UV,..., RX)
- Faisceaux à électrons (troisième électrode)
- Effets mémoire (les électrons proviennent des décharges et avalanches précédentes et ont été piégés dans le milieu)

Dans l'air ambiant, on trouve 100 à 1000 électrons par cm^3 (phénomène d'ionisation naturelle).

La pression apparaît comme un facteur important dans l'apparition et le comportement de la décharge. Des lois la relient à divers paramètres électriques, ce qui autorise le concept de décharge équivalente, obtenu par variation compensatoire de facteurs corrélés entre eux. Mais il convient de tenir compte également des effets thermiques qui ne suivent pas les lois de similarité [37]. Ainsi, l'accroissement de la pression entraîne un confinement de la chaleur au cœur du canal de décharge.

Constantes de similarité E/N j/N^2 μ/N

Avec : " μ " la mobilité, "E" le champ électrique, et "N" la densité moléculaire

Equation de l'énergie :

$$j\vec{E} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad [\text{Eq.16}]$$

En divisant par N^3 on retrouve les constantes de similarité

$$\frac{j}{N^2} \frac{\vec{E}}{N} + \frac{1}{N \cdot r} \frac{\partial}{\partial (N \cdot r)} \left(\frac{\partial}{\partial (N \cdot r)} \cdot N \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial (N \cdot r)} \right) = 0 \quad [\text{Eq.17}]$$

Seul le terme $\frac{\partial}{\partial (N \cdot r)}$ ne suit pas la loi de similarité ce qui indique que plus la pression est élevée, plus le terme de diffusion est faible. L'énergie est moins dissipée vers l'extérieur. Ce confinement conduit à haute pression à un mécanisme de développement du streamer appelé "leader" qui confirme la tendance inhomogène et filamentaire des plasmas à pression atmosphérique ou supérieure. En d'autres termes, à haute pression, la décharge et la chaleur se confinent dans un canal ionisé [Fig.14] où l'on constate une forte décroissance de la densité des neutres.

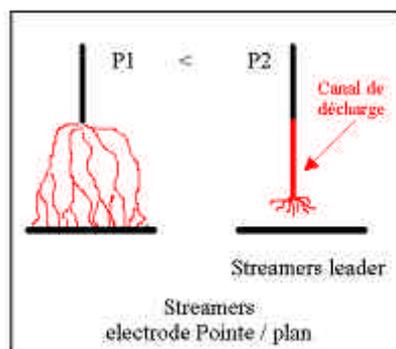


Fig.14 - Décharges basse et haute pressions, canal de décharge

3.2.4 - Chimie dans les phénomènes de décharge

Dans les modélisations de processus basés sur des plasmas hors équilibre thermodynamique, différentes phases peuvent être distinguées [38] :

- La phase de développement du streamer (onde d’ionisation), création des radicaux d’espèces primaires, excitation, ionisation des espèces.
- La phase de décharge, création des radicaux d’espèces secondaires.
- La phase de post décharge : réactions chimiques et destructions des radicaux (on parle de chimie de post décharge ou de chimie du plasma).

Il est maintenant établi que la physico-chimie engendrée par le plasma dépend de la manière dont l’énergie est injectée dans le milieu et pas seulement de la quantité d’énergie fournie [39]. Cela induit des différences entre plasma filamentaire et plasma homogène. Pour une même densité d’énergie fournie au milieu, les espèces actives sont similaires. Seule la répartition spatiale change : dans un cas, les espèces actives sont situées en périphérie des filaments et dans l’autre, les espèces actives sont réparties de manière homogène.

De nombreux modèles de simulation sont à l’étude pour déterminer le développement spatio-temporel d’un streamer [40-41]. Ils prennent en compte plusieurs centaines de réactions chimiques (incluant les espèces métastables) [42].

3.3 - Intérêt des plasmas hors équilibre dans le reformage assisté par plasma

Un certain nombre de travaux sur le reformage par plasma [43-44], notamment au PSFC-MIT [62-64], portait sur l’utilisation de plasmas thermiques à partir de torches plasma classiques à courant continu. Ce type de plasma se caractérise par une forte densité énergétique et une température très élevée, nécessaires pour homogénéiser le niveau d’excitation des espèces lourdes et légères. Cela favorise la cinétique des réactions, mais conduit en contre partie à un coût énergétique très élevé. Dans le cadre du reformage par plasma, différentes études [62-64] ont montré que l’utilisation des plasmas hors équilibre thermodynamique permet d’obtenir des taux de conversion équivalent à ceux obtenus par plasma thermique, à des coûts énergétiques nettement plus faibles. La comparaison des différents résultats obtenus par le PSFC-MIT est représentée sur la figure [Fig.15], dans laquelle “old-plasmatron” correspond au plasma thermique et “new-plasmatron” à un système plasma hors équilibre thermodynamique.

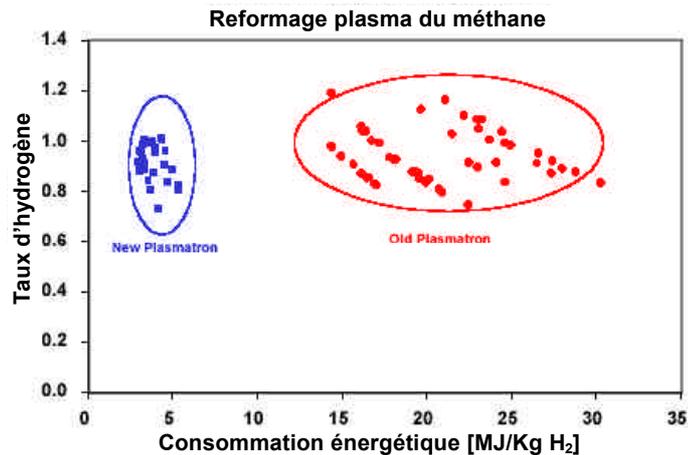


Fig.15 - Taux d'hydrogène (H_2 produit / H_2 dans le carburant) fonction de l'énergie électrique consommée [69]

Dans le cas des plasmas hors équilibre la densité énergétique est beaucoup plus faible. Les électrons qui possèdent des vitesses beaucoup plus élevées, entrent en collision avec les espèces lourdes et créent des radicaux susceptibles d'accélérer certaines réactions chimiques.

3.4 - Plasmas hors équilibre thermodynamique

Plusieurs techniques permettent l'obtention de plasma hors équilibre. Une technique qui est utilisée dans les procédés DBDs et OAUGDPs consiste à utiliser une barrière diélectrique pour empêcher la transition de la décharge vers un régime thermique. On peut également agir sur l'alimentation électrique en contrôlant le courant et / ou la puissance transmise au système (procédés corona, décharge micro-onde, arc non thermique). Une autre alternative consiste à souffler l'arc hydrodynamiquement afin d'empêcher sa stabilisation (procédés "Glidarc" ou "Rotarc" situés à la limite entre les plasmas hors équilibre et les plasmas thermiques). Ces différents procédés sont présentés dans la suite de ce rapport

3.4.1 - Décharges corona à pression atmosphérique

L'effet corona est connu depuis l'antiquité dans la marine à voile comme "feu de Saint Elme", et craint de la population comme prélude de la foudre. Ce phénomène est maintenant maîtrisé et utilisé dans l'industrie. Par rapport aux barrières diélectriques (DBD), le volume des décharges corona est moindre et elles conduisent à des concentrations et des flux d'espèces actives limités. Ce type de décharge est néanmoins utilisé dans certains procédés industriels tels que par exemple le traitement de surface dans les polymères.

- **Caractéristiques des décharges et des sources de décharges corona**

Les décharges corona sont générées dans les régions de fort champ électrique avoisinant les pointes, les fils et les bordures de morceaux métalliques. Pour les utilisations industrielles à pression atmosphérique, la géométrie filaire est la plus utilisée. L'électrode coronale est entourée d'une région

active délimitée par un rayon critique r_0 . Dans cette région, le champ électrique est supérieur au champ de claquage⁵. L’ionisation, l’excitation et la production d’espèces actives se situent dans la région active qui peut être visible si les courants sont suffisamment élevés. Les décharges corona nécessitent des tensions de 10 à plusieurs dizaines de kilo-volts avec des courants de 1 à 100 mA/m. Les sources corona utilisées industriellement n’opèrent généralement pas à des puissances supérieures à 1 kW.

Les décharges corona peuvent être produites soit par des excitations à courant continu (DC) [45] soit par des excitations alternatives hautes fréquences (AC/RF). Les décharges corona positives (fil central chargé positivement) sont généralement uniformes, alors que les décharges corona négatives peuvent être constituées de bourrelets irréguliers formant des sphères lumineuses le long de l’électrode. Lorsqu’une décharge corona est excitée en fréquence (AC ou RF), des couronnes positives et négatives se succèdent. Il n’y a pas de production d’espèces ionisées en dehors de la région active. Seules les espèces ionisées présentes naturellement dans le gaz et celles qui ont migré de la zone active assurent le transport du courant de la décharge corona jusqu’à l’électrode extérieure (il n’y a pas de phénomène de claquage dans la région non active). Ce flux d’ions est appelé vent coronal ou vent ionique. Le rayonnement ultraviolet de la région active de la décharge coronale peut changer l’énergie de surface de certains matériaux, et affecter la capacité de certaines surfaces à se charger en courant statique.

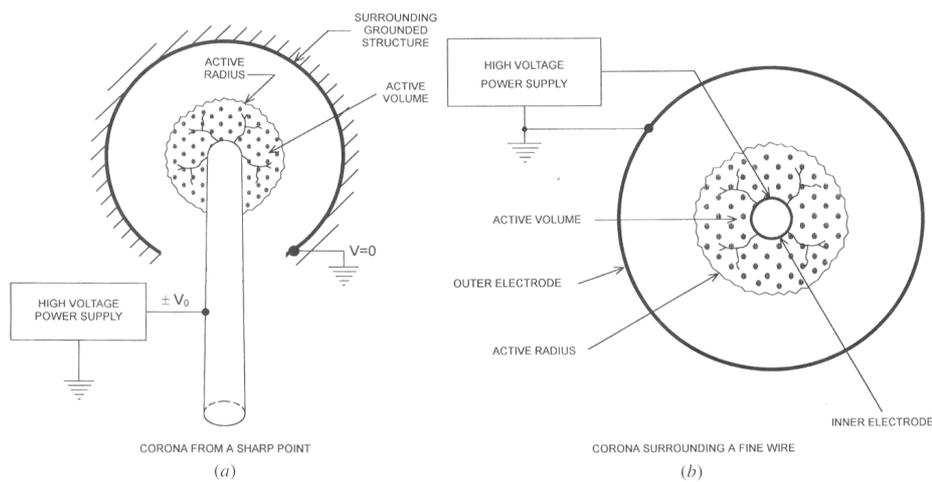


Fig.16 - Configuration des électrodes dans les procédés corona
(a) électrode pointe, (b) électrode fil [35]

Les décharges corona sont de faible puissance, mais elles ont l’avantage d’être physiquement robustes, d’être produites par des électrodes de géométrie simple, à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. Leur inconvénient principal réside dans le faible taux d’espèces actives qu’elles produisent, ce qui en limite l’utilisation à des procédés nécessitant de faibles énergies [46].

⁵ le champ électrique est égal au champ de claquage à la limite $r = r_0$

3.4.2 - Décharges à barrière diélectrique (DBDs)

Les décharges à barrières diélectriques à pression atmosphérique ont une longue histoire. Les premiers brevets, Allemands, datent de 1860. Ils ont été déposés en vue de produire de l'ozone pour la désinfection de l'eau. Plus récemment, l'imprimerie a dû, pour des raisons environnementales, substituer les encres à base de solvants organiques aux encres aqueuses. Les DBDs permettent d'améliorer l'impression en agissant par un traitement de surface sur la mouillabilité du papier.

- **Caractéristiques des DBDs**

Les procédés DBDs industriels sont basés sur des électrodes qui sont : soit planes pour traiter la surface des papiers par exemple, soit cylindriques comme dans les ozoneurs.

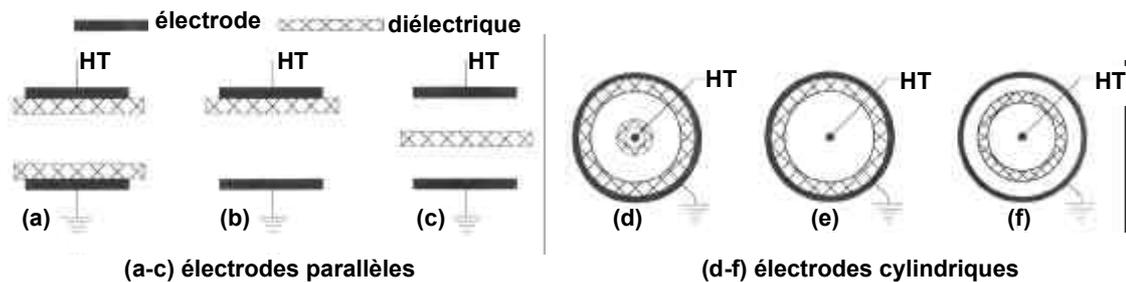


Fig.17 - Schémas des électrodes de différents procédés DBD [35]

L'une des électrodes au moins est recouverte d'une barrière diélectrique qui empêche le passage du courant⁶. Lorsqu'on applique une tension continue, un champ électrique apparaît dans le volume inter-électrode. Les électrons se déplacent de la cathode vers l'anode ce qui instaure un équilibre électrostatique. Pour sortir de cet équilibre électrostatique et générer un plasma, il faut alimenter le système en courant alternatif ou pulsé. Il y a alors production d'espèces actives à chaque alternance. Le développement d'un filament ionisé dans une DBD est illustré par la figure [Fig.18]. Une décharge peut être initiée dans l'espace inter-électrodes si on applique une tension suffisamment élevée pour créer un champ électrique supérieur ou égal au champ de claquage du fluide. L'émission électronique de la cathode peut être provoquée soit par un champ électrique local suffisamment élevé, soit par photo-émission (excitation par UV...). Les électrons émis par la cathode sont accélérés par le champ électrique inter-électrodes jusqu'à atteindre des énergies égales ou supérieures à l'énergie d'ionisation du gaz. On obtient alors le phénomène d'avalanche électronique dans lequel le nombre d'espèces ionisées croît exponentiellement au cours des collisions successives. La grande mobilité des électrons comparée à celle des ions, permet au nuage électronique de se déplacer à travers l'espace inter-électrodes dans des temps très courts. Les électrons laissent derrière leur passage (après chaque collision) des ions ou des espèces actives excitées qui peuvent réagir chimiquement entre elles. Lorsque le nuage électronique atteint le diélectrique opposé, les électrons s'étalent sur sa surface, contrecarrant la charge positive de l'anode. Le champ électrique local est ainsi réduit ce qui met fin au phénomène d'ionisation.

⁶ dans certains cas la barrière diélectrique peut être située entre les deux électrodes

Les avalanches électroniques dans les DBDs sont très brèves, de l’ordre de la nano seconde. La production la plus efficace d’espèces actives a lieu pour des fréquences comprises entre 50 Hz et 10 kHz. Les DBDs sont générées sous des tensions de quelques dizaines de kilo volts (efficaces) et des champs électriques voisins des champs électriques de claquage du gaz considéré⁷.

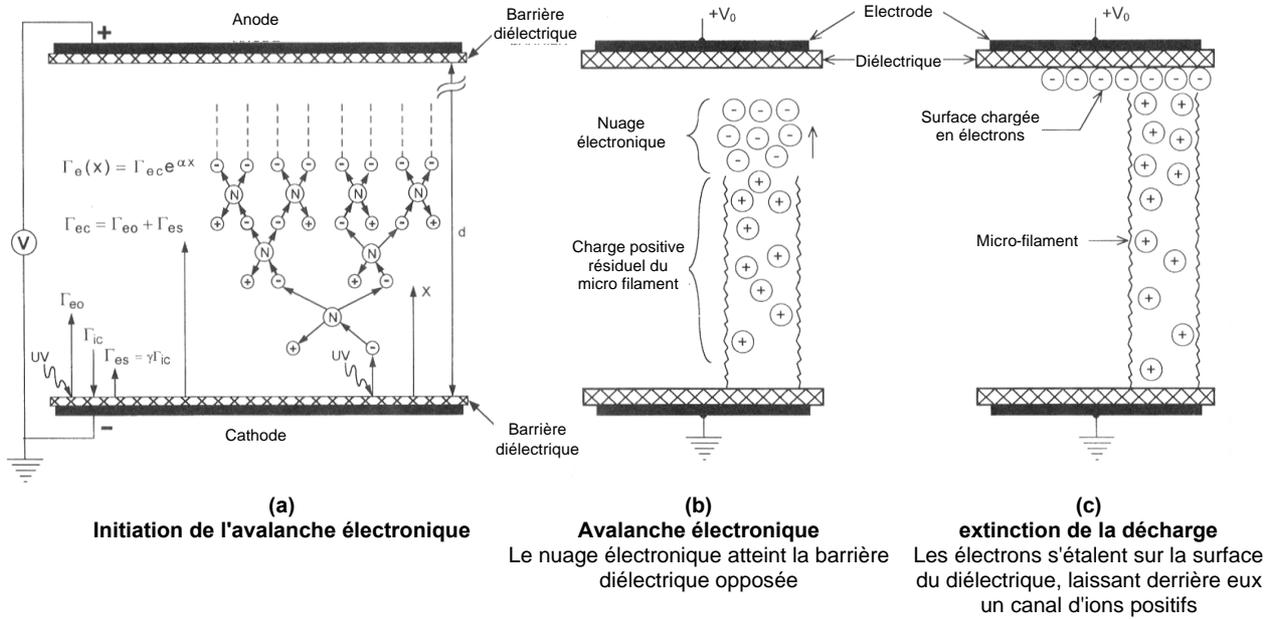


Fig.18 - Etapes du développement d’une avalanche électronique dans une DBD [35]

Les filaments produits ont des diamètres de quelques dizaines ou centaines de micromètres. Les densités de puissance des DBDs utilisées industriellement sont comprises entre 50 mW/cm³ et 1 W/cm³. Cette limite est généralement imposée par l’échauffement du diélectrique.

Une des principales limites des DBDs réside dans leur faible densité d’espèces actives (si l’on considère l’ensemble du volume du réacteur) qui est néanmoins supérieure à celle rencontrée dans les décharges corona. La densité moyenne d’espèces actives dépend de la fréquence des impulsions de l’alimentation. Pour augmenter la densité moyenne d’espèces actives il faut des alimentations qui fournissent des fréquences d’impulsions de courant plus élevées.

3.4.3 - Décharge luminescente uniforme à pression atmosphérique (OAUGDP)s

Il est possible depuis peu de générer des décharges luminescentes uniformes sans préionisation. La théorie développée sur ce type de décharge et celle du “piégeage ionique” [35]. Bien que des décharges luminescentes à pression atmosphérique aient été observées dans l’air et dans l’hydrogène sous des sources DC ou RF, ces décharges étaient instables et devaient être amorcées sous vide, la pression étant progressivement ramenée à 1 atmosphère. Ce n’est que récemment que des décharges

⁷environ 25 kV/cm pour l’air

luminescentes ont pu être directement obtenues sous 1 atmosphère [47-50]. Les décharges homogènes à pression atmosphérique nécessitent des paramètres opératoires bien précis.

- **Caractéristiques des OAUGDP et de leur alimentation électrique**

La figure [Fig.19] représente un réacteur OAUGDP à électrodes plates. L'une des deux électrodes est recouverte par un élément diélectrique qui empêche la formation de l'arc. L'OAUGDP est extrêmement capacitive et l'adaptation d'impédance entre la source et la décharge est primordiale pour aboutir à une décharge homogène stable.

Caractéristiques	Unité	Mini	Moyenne	Max
Fréquence	kHz	0.5	5	40
Tension efficace	kV	1.5	7	18
Espace inter-électrode	cm	0.2	0.40	2.8
Champ électrique	kV/cm	2	8.5 (Air)	12
Pression	Torr	755	760	775
Puissance dans le plasma	W	10	200	2000
Densité de puissance	mW/cm ²	4	100	600
Volume du plasma	litre	0.030	0.20	2.8
Densité électronique	e ⁻ /m ³	?	~10 ¹⁶	?
Energie électronique	eV	1	4	20
Energie ionique	eV	0.025	0.025	?

Table.1 - Caractéristiques des OAUGDPs pour les gaz : He, Ar, N₂O, CO₂, air, d'après [35]

La fréquence de l'alimentation électrique est un élément essentiel puisqu'elle doit permettre le piégeage des ions dans l'espace inter-électrodes⁸, alors que les électrons traversent entièrement l'espace inter-électrodes. C'est le phénomène de "piégeage ionique".

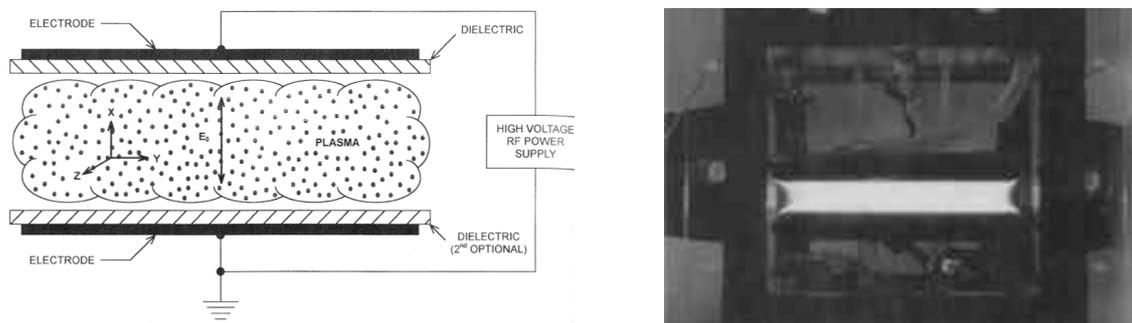


Fig.19 - Schéma et photographie d'un réacteur OAUGDPs à électrodes parallèles [35]

⁸ les ions situés près d'une paroi n'ont pas le temps d'atteindre la paroi opposée

3.4.4 - Décharge électrique micro-ondes

L’interaction d’ondes électromagnétiques à fréquence micro-ondes dans un milieu gazeux peut, sous certaines conditions, conduire à la formation d’un plasma “homogène”. Deux grands types de réacteurs plasma micro-ondes peuvent être distingués :

- les réacteurs micro-ondes à cavité résonnante, qui traitent un volume de gaz dans une enceinte fermée [Fig.20 (b)].
- Les réacteurs micro-ondes non résonnants, qui traitent un gaz en écoulement continu. Les micro-ondes produites par la source sont concentrées et acheminées par un guide d’onde au niveau d’une zone où circule le gaz à traiter [Fig.20 (a)] et [Fig.21].

Les réacteurs plasma micro-ondes se caractérisent par des températures électroniques supérieures à celles des plasmas de décharge (5 à 15 eV pour les micro-ondes et 1 à 5 eV pour les décharges). Les plasmas micro-ondes étaient généralement utilisés à des pressions de l’ordre de 10^{-6} à 10^{-3} Torr. Ce n’est que depuis les années quatre vingt que des réacteurs plasmas à pression atmosphérique et au delà ont pu être mis au point.

Les procédés micro-ondes restent cependant très complexes et peu flexibles. En effet, ils sont basés sur des phénomènes de résonance propagés par guides d’ondes, nécessitant une adaptation très pointue entre la géométrie du système, les paramètres du milieu et la fréquence d’excitation de la source électrique. Les principaux atouts de cette technologie sont liés à la relative homogénéité de la décharge et à la possibilité de contrôler la puissance injectée.

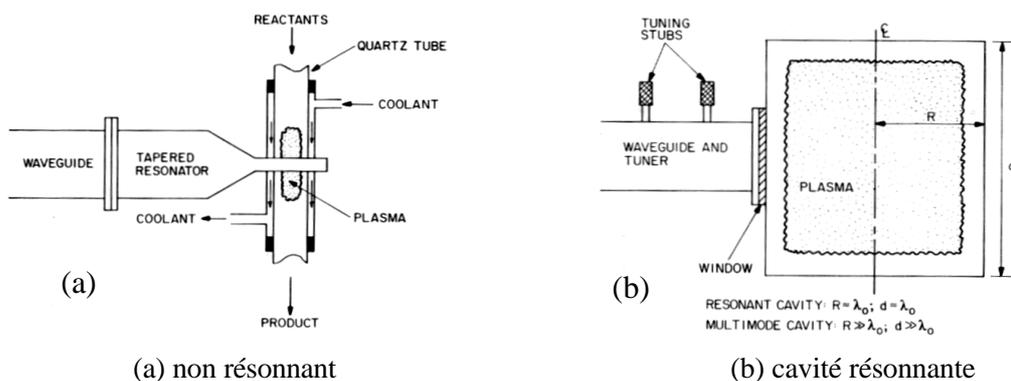


Fig.20 - Plasma micro-ondes, schéma du couplage des réacteurs et des guides d’onde [35]

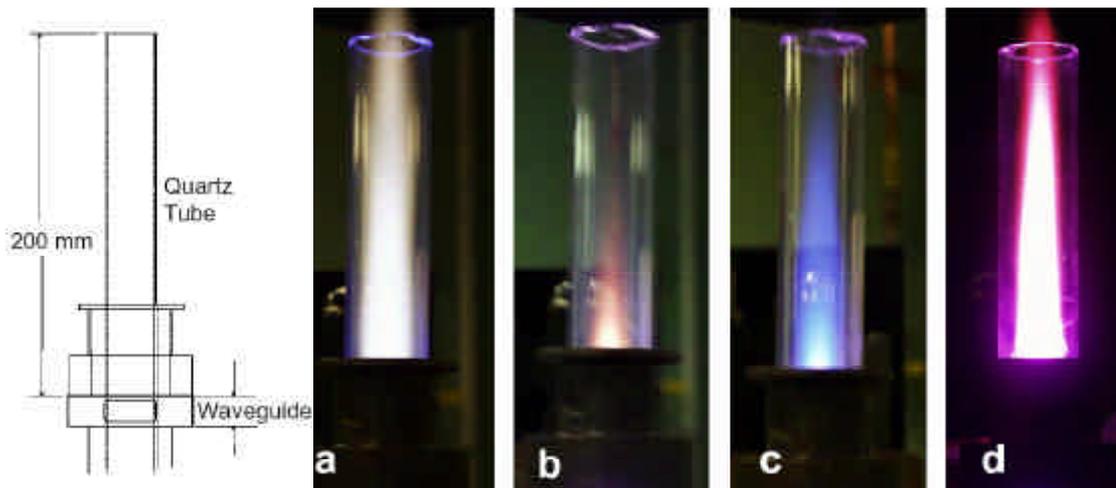


Fig.21 - Schéma et photo d'un réacteur plasma micro-onde développé au PSFC-MIT [51]

La figure [Fig.21] représente des plasmas micro-ondes générés à pression atmosphérique obtenus à partir de différents gaz : (a) air, (b) azote, (c) azote avec 2 % de soufre, (d) azote avec un hydrocarbure.

3.4.5 - Décharge à arc glissant

Dans ce type de décharge, l'arc est soufflé entre deux électrodes, ce qui empêche sa stabilisation vers un régime thermique. La technologie "Glidarc" a été développée et étudiée par A. Czernichowski [52, 91]. Un réacteur de ce type a également été conçu au Centre d'Energétique et Procédés lors de précédents travaux menés dans le cadre d'un projet européen sur le reformage assisté par plasma [54]. Le principe de fonctionnement d'un système de type "glidarc" sera décrit plus en détails dans le chapitre suivant.

3.5 - Conclusion et choix d'une technologie plasma

L'analyse de la littérature relative aux différentes technologies plasmas non thermiques actuellement disponibles : décharges corona, décharges à barrière diélectrique, décharges luminescentes (OAUGPs) et arcs non thermiques, établit clairement que la physico-chimie engendrée par le plasma dépend de la manière dont l'énergie est injectée dans le milieu et pas uniquement de la quantité d'énergie fournie. Par ailleurs cette analyse montre que le couplage entre l'alimentation électrique et le plasma joue un rôle déterminant dans la mise au point des procédés⁹.

Le choix d'une technologie plasma adaptée à l'application visée, s'est basé sur une analyse de la littérature et sur la prise en compte de considérations technologiques : efficacité du procédé¹⁰, contrôle de la décharge : homogénéité du plasma, contrôle du courant et / ou de la puissance, intégration du

⁹ Bien que le couplage entre le plasma et l'alimentation électrique soit un problème général, cet aspect apparaît plus crucial dans le cas des plasmas hors équilibre thermodynamique que dans le cas des plasmas thermiques.

¹⁰ vis à vis de l'opération de reformage

procédé dans un système de reformage embarqué (robustesse, compacité, perturbations électromagnétiques, coût, complexité du système, ...).

Les décharges micro-ondes sont intéressantes en terme de production d’espèces actives et de contrôle de la décharge, mais apparaissent aujourd’hui peu adaptées à un système embarqué notamment en ce qui concerne la robustesse, le coût, la complexité du procédé et les perturbations électromagnétiques.

Les décharges corona concernent de faibles densités énergétiques (si l’on considère l’ensemble du volume du réacteur) et ne paraissent pas adaptées à notre utilisation.

Les décharges DBDs apparaissent limitées en terme de production d’espèces actives et de contrôle spatial de la décharge. A cela, s’ajoutent les hautes fréquences de la source électrique DBD qui génèrent de fortes perturbations électromagnétiques qui semblent difficilement compatibles dans le contexte automobile.

Les décharges luminescentes peuvent depuis peu opérer à pression atmosphérique. Bien que très intéressantes en terme d’homogénéité, ces décharges demeurent très sensibles vis à vis de la composition et de l’hydrodynamique du gaz, ce qui les rend extrêmement instables.

Cette analyse nous a amené à porter notre choix, sur les arcs non thermiques. La suite de ce rapport leur est donc consacrée.

4 - Les arcs non thermiques

Comme tous les plasmas hors équilibre, les plasma d'arcs non thermiques sont composés d'espèces lourdes (ions, espèces neutres ou excitées) qui possèdent une température largement inférieure à la température électronique. Ce type de décharge se caractérise généralement par un fort couplage entre la décharge et son alimentation électrique, qui permet au plasma de rester dans un état hors équilibre thermodynamique. La tension aux bornes des électrodes est fonction : de la géométrie du système, des caractéristiques du milieu gazeux (température, composition, débit, pression, ...) et des caractéristiques de la source. Le contrôle, de la puissance fournie au plasma, s'effectue donc généralement par le contrôle du courant de décharge. Ceci peut être réalisé par l'intermédiaire de l'alimentation électrique et / ou de manière hydrodynamique en utilisant le flux gazeux pour allonger l'arc et empêcher celui-ci de passer en régime thermique.

Quelques déclinaisons de plasmas d'arcs non thermiques, issues de la littérature, sont présentées ci-après

4.1 - Réacteur à électrodes planes : "glidarc"

Le principe de ce type de système est décrit ci-dessous :

Une haute tension est appliquée entre deux électrodes planes de géométrie divergente. Un arc s'amorce au niveau de l'espace inter-électrodes minimal. Il est soufflé et entraîné par le flux de gaz, jusqu'à ce que la tension aux bornes de l'arc devienne égale à la tension de claquage correspondant à la distance inter-électrodes minimale, ou jusqu'à ce que la tension atteigne la tension maximale que peut fournir l'alimentation électrique. L'arc s'éteint alors, laissant place à un nouvel arc. Le phénomène se reproduit de manière périodique [Fig.22]. Les électrodes peuvent être alimentées en courant alternatif ou en courant continu.

Les arcs glissants sont connus pour produire des plasmas chimiquement, électroniquement et vibrationnellement très excités à de faibles niveaux de température cinétique et rotationnelle [58].

Les réacteurs "glidarc" initialement développés par A. Czernichowski [53] ont été étudiés depuis de nombreuses années, notamment au GREMI [57] et au DPI¹¹ [59-60]. La figure [Fig.22] représente l'un des réacteur de ce type développé au DPI.

¹¹ Drexel Plasma Institute

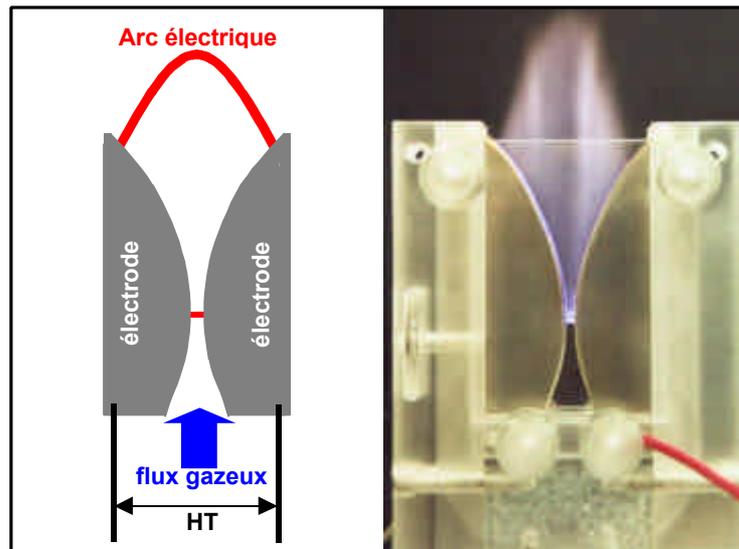


Fig.22 - Schéma et Photographie d'une décharge type "Glidarc" à électrodes planes [59]

Différentes variantes de réacteurs à électrodes planes ont été développées. Ces variantes diffèrent en fonction de la géométrie des électrodes, de leur nombre, de l'hydrodynamique dans le réacteur et de l'alimentation électrique utilisée. La société ECP [91] a développé une version nommée "Glidarc I" [Fig.39] composée de trois ou six électrodes disposées symétriquement autour de l'axe du flux gazeux et alimentées en courant multiphasé (trois ou six phases). Lors de travaux antérieurs [54], le CEP a également développé un réacteur à électrodes planes dans lequel deux paires d'électrodes planes sont disposées en série [Fig.49].

4.2 - Réacteur à arc tournant "rotarc"

Le principe de fonctionnement des plasmas à arcs tournants est identique à celui des systèmes à arcs glissants décrit précédemment, si ce n'est que le mouvement de l'arc est hélicoïdal du fait de la forme spécifique des électrodes et du régime d'écoulement du gaz.

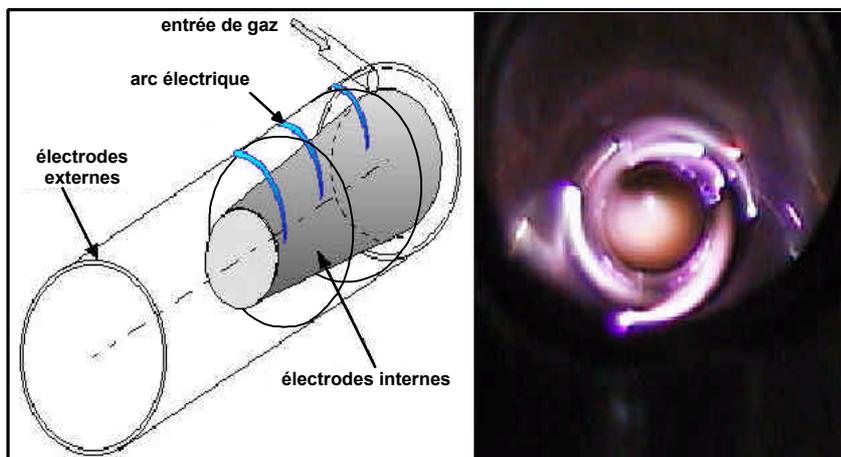


Fig.23 - Schéma et Photographie du réacteur "rotarc" développé au GREMI [61]

La figure [Fig.23] présente le réacteur “Rotarc” mis au point par le GREMI [61]. Les décharges sont générées dans un réacteur tubulaire de 400 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de long. Le réacteur comporte trois couples d'électrodes successifs qui permettent de réaliser trois décharges. Les électrodes externes sont composées de trois tubes en cuivre constituant l'enceinte du réacteur. Les électrodes internes forment un cône tronqué. Les décharges sont générées entre chaque couple d'électrodes à l'endroit où la distance inter-électrodes est minimale. Le flux de gaz souffle et allonge les arcs en leur donnant un mouvement hélicoïdal autour de l'électrode centrale.

4.3 - Réacteur “Plasmatron” à électrodes pointe / cône

Une variante de réacteurs à arc non thermique a été proposée par l'équipe du PSFC-MIT [62-72]. Un arc électrique est généré au voisinage de la distance inter-électrodes minimale entre une électrode axiale de type pointe et une électrode de géométrie conique. Le flux de gaz introduit au voisinage de l'électrode axiale allonge l'arc, jusqu'à ce que la tension d'arc atteigne une tension maximale. La décharge peut être générée à partir de différentes alimentations haute tension (AC, DC, RF). La figure [Fig.24] présente un des réacteurs “Plasmatron” développé par l'équipe du PSFC-MIT.

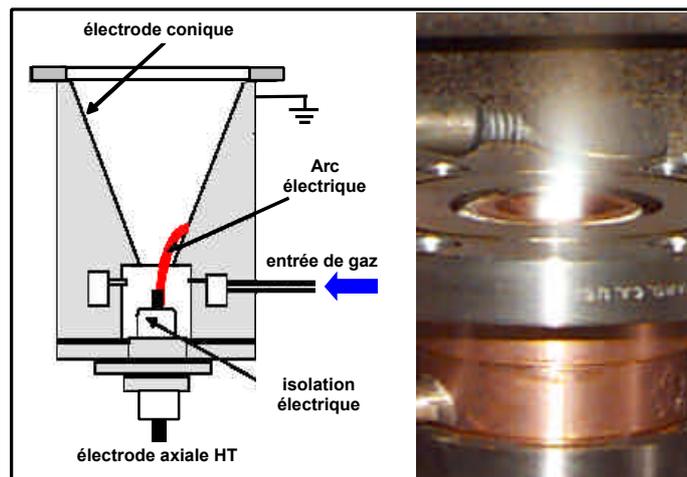


Fig.24 - Réacteur “Plasmatron” à électrodes pointe / cône du PSFC-MIT [67]

Un dispositif constitué du “Plasmatron” et d'un réacteur cylindrique de post décharge [Fig.35], a été spécialement conçu pour le traitement des hydrocarbures et des NO_x (reformage ou dépollution) [62-72].

4.4 - Réacteur “Plasmatron” à électrodes tubulaires

Ce réacteur est constitué de deux électrodes tubulaires positionnées en vis-à-vis. Un flux principal de réactifs est injecté à l'extrémité de l'une des électrodes. Un flux secondaire, introduit tangentiellement entre les deux électrodes, souffle l'arc de façon à étirer ce dernier vers l'axe du réacteur et à le mettre en rotation [Fig.25].

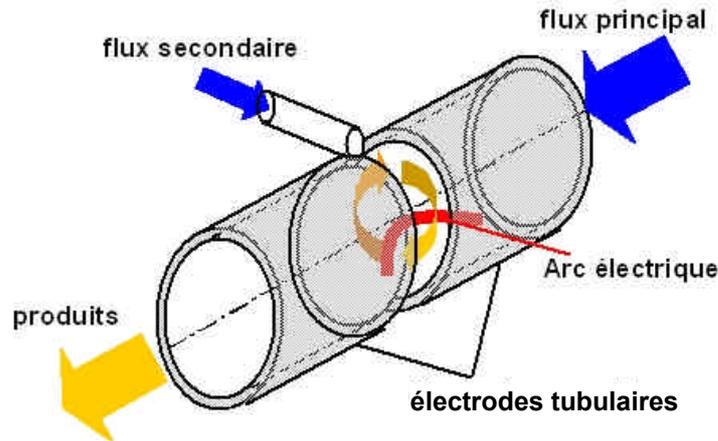


Fig.25 - Schéma de principe d'un réacteur à électrodes tubulaires

L'utilisation d'un flux secondaire de réactifs permet de contrôler l'étirement et la mise en rotation de l'arc indépendamment du flux principal. L'utilisation de ce type de réacteur pour le reformage d'hydrocarbures, a été breveté en 1979 [77]. Une variante présentée en figure [Fig.26], a été développée et est utilisée depuis 2003 par l'équipe du PSFC-MIT dans le cadre de dispositifs embarqués d'oxydation partielle [78-79].

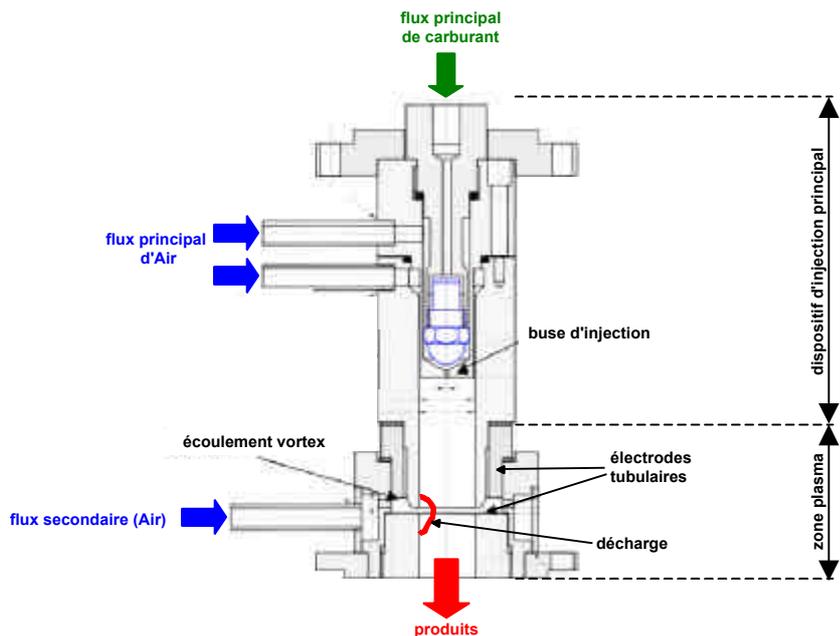


Fig.26 - Schéma du plasmatron à électrodes tubulaires développé par le groupe PSFC-MIT [80]

Le réacteur [Fig.26] est composé de deux électrodes tubulaires, d'une entrée secondaire d'air et d'un dispositif d'injection du flux principal de réactifs. Ce dispositif est constitué d'une buse d'injection qui génère un brouillard composé de fines gouttes de carburant mélangées à de l'air. Le système présente l'énorme avantage d'injecter le carburant en phase liquide et de s'affranchir ainsi d'une étape de préchauffage très pénalisante.

4.5 - Réacteur multi - arcs à électrode de masse axiale

Dans ce type de dispositif, des arcs électriques sont générés simultanément entre des électrodes soumises à des hautes tensions et une électrode axiale reliée à la masse. Les électrodes soumises aux hautes tensions sont disposées régulièrement autour de l'électrode axiale. Les décharges sont soufflées et allongées le long de l'électrode axiale par le flux gazeux. Les figures [Fig.27] et [Fig.28] présentent deux variantes de réacteurs de ce type qui ont été développées par l'équipe du GREMI [81-82] : le réacteur "Sliding discharge" [Fig.27] et le réacteur "Magnetic blow out glidarc" [Fig.28]. Ces deux réacteurs sont composés de trois électrodes haute tension et d'une électrode axiale de 6 mm de diamètre en tungstène.

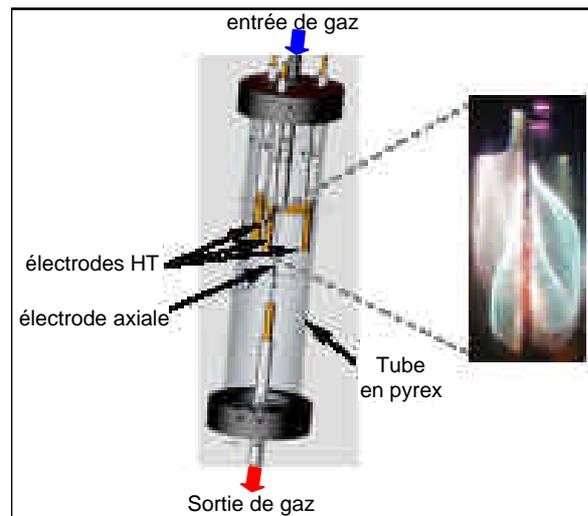


Fig.27 - Réacteur "Sliding discharge" développé au GREMI [81]

Dans la version "Sliding discharge" [Fig.27] les arcs sont principalement mis en mouvement par l'effet du flux de gaz.

Dans la version "Magnetic blow out glidarc" représentée en figure [Fig.28], un champ magnétique créé par un aimant permanent placé en amont de l'injection de gaz, induit la mise en rotation des arcs autour de l'axe du réacteur, de sorte qu'ils viennent s'enrouler autour de l'électrode axiale. Les arcs balayent ainsi un volume plus important et favorisent le mélange des espèces dans le réacteur.

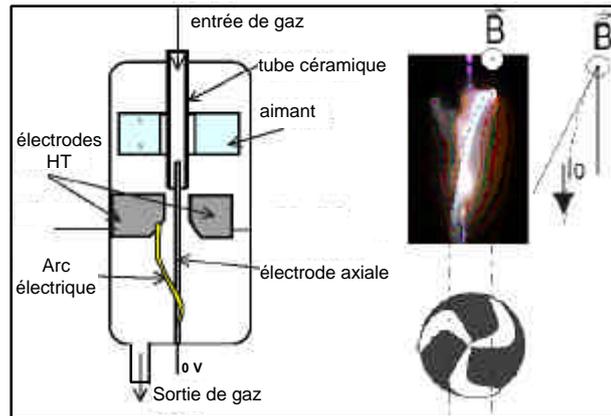


Fig.28 - Réacteur “Magnetic blow out glidarc” développé au GREMI [82]

Une propriété intéressante du réacteur “Magnetic blow out glidarc” est l’amélioration du couplage entre source et décharge. En effet, le champ magnétique étant constant, si le courant dans la décharge augmente la force d’étirement de l’arc due au champ magnétique va augmenter et donc allonger l’arc. L’allongement de l’arc provoque l’augmentation de sa résistance totale ce qui réduit le courant fourni par l’alimentation électrique¹². Il y a donc une sorte d’auto-régulation entre la longueur d’arc et le courant dans la décharge.

4.6 - Réacteur à disque plasma

La figure [Fig.29] présente le réacteur à disque plasma développé par l’équipe du DPI. Il est composé d’une électrode cylindrique (1) placée au centre d’une électrode tubulaire (2) reliée à la masse. Une spirale (3) connectée à l’électrode cylindrique permet l’amorçage de la décharge à l’endroit où la distance entre l’électrode tubulaire et la spirale est minimale. Une fois amorcée, la décharge se déplace sous l’action simultanée du flux de gaz et du champ magnétique (5) jusqu’à atteindre l’électrode centrale. Le champ magnétique créé dans l’entrefer d’un aimant (4) déplace l’arc autour de l’électrode cylindrique. Le sens et l’intensité du champ magnétique déterminent le sens et la vitesse de rotation de l’arc. Si la vitesse de rotation de l’arc est suffisamment élevée par rapport à la vitesse du flux de gaz, l’arc tend à décrire un disque plasma homogène [59].

¹² dans le cas d’une alimentation électrique à transformateur haute tension conventionnelle qui ne régule pas le courant en continu.

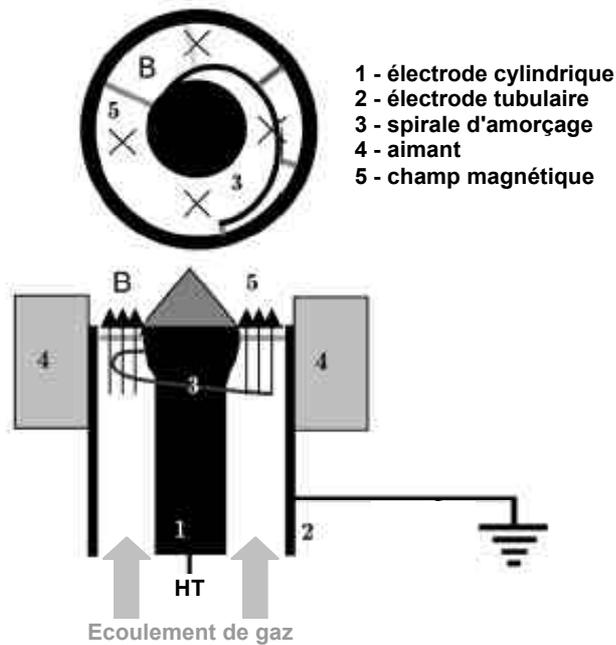


Fig.29 – Schéma de principe du réacteur à disque plasma développé au DPI [59]

4.7 - Réacteur à décharges “Tornado” : GAT

L'équipe du DPI a également développé un réacteur nommé GAT¹³ dans lequel l'hydrodynamique et la géométrie des électrodes permettent d'obtenir un plasma de géométrie cylindrique et de volume important [59, 83]. Le réacteur se compose d'un tube en quartz (1), d'une électrode haute tension et d'une électrode annulaire (7) située à la sortie du réacteur et reliée à la masse. Le gaz est introduit dans le réacteur par deux entrées : une entrée principale (4) où est introduite axialement la majeure partie du flux de gaz, une entrée secondaire (3) située à proximité de la sortie qui crée un écoulement vortex à contre courant, le long de la paroi du réacteur [Fig.30]. La vitesse de l'écoulement vortex varie typiquement de 10 à 60 m/s alors que la vitesse du gaz en sortie de réacteur (5) est comprise entre 2 et 10 m/s.

¹³ Gliding Arc Tornado

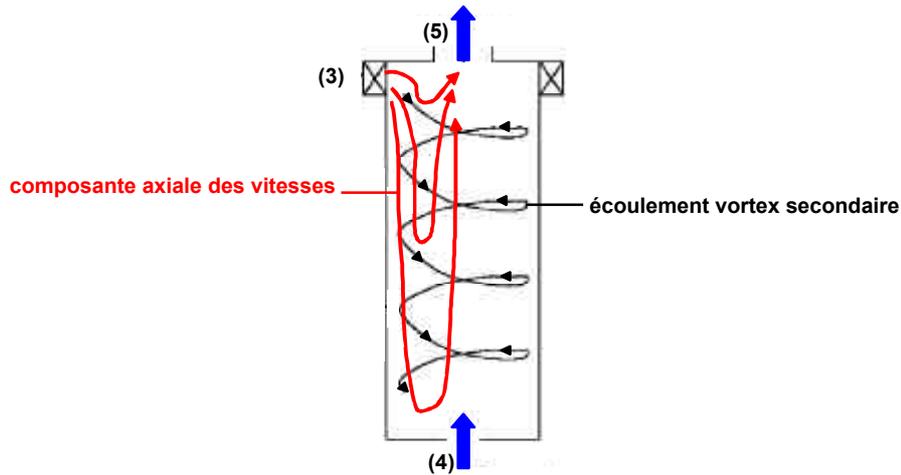


Fig.30 - Schéma de l'écoulement du gaz dans le réacteur à décharges "Tornado" développé au DPI [59]

Deux géométries d'électrodes ont été développées et constituent les deux variantes principales du réacteur GAT [Fig.31] et [Fig.32] :

Une première version présentée en figure [Fig.31], utilise une électrode mobile de géométrie annulaire. La décharge est amorcée lorsque l'électrode mobile (8) est positionnée à proximité de l'électrode de masse (7) par l'intermédiaire du dispositif (9). Une fois la décharge amorcée, l'électrode haute tension est déplacée axialement au voisinage de l'entrée principale (4). Un plasma cylindrique stable est alors généré dans le réacteur.

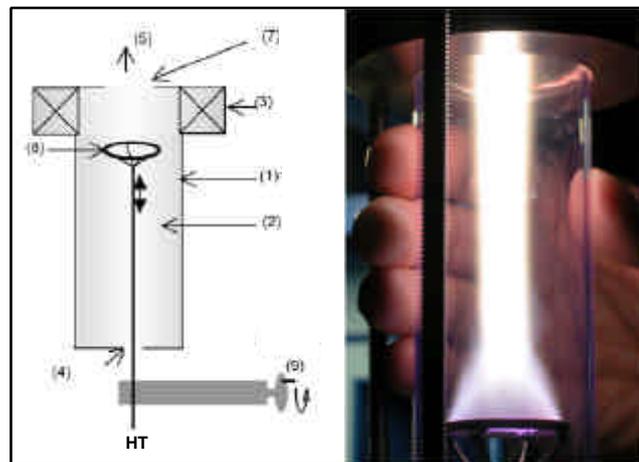


Fig.31 - Réacteur à décharges "Tornado" à électrode haute tension mobile développé au DPI [59]

Dans une deuxième version présentée en figure [Fig.32], l'électrode haute tension est composée d'une spirale (6) et d'un anneau (10) reliés à proximité de l'entrée de gaz (4). Les diamètres de la spirale et de l'anneau haute tension sont tels que la spirale est plongée dans l'écoulement secondaire à contre courant, alors que l'anneau est soumis à l'écoulement principal [Fig.30]. La décharge s'amorce à l'endroit où la distance entre l'électrode de masse (7) et la spirale est minimale. L'arc est ensuite allongé le long de la spirale par le débit de gaz secondaire jusqu'à l'anneau haute tension (10). Une fois

l'arc établi entre l'anneau haute tension et l'électrode de masse, il est mis en rotation par la composante tangentielle de l'écoulement, ce qui génère un plasma cylindrique stable.

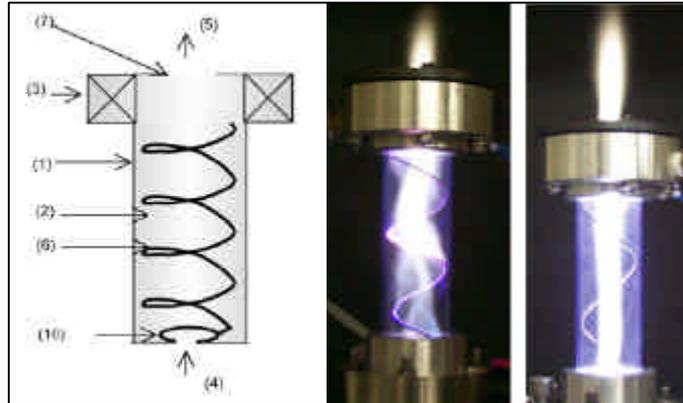


Fig.32 - Réacteur à décharges "Tornado" à électrode haute tension fixe [83]

Cette dernière version du GAT a été utilisée dans un dispositif de reformage d'hydrocarbure assisté par plasma présenté dans la suite de ce document.

4.8 - Réacteur à électrode centrale tournante "Glidarc II"

Dans ce réacteur, développé par la société ECP [52], les décharges sont générées entre des électrodes haute tension de type pointe et une électrode centrale, constituée d'un disque conducteur tournant, reliée à la masse. Lors de la rotation de l'électrode centrale, chaque arc est allongé jusqu'à ce que la tension à ses bornes atteigne une valeur maximale. Ils sont ensuite réamorçés à proximité de la distance inter-électrodes minimale. Dans ce système, l'allongement de l'arc ne dépend plus de l'hydrodynamique dans le réacteur ce qui permet de travailler à de faibles débits. Cet allongement dépend principalement de la fréquence de rotation de l'électrode centrale comprise entre 8 Hz et 160 Hz. Plusieurs dispositifs de ce type peuvent être mis en série pour augmenter le nombre de décharges et la puissance fournie. La figure [Fig.33] présente le schéma d'un réacteur constitué de quatre disques tournants comportant chacun trois électrodes, soit un total de douze décharges alimentées par douze transformateurs haute tension.

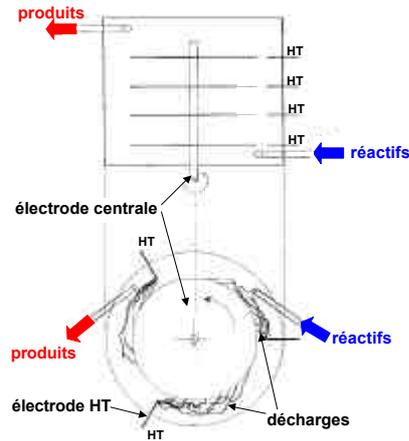


Fig.33 – Schéma de principe d’un réacteur à électrode centrale tournante “Glidarc II” [52]

4.9 - Conclusion

La chimie des plasmas est caractérisée par les réactions mettant en jeu des espèces produites dans, ou à proximité de la décharge. Dans les procédés d’arc non thermique, l’arc est déplacé dans le volume du réacteur pour augmenter le volume de la zone réactionnelle. La géométrie des électrodes joue un rôle essentiel dans ce type de système et elle détermine la zone d’évolution de l’arc. Nous présentons ci-dessous les différentes géométries d’électrodes envisageables. Chacun des réacteurs précédents appartient à une des ces catégories :

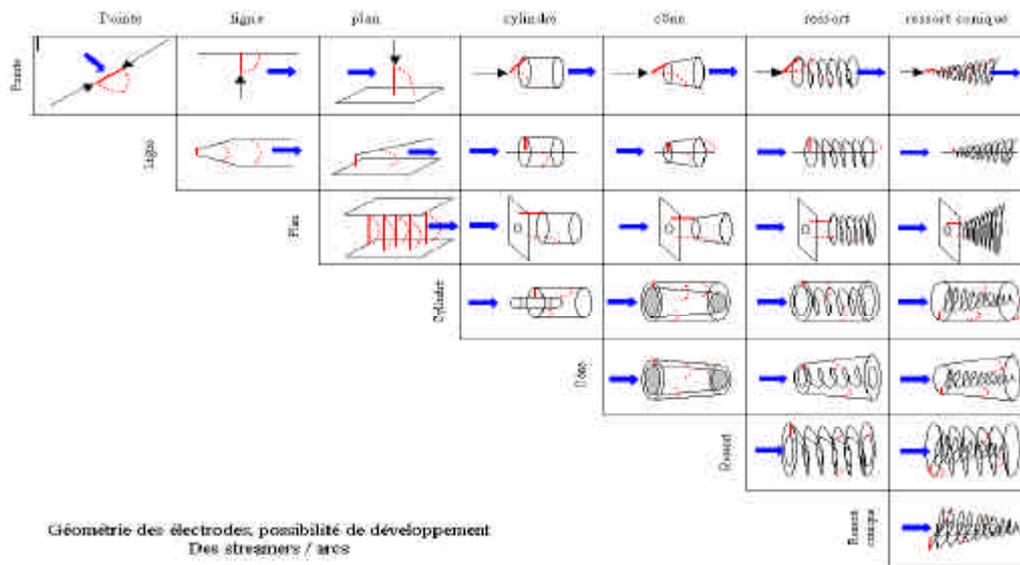


Fig.34 - Géométries d’électrodes envisageables

L’analyse des différentes géométries d’électrodes présentée en figure [Fig.34] basée sur le critère d’homogénéité de la décharge (position et évolution de la décharge dans le volume du réacteur) nous a amené à choisir une géométrie d’électrode “Pointe-cylindre” couramment utilisée dans les torches à courant continu. Il ressort de la littérature que de nombreuses géométries d’électrodes ont été étudiées mais que très peu d’informations concernent l’alimentation électrique des décharges non thermiques et en particulier le couplage entre l’alimentation et la décharge.

5 - Dispositifs de reformage assisté par plasma hors équilibre

Dans ce paragraphe, nous présentons les principales équipes qui ont étudié le reformage assisté par plasma [Table. 3]. Nous nous intéressons en particulier aux différents procédés et aux combustibles utilisés. Nous avons pu constater qu'au sein de chaque équipe les procédés développés ont évolué au cours du temps dans le but de répondre à la problématique générale des plasmas réactifs à savoir l'optimisation énergétique et technologique des procédés.

	groupe	Procédé plasma	Combustibles
5.1	PSFC-MIT, Boston (USA) Cohn [62-76]	Torche plasma Arcs glissants	Méthane, iso-octane, propane, éthanol, diesel, huiles végétales
5.2	Drexel Plasma Institute, (USA) Fridman [85,86,59]	Décharges corona Arcs glissants	Méthane
5.3	SIEMENS, Erlangen (Allemagne) Kappes [92-95]	"DBDs" Canon d'électrons Torche plasma	Méthane
5.4	ECP, Orléans (France) Czernichowski [91]	Arcs glissants "Glidarc"	cyclohexane, heptane, toluène, essence (SP95), diesel, JP8 ¹⁴ , éthanol, gaz naturel, propane, huiles végétales, biogaz
5.5	GREMI, Orléans (France) Cormier, [61,81,82,96,97]	"Glidarc" "DBDs"	Méthane
5.6	"Tokyo Institute of Technology" (Japon) Sekigushi [98]	Micro-ondes	Hexane
5.7	LPGP, Orsay (France) Pasquiers [84]	"DBDs"	Iso-octane
5.8	"Waseda university" (Japon) Sekine [99-102]	Décharges pulsées	Méthane, propane, hexane, cyclohexane méthanol, éthanol
5.9	CEP Mines Paris (France) Fulcheri [54]	Arcs glissants Torche plasma	Essence (SP95), essence désulfurée ¹⁵ , Iso-octane

Table. 3 - Liste non exhaustive des principales équipes qui ont travaillé sur le reformage par plasmas hors équilibre, des procédés et des combustibles étudiés

¹⁴ carburant utilisé dans l'aviation militaire

¹⁵ California Gasoline-Syntroleum (C₇H_{15,2})

5.1 - PSFC-MIT

L'équipe du PSFC-MIT apparaît comme l'une des équipes les plus avancées dans les recherches sur le reformage d'hydrocarbures par plasma. Historiquement cette équipe s'est d'abord intéressée au reformage par plasma d'arc thermique¹⁶ [62-64], puis, elle s'est orientée vers des procédés moins énergivores, mettant en œuvre des plasmas d'arc hors équilibre [69-72]. Différents prototypes et alimentations électriques ont été envisagés. Les variantes de torche plasma non-thermique développées peuvent se classer en deux catégories [75] en fonction notamment de la géométrie des électrodes et de l'injection des réactifs :

- Torche plasma non thermique à électrodes pointe cône : “Plasmatron gen.2”
- Torche plasma non thermique à électrodes tubulaires : “Plasmatron gen.3”

Les torches non thermiques ont été alimentées par des sources haute tension pouvant fournir jusqu'à plusieurs dizaines de kilovolts et des courants (DC, AC et RF) compris entre 10 mA et 2 A. Lors des réactions de reformage, de nombreux précurseurs hydrocarbonés ont été étudiés : méthane, propane, iso-octane, diesel, éthanol et différentes huiles végétales (maïs, soja et colza). Les hydrocarbures ont été reformés à l'air (oxydation partielle) ou avec un mélange d'air et d'eau (reformage autotherme). L'utilisation de systèmes catalytiques couplés au réacteur plasma a également été étudiée.

La figure [Fig.35] représente le reformeur qui utilise la torche plasma non thermique “Plasmatron gen.2”. Ce dispositif possède un volume de 2 L, il pèse 3 kg. Il est alimenté par des courants de 15 à 120 mA, correspondant à des puissances dans le plasma comprises entre 50 W et 300 W. Les réactifs sont préchauffés et prémélangés avant d'être injectés en phase gazeuse dans la torche.

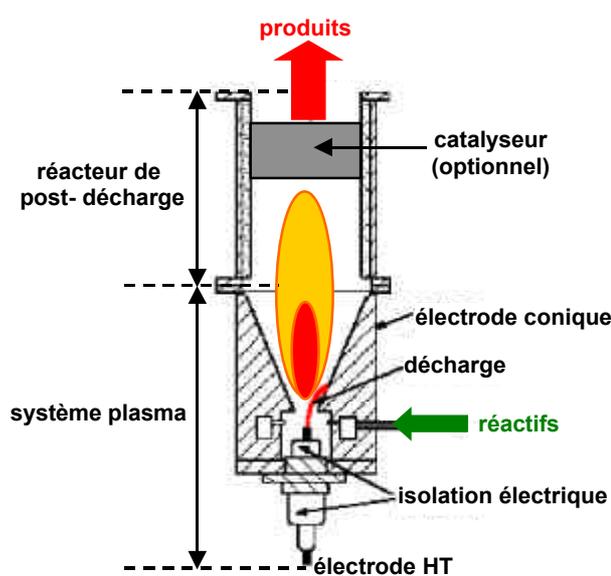


Fig.35 - Dispositif de reformage par plasma : “Plasmatron gen.2” développé au PSFC-MIT [72]

¹⁶ torche plasma thermique”Plasmatron gen.1”

La figure [Fig.36] représente la dernière génération de reformeur assisté par plasma développée par l'équipe du PSFC-MIT. Le reformeur est composé de la torche plasma "Plasmatron gen.3" et d'un réacteur de post décharge. Ce dispositif est relativement compact, sa hauteur et son diamètre extérieur sont respectivement voisins de 12 et 5 cm.

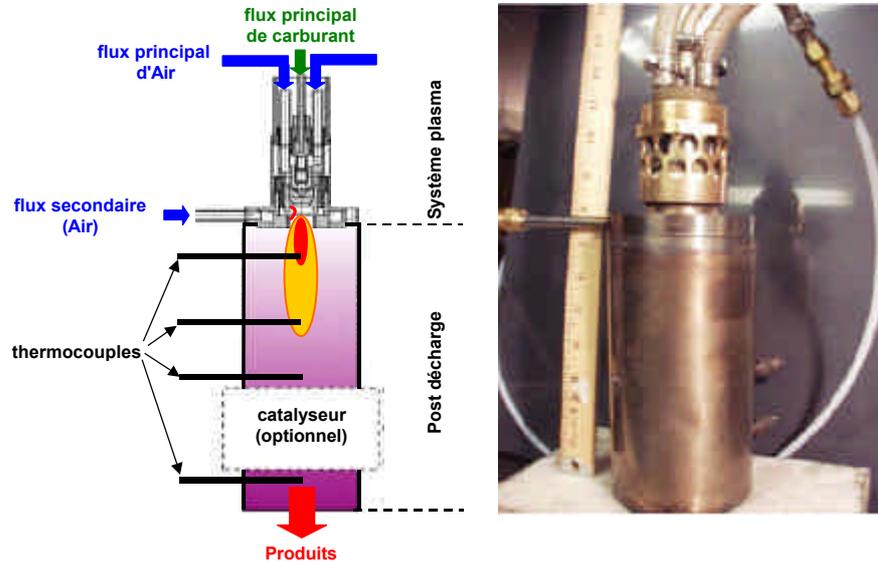


Fig.36 - Dispositif de reformage par plasma : "Plasmatron gen.3" développé au PSFC-MIT [76]

Les travaux de l'équipe du PSFC-MIT ont conduit à une technologie qui a été commercialisée par l'équipementier ARVIN MERITOR [75]. Cette technologie permet la production de gaz de synthèse qui est injecté simultanément avec le carburant dans un moteur à explosion classique, dans le but d'améliorer la combustion (réduction de la consommation ainsi que des émissions de particules et d'oxydes d'azote).

5.2 - Drexel Plasma Institute

L'équipe du Drexel Plasma Institute, a d'abord étudié l'oxydation partielle et le reformage autotherme de l'iso-octane dans un réacteur à décharges corona négatives [85]. Le réacteur plasma d'une longueur de 1.2 m est constitué d'une électrode centrale en inconel de faible diamètre (0.5 mm) située sur l'axe d'un tube de 22.2 mm de diamètre interne en acier inoxydable [Fig.37]. Le réacteur plasma est placé dans un four qui permet de contrôler la température. L'électrode tubulaire est branchée à la masse et l'électrode centrale est alimentée par des impulsions de tension ajustables jusqu'à 20 kV à des fréquences variables de 200 Hz à 2 kHz. La puissance nette maximum fournie par la source est de 20 W. Cette puissance peut varier en ajustant la tension maximale des impulsions et / ou leur fréquence. Cette équipe a également étudié le couplage d'un réacteur plasma avec un réacteur catalytique classique, situé en aval ou en amont du réacteur plasma.

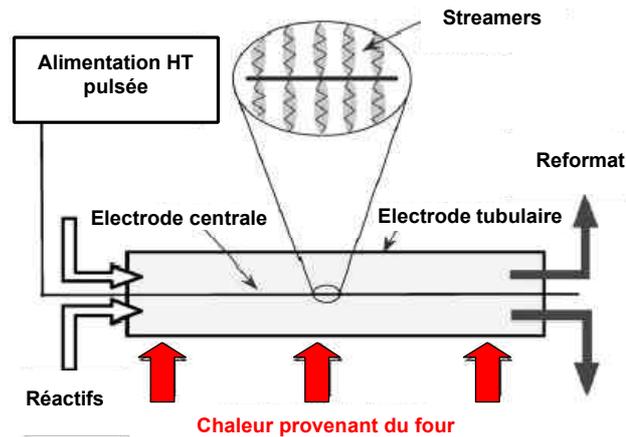


Fig.37 - Schéma du réacteur plasma à décharges corona développé au DPI [86]

Les résultats expérimentaux [86] montrent que l'action des décharges corona n'est sensible que lorsque le réacteur catalytique fonctionne à basse température (<800 °C). Le rendement de conversion du reformage est alors augmenté par la décharge. Cette augmentation est légèrement plus importante lorsque le réacteur plasma est situé en amont du système catalytique.

Les travaux effectués avec le réacteur à décharges corona concluent que ce procédé ne fournit pas suffisamment de puissance et qu'il faut utiliser des procédés plasmas hors équilibre de plus forte puissance. Le coût excessif et la complexité des systèmes micro-ondes et des canons d'électrons ont conduit cette équipe à évoluer vers des procédés d'arcs non thermiques dont les réacteurs plasmas ont été présentés précédemment :

- réacteur à arcs glissants "Tornado" GAT [Fig.31], [Fig.32]
- réacteur à disque plasma [Fig.29]

Les travaux présentés dans ce qui suit [59] concernent l'oxydation partielle du méthane. Le système [Fig.38] est constitué d'un réacteur à arcs glissants "tornado" (GAT) de 0.2 L et d'un échangeur thermique dans lequel la température des produits permet de chauffer les réactifs. Le GAT est alimenté par une source haute tension capable de fournir un courant de un ampère et des tensions pouvant atteindre dix kilovolts.

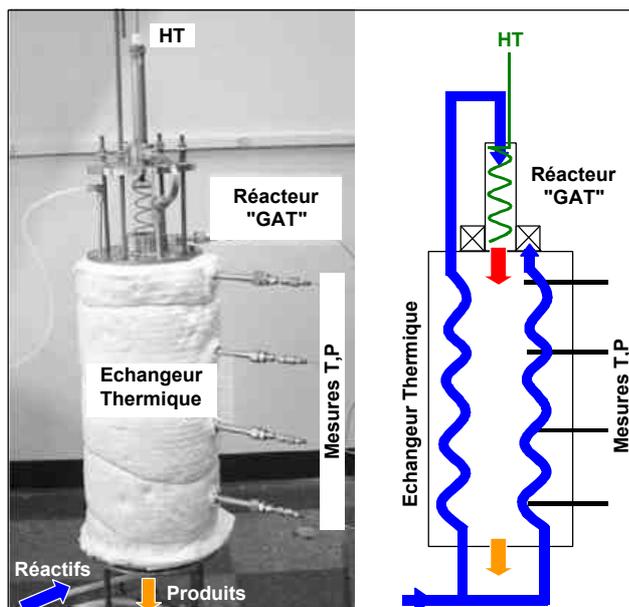


Fig.38 - Dispositif de reformage GAT développé au DPI [59]

Au cours des expériences la puissance fournie avoisinait 200 W. La température des réactifs en entrée se rapprochait de 700 K, et celle des produits en sortie atteignait 1050 K. Les expériences d'oxydation partielle ont été menées pour des valeurs de ratio O/C comprises entre 1.08 et 1.3. Le temps de séjour des espèces dans le réacteur plasma était voisin de 50 ms. Les expériences ont montré que l'arrêt du plasma conduisait à une importante formation de suies. Des mesures de la composition des gaz en sortie de torche et en sortie de l'échangeur ont montré que 95 % de la conversion obtenue s'effectuait au niveau de la torche plasma.

5.3 - Société “Etude Chimique et Physique”

La société ECP, basée à Orléans, a développé des prototypes et des pilotes de plus grande échelle basés sur la technologie glidarc présentée précédemment [Fig.22]. De nombreux hydrocarbures ont été testés : cyclohexane, heptane, toluène, essence (SP95), diesel, JP8¹⁷, éthanol, gaz naturel, propane, huile végétale (colza, soja) et biogaz¹⁸. En dépit de quelques expériences de craquage et de reformage au dioxyde de carbone, les principaux résultats publiés ont été obtenus par oxydation partielle en utilisant des réacteurs de type “Glidarc I” [Fig.39]. Les alimentations électriques utilisées sont constituées de transformateurs haute tension triphasés pouvant fournir des courants pouvant atteindre 5A par phase.

¹⁷ carburant utilisé dans l'aviation militaire

¹⁸ mélange de méthane et de dioxyde de carbone provenant de la fermentation anaérobie de déchets organiques.

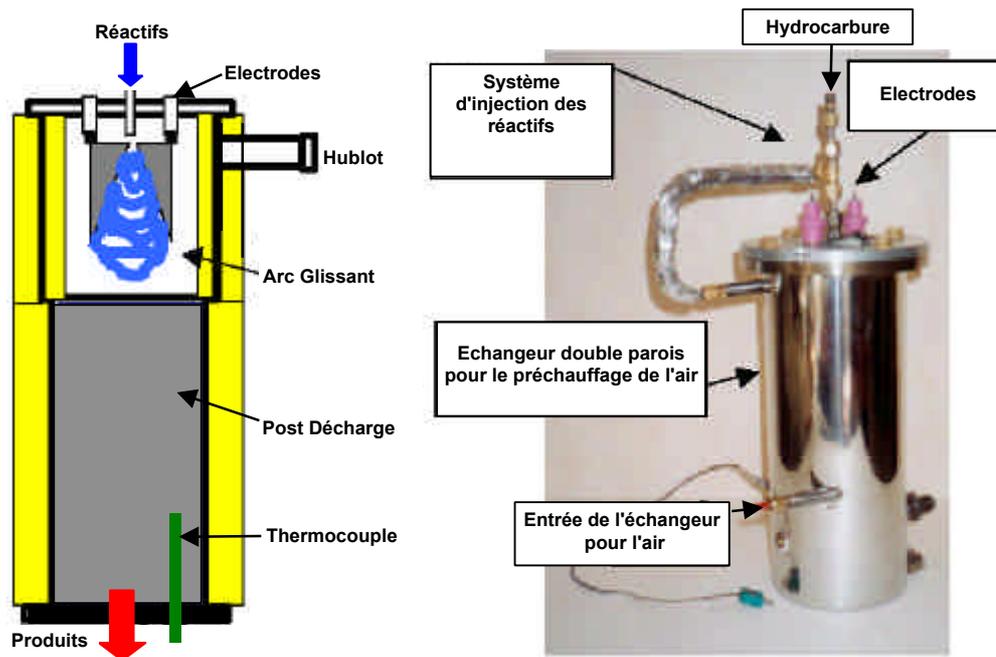


Fig.39 - Dispositif de reformage de type “Glidarc I” développé par la société ECP [91]

L'influence des composés soufrés présents dans les hydrocarbures a également été étudiée expérimentalement [91], l'auteur conclut que ces composés ne perturbent pas l'efficacité du procédé de manière significative. Un pilote de reformage d'environ 30 kW électrique dénommé “SYNGEN”, a été développé au Canada [90]. Ce pilote était composé de plusieurs réacteurs “glidarc” disposés en série ou en parallèle. D’après les informations dont nous disposons, ce pilote n’a jamais été exploité industriellement.

5.4 - SIEMENS

La société SIEMENS a d'abord étudié le vaporeformage du méthane par décharge DBD¹⁹ [92, 93]. Les réacteurs DBD développés sont composés d'une anode et d'un tube métallique relié à la terre faisant office de cathode dans lequel est introduit le diélectrique constitué d'un tube en alumine. L'anode est constituée d'un axe coaxial à celui du réacteur et d'une succession de disques perpendiculaires à cet axe [Fig.40].

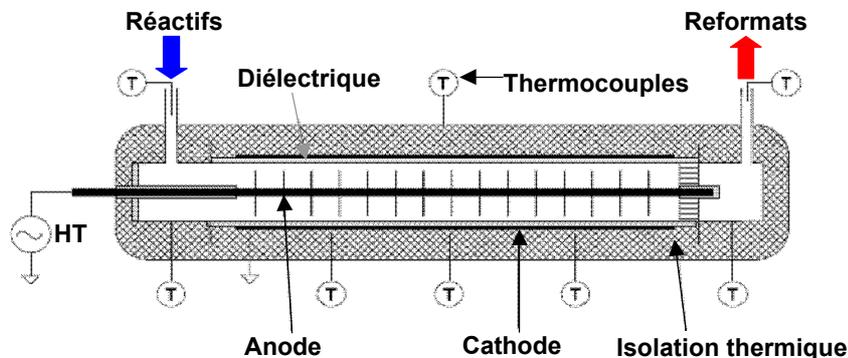


Fig.40 – Schéma d'un réacteur à barrière diélectrique développé par la société SIEMENS [92]

¹⁹ Décharges à Barrière Diélectrique

L'alimentation électrique était réalisée par une source haute tension pouvant fournir des courants pulsés²⁰ ou alternatifs à hautes fréquences comprises entre 5 kHz et 20 kHz et des pics de tension pouvant atteindre 30 kilovolts. Ce type de dispositif pouvait fournir des puissance comprises entre 50 W et 200 W. Les réactifs (mélange d'air et d'eau) étaient préchauffés en entrée de réacteur jusqu'à environ 400°C. L'ensemble du réacteur était contrôlé en température jusqu'à 600°C.

Comme précédemment, les auteurs sont arrivés à la conclusion [92] que la densité de puissance des dispositifs DBDs n'est pas suffisante. Cette équipe s'est alors intéressée à des procédés mettant en œuvre des faisceaux d'électrons, qui sont susceptibles de fournir des densités de puissance plus élevées [94]. Le principe de ces procédés est le suivant : des électrons sont produits et accélérés sous vide par un "canon à électrons" [Fig.41]. Ils traversent une fenêtre et créent un plasma à l'intérieur du réacteur.

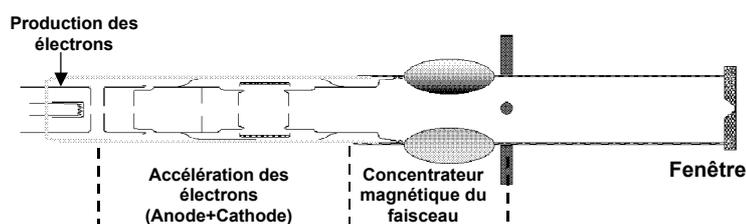


Fig.41 – Schéma de principe d'un canon à électrons [94]

L'intérêt principal de ce type de système réside dans le fait que l'émission des électrons est réalisée à l'extérieur de la chambre de réaction, et n'est donc pas soumise aux conditions variables de pression, température et composition qui y règnent. Le canon à électrons est généralement alimenté en courant continu et permet de générer un plasma de géométrie sphérique. Les résultats publiés concernent le reformage du méthane au dioxyde de carbone²¹, le vaporeformage et l'oxydation partielle. Deux réacteurs ont été utilisés [Fig.37] : une chambre de réaction de type "A" a été utilisée dans le cas du vaporeformage et du reformage à sec, une chambre de réaction de type "B" a été utilisée dans le cas de l'oxydation partielle.

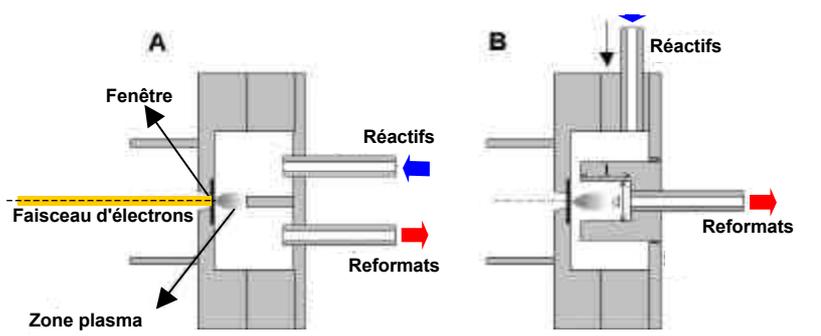


Fig.42 - Chambres de réaction associées au canon à électrons [94]

Les expériences ont été menées à partir d'un plasma de très faible puissance (inférieure à 0.5 W) et pour de très faibles débits pour des raisons technologiques.

²⁰ la durée des impulsions est inférieure à 10 μ s, l'énergie d'une impulsion avoisine 10 mJ

²¹ on parle alors de reformage à sec

Cette équipe a également développé une technologie de reformage par arc non thermique [95], dans le cadre de recherches sur la combustion en mélange pauvre. Le système [Fig.43] est constitué d'un brûleur couplé à une unité de reformage. Une partie du méthane (mélange riche) est convertie en gaz de synthèse par le biais d'une décharge puis injectée dans un milieu méthane/air pauvre afin d'y subir l'étape de combustion. Cet enrichissement en hydrogène confère à la flamme un comportement plus stable et permet une meilleure combustion. L'unité de reformage est composée d'un tube de 2.2 mm de diamètre qui se termine par un divergent relié à la terre. Une électrode centrale de 1,5 mm de diamètre, reliée à la haute tension et isolée par un tube en céramique traverse le reformeur jusqu'à la partie divergente. A la sortie du reformeur se trouve un déflecteur qui permet localement d'homogénéiser le plasma et de mélanger le gaz de synthèse obtenu avec le mélange pauvre [Fig.43].

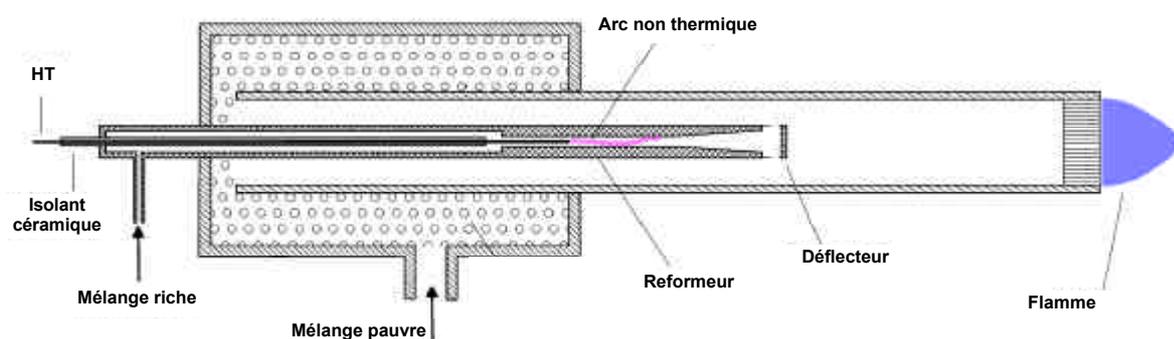


Fig.43 - Schéma du système à arc non thermique développé par SIEMENS [95]

L'alimentation électrique fournit des tensions et des courants maximums respectivement égaux à 6 kV et 350 mA. Les puissances atteintes varient entre 45 W et 75 W. Le coût énergétique de l'hydrogène produit varie entre 400 et 800 kJ/mole d'hydrogène en fonction des conditions opérationnelles. Aucune information sur la composition du reformat n'est donnée dans cette publication [95].

5.5 - GREMI

L'équipe du GREMI²² étudie depuis de nombreuses années le reformage assisté par arcs non thermiques. Des travaux ont notamment porté sur le vaporeformage du méthane par une technologie à arcs tournants [61] de type "Rotarc" qui a été présentée précédemment [Fig.23]. La valeur du coût énergétique de l'hydrogène produit au niveau du reformeur était voisine de 300 kJ/mole d'hydrogène.

Le vaporeformage [81] et le reformage autotherme²³ [82] du méthane ont également été expérimentés dans un réacteur à arcs glissants "Sliding Arc" présenté précédemment [Fig.27]. Les réactifs sont préchauffés et prémélangés avant d'être introduits dans le réacteur. Le coût énergétique pour produire de l'hydrogène augmente avec le rapport H₂O/C. La puissance électrique fournie au réacteur plasma était comprise entre 350 W et 1000 W. Dans le cas du reformage autotherme [82], les auteurs concluent que l'addition d'oxygène pur n'est pas une solution pour améliorer la conversion du méthane et l'efficacité du système.

²² Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, CNRS, université d'Orléans

²³ l'oxygène est ici introduit pur

Cette équipe a également étudié le vaporeformage de l'éthanol à pression atmosphérique dans un réacteur plasma à arc non thermique [96]. La décharge a lieu entre deux électrodes en graphite de forme conique placées en vis-à-vis et séparées de 10 mm [Fig.44]. Le mélange d'éthanol et d'eau est directement préchauffé par passage à travers une des électrodes. La décharge est alimentée par un transformateur haute tension à fuites magnétiques qui fournit un courant alternatif à 50 Hz, dont la valeur efficace est voisine de 155 mA. La puissance fournie dans la décharge varie entre 57 W et 72 W en fonction des proportions éthanol / eau.

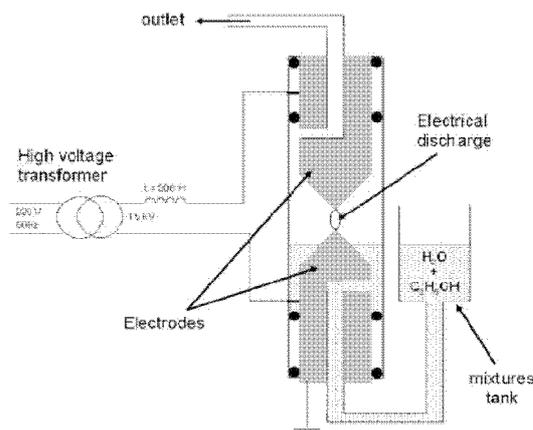


Fig.44 – Schéma du dispositif de vaporeformage d'éthanol à arc non thermique développé au GREMI [96]

Les auteurs concluent que les résultats expérimentaux sont voisins de ceux obtenus dans les réacteurs catalytiques et que l'utilisation industrielle d'un tel système pour la production de gaz de synthèse est envisageable, à partir notamment de bio-éthanol.

Cette équipe a également développé un réacteur pour l'enrichissement en hydrogène du carburant des moteurs à combustion interne [97]. La technologie employée est celle du "glidarc" [Fig.45] et [Fig.46], dans laquelle l'arc est soufflé par un mélange initialement composé d'air et de méthane. Deux électrodes planes divergentes sont situées dans un tube en quartz de 300 mm de longueur et de 22 mm de diamètre intérieur. L'espace inter-électrodes minimal est d'environ 1 mm.

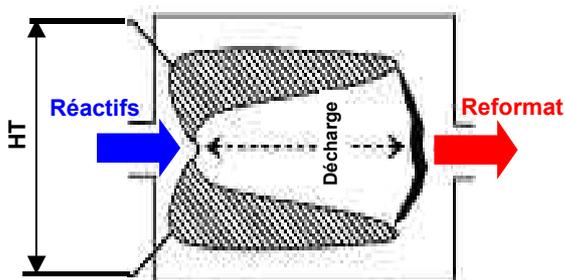


Fig.45 - Schéma du reformeur plasma développé au GREMI [97]

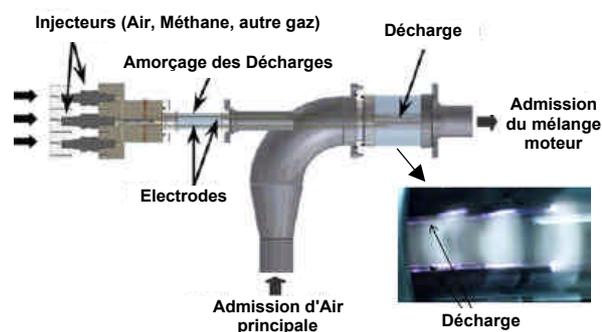


Fig.46 - Schéma du système global d'enrichissement en hydrogène du carburant développé au GREMI [97]

Au cours des expériences le débit d'air était fixé à 33 L/min et le ratio O/C variait entre 0.8 et 2.2. La puissance du plasma était comprise entre 35 W et 75 W. Pour un ratio O/C de 1.8, les

auteurs ont montré que le taux de conversion du méthane et la fraction molaire d'hydrogène augmentaient avec la puissance et atteignaient respectivement 58 % et 9 % pour une puissance maximale de 75 W.

5.6 - Département d'ingénierie chimique du “Tokyo Institute of Technology”

Ce groupe de recherche a étudié le vaporeformage d'hexane par plasma micro-ondes à pression atmosphérique [98]. Le réacteur se compose d'un tube en quartz de 12 mm de diamètre intérieur et de 500 mm de longueur. Un guide d'onde concentre les champs électromagnétiques dans une portion du réacteur ce qui permet l'obtention d'un plasma. Les expériences ont été effectuées avec une alimentation micro-ondes de fréquence 2.45 GHz et de 2.8 kW de puissance maximale. Les auteurs ont montré que le rendement de reformage et le taux de conversion de l'hexane augmentaient avec la puissance du plasma. Pour un débit d'hexane de 0.81 mmole/s correspondant à un pouvoir calorifique de 3.1 kW et un ratio H₂O/C égal à 2, le rendement passait de 26 % à 59 % lorsque la puissance électrique variait de 1.6 kW à 2.5 kW. Le taux de conversion de l'hexane se situait entre 55 % et 75 %. Lorsque la puissance électrique était de 1.8 kW, le taux de conversion atteignait un maximum pour une valeur du ratio H₂O/C voisine de 1.6.

5.7 - Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas

L'équipe du LPGP a étudié [84], dans le cadre d'un partenariat avec le constructeur automobile Peugeot l'oxydation partielle et le reformage autotherme de l'iso-octane dans un réacteur DBD couplé à un catalyseur. Ce dernier est constitué d'un tube en quartz, de 14 mm de diamètre intérieur et de 2 mm d'épaisseur, revêtu d'une enveloppe en cuivre d'une longueur de 14.5 cm, qui constitue l'électrode externe. L'électrode interne est une tige en acier inoxydable de 5 mm de diamètre située sur l'axe du réacteur. La taille du volume réactionnel est d'environ 19.5 cm³. Les alimentations électriques utilisées fournissent des tensions pouvant atteindre 40 kV et des courants pulsés ou sinusoïdaux dont la fréquence peut atteindre 120 Hz. Les expériences ont lieu à pression atmosphérique. L'iso-octane est vaporisé dans l'air ou dans un mélange air / vapeur d'eau.

5.8 - Département de chimie appliquée de l'université de Waseda

Différentes études effectuées par le département de chimie appliquée de l'université de Waseda (Tokyo) présentent des travaux sur le reformage de composés hydrocarbonés par décharges pulsées de faible énergie. Ces études concernent des réacteurs plasma de laboratoire de faible puissance électrique (inférieure à 100 W) mettant en jeu de faibles débits de carburant.

Le premier réacteur développé était constitué d'un tube en quartz de 4 mm de diamètre et de deux électrodes coaxiales de 2 mm de diamètre en acier inoxydable.

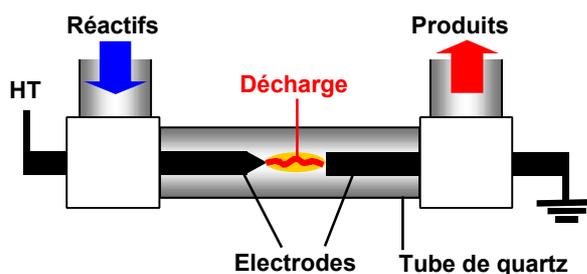


Fig.47 –Schéma du réacteur à décharges pulsées développé à l'université de Waseda [99]

Ce réacteur a été utilisé dans le cadre de plusieurs expériences concernant notamment :

- la conversion du méthane à pression atmosphérique par craquage, oxydation partielle, reformage au dioxyde de carbone et vaporeformage [99].
- le vaporeformage de composés hydrocarbonés à pression atmosphérique (méthane, propane, hexane, cyclohexane, méthanol et éthanol) [100].

Dans ces expériences, les réactifs étaient préchauffés et introduits en phase gazeuse dans le réacteur. Les auteurs ont montré que la puissance fournie par l'alimentation électrique augmentait avec la fréquence des impulsions. Les auteurs ont ensuite utilisé une électrode constituée de fibres de carbone pour “pomper”, préchauffer et vaporiser les réactifs et ainsi s'affranchir d'un système externe de préchauffage [101]. Dans ce dispositif, les réactifs initialement en phase liquide remontaient par capillarité le long des fibres de carbone et étaient vaporisés par la puissance thermique du système.

Les auteurs se sont ensuite intéressés au vaporeformage d'éthanol par l'établissement de décharges pulsées en phase liquide [102]. Le réacteur développé est constitué d'une paire d'électrodes situées à l'intérieur d'un tube en pyrex de 100 mm de diamètre intérieur et de 150 mm de longueur. Une membrane en téflon dans laquelle est percé un orifice de faible diamètre (compris entre 0.2 mm et 2 mm) est placée à l'intérieur du tube entre les deux électrodes [Fig.48].

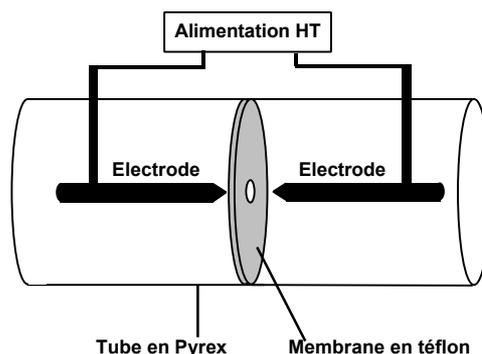


Fig.48 –Schéma du réacteur à membrane développé à l'université de Waseda [102]

Les deux électrodes sont plongées dans un mélange liquide d'éthanol et d'eau à température ambiante et à pression atmosphérique. D'après les auteurs, la membrane percée permet de limiter l'érosion des électrodes et assure la stabilité des décharges. Ce procédé original permet le reformage d'un mélange d'éthanol et d'eau à pression atmosphérique.

5.9 - Equipe plasma du CEP

Lors de travaux antérieurs concernant le reformage d'hydrocarbures par plasma non thermique [54], l'équipe plasma du CEP a développé un réacteur plasma à arcs glissants ainsi que son alimentation haute tension. Le réacteur se compose d'une enceinte en acier inoxydable de 6.3 L et de deux paires d'électrodes planes divergentes placées en série [Fig.49]. L'alimentation est composée de deux étages haute tension pouvant fonctionner en courant continu ou en courant alternatif à 50 Hz. Le premier et le deuxième étage haute tension peuvent respectivement fournir des différences de potentiel et des puissances de 5 kV- 2 kW et de 10 kV- 4 kW. Plusieurs géométries de chambres de décharge cylindriques et parallélépipédiques ont été développées.

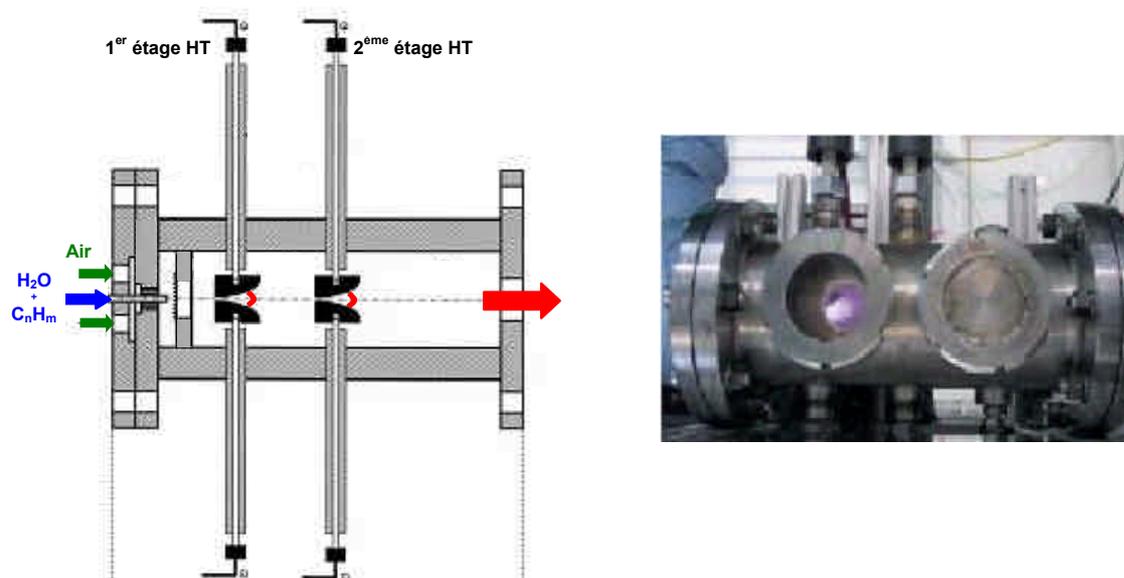


Fig.49 –Réacteur de reformage à arcs glissant développé au CEP [54]

Les expériences ont concerné le reformage de l'essence²⁴ à des pressions comprises entre 1 et 3 bars, pour des ratios O/C variant de 0.3 à 1.2 et des ratios H₂O/C compris entre 1 et 5. Les réactifs étaient préchauffés à 500 °C. L'eau et l'essence étaient introduites prémélangées et l'air était introduit séparément. La puissance maximale du plasma était d'environ 1 kW pour un débit de carburant correspondant à 10 kW²⁵. Les auteurs ont montré que le rendement de reformage augmentait avec la température de réaction et avec la pression. Pour des ratio O/C et H₂O/C respectivement égaux à 1.2 et 2.5, le rendement passait de 12.3 % à 27 % lorsque la pression variait de 2 bars à 2.5 bars.

²⁴ les études ont concerné deux types d'essence : une essence désulfurée de composition moyenne C₇H_{15.2} et une essence commerciale de type sans plomb 95

²⁵ relatif au PCI du carburant

6 - Conclusion

Actuellement, l'hydrogène est presque exclusivement utilisé en tant que produit chimique et ses applications énergétiques sont extrêmement limitées. Pour des raisons économiques, il est aujourd'hui principalement produit à partir de combustibles fossiles. Néanmoins avec le développement des piles à combustible et la nécessité de réduire les émissions de dioxyde de carbone, son utilisation en tant que vecteur énergétique offre des perspectives largement supérieures aux utilisations actuelles.

La production industrielle d'hydrogène est maîtrisée et fait appel à des procédés matures et optimisés. Cependant, l'utilisation directe d'hydrogène comme vecteur énergétique pour des applications embarquées, doit faire face à l'absence d'infrastructure de distribution et à des difficultés technologiques liées au problème du stockage de l'hydrogène. Une étape transitoire probable avant le passage à une infrastructure "direct hydrogène", consiste à produire l'hydrogène à bord du véhicule à partir des carburants automobiles traditionnels. Les dispositifs de reformage embarqués sont des systèmes complexes et non optimisés qui sont aujourd'hui principalement basés sur des procédés catalytiques. Ces systèmes souffrent de certaines limites en terme notamment de compacité, de temps de réponse et d'empoisonnement des catalyseurs. La mise au point de nouveaux dispositifs basés sur l'utilisation de plasma sont susceptibles d'apporter une alternative intéressante aux procédés actuels.

L'analyse de la littérature a montré que de nombreuses études sur le reformage par plasma non thermique ont été réalisées et de nombreuses technologies développées. Ces études établissent clairement que la physico-chimie du plasma dépend de la manière dont l'énergie est injectée dans le milieu et pas uniquement de la quantité d'énergie fournie. Par ailleurs elles montrent que le couplage entre l'alimentation électrique et le plasma joue un rôle déterminant dans la mise au point des procédés.

Le choix d'une technologie plasma adaptée à l'application visée, s'est basé sur l'analyse de la littérature et sur la prise en compte de considérations technologiques : efficacité du procédé, contrôle de la décharge : homogénéité du plasma, contrôle du courant et / ou de la puissance, intégration du procédé dans un système de reformage embarqué. Cette analyse nous a amené à porter notre choix, sur les arcs non thermiques.

Chapitre II

Développement d'une torche plasma haute tension faible courant et de son alimentation électrique.

- 1 - Développement d'une torche plasma haute tension et faible courant
- 2 - Alimentation électrique
- 3 - Caractérisation électrique de la torche plasma couplée à une alimentation électrique de type convertisseur à résonance

Table des matières du chapitre II

1 - DEVELOPPEMENT D'UNE TORCHE PLASMA FONCTIONNANT A HAUTE TENSION ET FAIBLE COURANT

1.1 - LES DIFFERENTS PROTOTYPES	71
1.1.1 - Prototype 0.....	71
1.1.2 - Prototype 1.....	71
1.1.3 - Prototype 2.....	72
1.1.4 - Prototype 3.....	72
1.1.5 - Prototype 4.....	72
1.2 - PRINCIPE DE LA TORCHE PLASMA	74
1.2.1 - Description de la Tuyère.....	74
1.2.2 - L'électrode centrale.....	74

2 - ALIMENTATION ELECTRIQUE

2.1 - INTRODUCTION	75
2.2 - CARACTERISTIQUE DE LA DECHARGE	75
2.2.1 - Nature de la décharge.....	75
2.2.2 - Stabilité de la décharge.....	76
2.2.3 - Notion de Dualité.....	76
2.3 - LES GENERATEURS DE DECHARGE	77
2.4 - GENERATEUR HAUTE TENSION ELECTROTECHNIQUE	77
2.4.1 - Description.....	77
2.4.2 - Arc glissant alimenté par la source électrotechnique	79
• Le phénomène "d'arc glissant"	79
• Caractérisation électrique de l'arc glissant alimenté par la source électrotechnique	80
2.5 - GENERATEURS HAUTE TENSION D'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE	81
2.5.1 - Description du convertisseur à double résonance	81
2.5.2 - Caractérisation de la source "convertisseur à résonance"	83

3 - CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA TORCHE PLASMA COUPLEE A UNE ALIMENTATION DE TYPE CONVERTISSEUR A RESONANCE.

3.1 - INTRODUCTION	85
3.2 - ANALYSE ELECTRIQUE	85
3.3 - RAPPEL SUR LA PHYSIQUE DE L'ARC.....	87
3.3.1 - Les différentes zones de l'arc	88
3.3.2 - L'effet de balayage : "sweeping effect"	88
3.4 - LES DIFFERENTS REGIMES DE DECHARGE OBSERVES A PRESSION ATMOSPHERIQUE	89
3.5 - REGIME DE STREAMER	90
3.6 - REGIME GLIDARC :	92
3.6.1 - Description.....	92
3.6.2 - Influence de la géométrie de la torche	93
• Régime "Glidarc 1"	93
• Régime "Glidarc 2"	94

• Régime “Glidarc 3”	94
• Fréquences des régimes glidarc	95
3.7 - REGIME CONTINU	96
3.7.1 - Description	96
3.7.2 - Influence de la longueur de la torche	96
3.8 - INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ	97
3.8.1 - Transition Streamer / Glidarc	97
3.8.2 - Transition Glidarc / Continu	97
3.8.3 - Influence du débit en régime glidarc	98
3.8.4 - Influence du débit en régime continu	100
3.9 - INFLUENCE DE LA PRESSION	100
3.9.1 - Régimes de décharge en fonction de la pression	100
3.9.2 - Influence de la pression en régime glidarc	101
3.9.3 - Influence de la pression en régime continu	102
3.10 - INFLUENCE DU COURANT	103
3.10.1 - Influence du courant en régime glidarc	103
3.10.2 - Influence du courant en régime continu	104
3.11 - INFLUENCE DE L’ALIMENTATION ELECTRIQUE	105
3.11.1 - Régime glidarc	105
3.11.2 - Régime continu	106
4 - CONCLUSION	108

1 - Développement d'une torche plasma fonctionnant à haute tension et faible courant

1.1 - Les différents prototypes

Dans les procédés de type "arc glissant", l'arc est mis en mouvement par l'écoulement gazeux. Les précédents travaux effectués au Centre Energétique et Procédés avaient conduit à la réalisation d'un réacteur plasma à électrodes planes de type "Glidarc" [54], dans lequel l'arc se déplace dans le plan des électrodes.

Cette géométrie, bien que largement utilisée, n'est pas optimale, notamment en terme d'homogénéité, car seule une fraction des réactifs est balayée par la zone d'arc. L'analyse des différentes géométries envisageables, nous a amené à opter pour une géométrie de type pointe-cylindre, largement utilisée dans les torches plasma thermiques à courant continu.

Le développement d'une torche plasma fonctionnant à haute tension et faible courant, nous a amené à développer un certain nombre de prototypes successifs. L'alimentation électrique de ces différents prototypes a été réalisée à partir d'un générateur haute tension développé au CEP dans le cadre d'études antérieures et qui est présentée dans la suite de ce chapitre.

1.1.1 - Prototype 0

Le prototype 0 est constitué d'un tube en cuivre de diamètre intérieur 16 mm et de 18 mm de diamètre extérieur, dans lequel on introduit une bougie de moteur à explosion à laquelle l'électrode de masse a été enlevée. Le tube est pincé à proximité de la pointe de la bougie, pour réduire l'espace inter-électrodes et permettre l'amorçage de l'arc. Ce pincement crée par ailleurs une réduction de section de l'écoulement gazeux, l'air étant injecté tangentiellement en amont du pincement. Ce prototype, nous a permis de valider le concept et de visualiser le comportement d'un arc électrique soufflé par un écoulement vortex. Ces premiers essais ont permis d'évoluer vers une géométrie plus soignée correspondant au prototype 1.

1.1.2 - Prototype 1

Le prototype 1 est constitué d'une tuyère réalisée en acier inoxydable de 12,7 mm de diamètre intérieur et 20 mm de diamètre extérieur, qui possède un filetage pour accueillir l'électrode centrale et un col de 7 mm de diamètre intérieur, localisé au voisinage de la pointe de l'électrode. Comme dans le cas précédent, ce prototype comporte une entrée d'air unique et tangentielle.

Ce prototype a montré une très grande stabilité de fonctionnement pour des débits de gaz (de l'air en l'occurrence) compris entre 0.5 Nm³/h et 4 Nm³/h. Par ailleurs ce prototype a permis de mettre en évidence l'existence de différents régimes de fonctionnement :

- Pour des débits de gaz élevés, on observe un régime filamentaire caractérisé par la présence de nombreux filaments de couleur violette, localisés à proximité du col. Dans le cas de ce régime la puissance dissipée par l'arc est très faible.
- Pour de faibles débits de gaz, on observe un régime plus "homogène". Le volume de plasma et la puissance dissipée dans la décharge sont plus importants. Dans certaines conditions nous avons pu constater que l'arc atteignait l'extrémité de la tuyère et se déplaçait sur le disque constituant sa section terminale. Dans le but d'allonger l'arc, nous avons évolué vers le prototype 2.

1.1.3 - Prototype 2

La géométrie intérieure de ce prototype est voisine de celle du prototype 1 mais le col de la tuyère est situé légèrement plus en aval de l'électrode centrale et la longueur totale de la tuyère a été rallongée. Contrairement à ce qui était prévu les essais réalisés à partir de ce prototype ont montré que l'arc restait confiné dans un tout petit volume localisé en amont du col, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance critique de la position axiale de l'électrode par rapport au col.

1.1.4 - Prototype 3

Le prototype 3, conçu dans un souci de modularité, est constitué de deux composants :

- une premier composant constitué d'une tête d'injection comprenant quatre entrées tangentielles de gaz
- une tuyère constituée d'un col et d'une extrémité post col cylindrique qui vient s'insérer à l'intérieur de la tête d'injection.

Ce prototype a permis de tester différentes géométries de tuyères et d'étudier l'influence : du diamètre de col, de la longueur et du diamètre de la tuyère.

1.1.5 - Prototype 4

Le prototype 4 a été conçu pour permettre d'une part, l'injection de 3 fluides différents sans déséquilibrer l'écoulement vortex dans la torche. Pour cela, chaque fluide est injecté par deux entrées diamétralement opposées ce qui assure la symétrie de l'écoulement indépendamment des débits de chaque fluide. D'autre part, assurer l'étanchéité du réacteur afin de pouvoir opérer sous pression.

Les prototypes décrits précédemment sont constitués de deux électrodes : une électrode centrale située sur l'axe d'une seconde électrode cylindrique. Les tuyères utilisées, étaient initialement basées sur la géométrie représentée en [Fig.50].

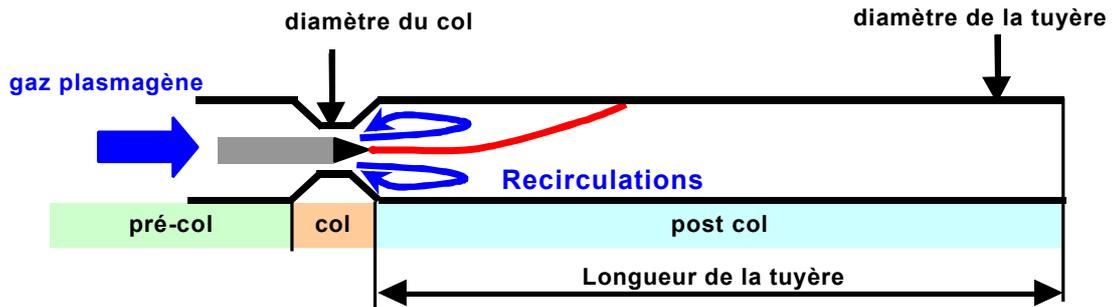


Fig.50 – Schéma de principe d'une configuration pointe cylindrique

Le rétrécissement au niveau du col permet l'amorçage de l'arc et engendre des vitesses élevées qui soufflent l'arc et l'empêchent de passer en régime thermique. Après le col, les vitesses diminuent avec l'augmentation de diamètre. L'arc est soufflé et peut atteindre l'extrémité de la tuyère. En sortie de tuyère, l'arc suit les lignes de champs électriques et vient reboucler sur le disque terminal de la tuyère dans une zone favorable du fait des faibles vitesses d'écoulement tangentiels [Fig.51]. Le pied de l'arc situé sur l'extrémité de la tuyère se déplace sous l'effet des turbulences locales de l'écoulement et du champ électromagnétique induit par l'arc sur lui même.

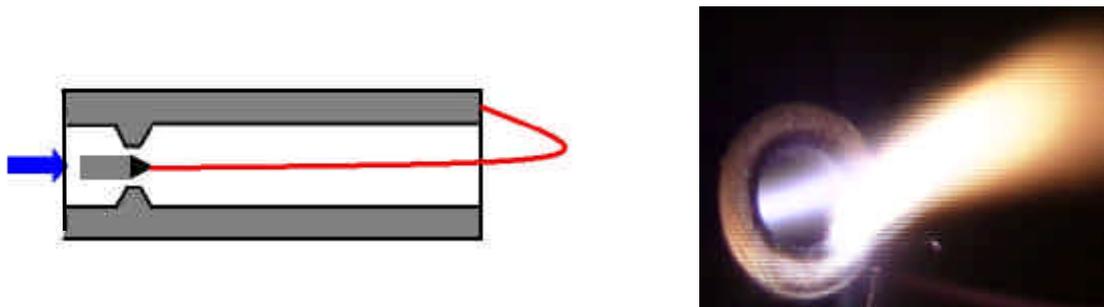


Fig.51 – Schéma et photographie d'un arc sortant de la tuyère

Les essais effectués avec différents diamètres de tuyère et différents diamètres de col ont mis en évidence que les fortes recirculations et les forts gradients de vitesse rendent l'arc instable. Celui-ci atteint l'extrémité de la tuyère avec une tension à ses bornes inférieure à la tension de claquage mais ne parvient pas à s'établir en continu. Nous avons alors évolué vers une géométrie qui confine le plasma au niveau de l'axe de la tuyère [Fig.52].

1.2 - Principe de la torche plasma

1.2.1 - Description de la Tuyère

Le diamètre de la tuyère (2) est égal au diamètre du col pour supprimer les phénomènes de recirculation, et permettre à l'écoulement d'être le plus laminaire possible. Au final, l'arc est stabilisé par deux procédés bien connus dans le domaine des arcs thermiques [103] :

- la "stabilisation par tourbillon", provoquée par l'écoulement vortex du gaz.
- la "stabilisation par parois", engendrée par le faible diamètre de la tuyère et les effets thermiques.

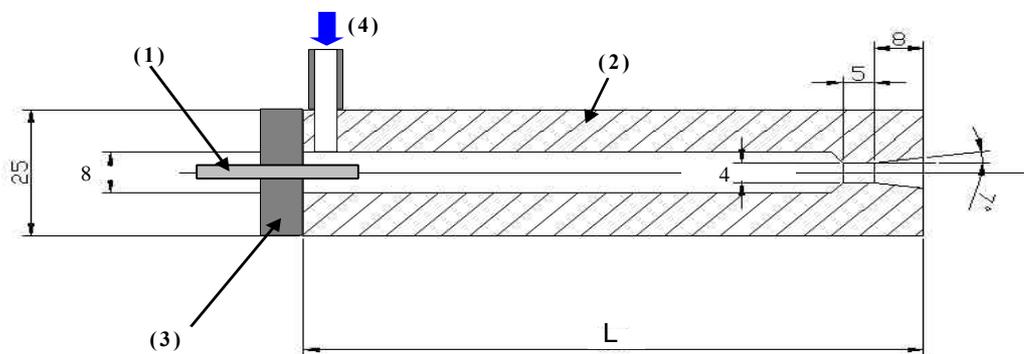


Fig.52 - Schéma de principe de la géométrie pointe cylindre retenue

Un convergent-divergent est placé à l'extrémité de l'électrode cylindrique. Cette géométrie est proche des géométries de torches plasma utilisées dans les arcs thermiques. L'électrode centrale (1) est située à une distance importante du convergent-divergent ce qui permet de maintenir une haute tension aux bornes de l'arc.

1.2.2 - L'électrode centrale

L'électrode centrale constitue un des éléments essentiels du système. Après avoir envisagé de nombreuses solutions technologiques, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser une bougie d'allumage automobile à laquelle l'électrode de masse a été enlevée. La bougie apparaît comme une solution technologique très intéressante. En effet, la céramique assure une étanchéité, une isolation électrique et une tenue thermique qui correspondent parfaitement à nos conditions. Alors que la plupart des bougies sont dimensionnées pour fonctionner par impulsions de très faibles courants (de l'ordre de quelques milliampères), nous avons montré que certains types de bougies permettaient un fonctionnement continu avec des courants de l'ordre de l'ampère.

2 - Alimentation électrique

2.1 - Introduction

La torche plasma étudiée se caractérise par une haute tension (plusieurs milliers de volts) et un faible courant (inférieur à l'ampère). Comme dans toutes les décharges, la tension d'arc dépend fortement de la géométrie de la torche, de la composition et des conditions hydrodynamiques du gaz plasmagène. Pour une géométrie de torche et des conditions hydrodynamiques données, le contrôle de la puissance fournie à la torche s'effectue donc nécessairement par la régulation du courant.

Dans une première partie nous allons décrire les caractéristiques et la problématique générale de l'alimentation des décharges. La deuxième partie présentera les différents générateurs utilisés.

2.2 - Caractéristique de la décharge

2.2.1 - Nature de la décharge

La figure suivante [Fig.53] présente la courbe caractéristique d'une décharge. Une tension élevée (U_{claquage}) est nécessaire pour ioniser le gaz (c'est le phénomène de claquage). Une fois le gaz ionisé, le milieu devient conducteur ce qui provoque la chute de la tension aux bornes de la décharge, le milieu se comportant comme un conducteur d'impédance fortement non linéaire. Les arcs non thermiques possèdent une résistivité négative²⁶ alors que les arcs thermiques possèdent une résistivité positive²⁷.

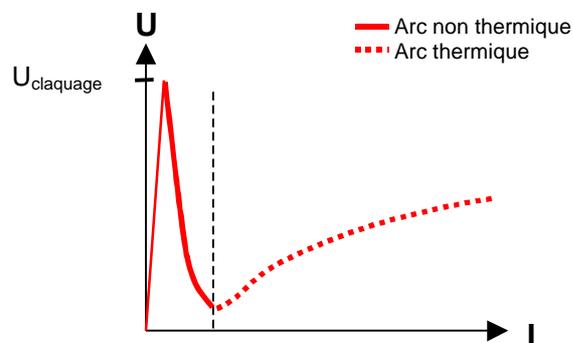


Fig.53 - Caractéristique typique tension / courant d'une décharge de type Arc

²⁶ caractéristique décroissante

²⁷ caractéristique croissante

2.2.2 - Stabilité de la décharge

Le point de fonctionnement se situe à l'intersection de la courbe caractéristique de la décharge avec celle de la source (générateur). Il peut arriver que plusieurs points de fonctionnement soient ainsi déterminés, certains sont stables et d'autres instables. On montre [103], [104] que les points où la caractéristique de la décharge possède une pente positive sont toujours stables. En revanche, les points où la caractéristique possède une pente négative, ne sont stables que si la pente de la droite de charge (générateur, source) est supérieure, en valeur absolue à celle de la caractéristique de la décharge.

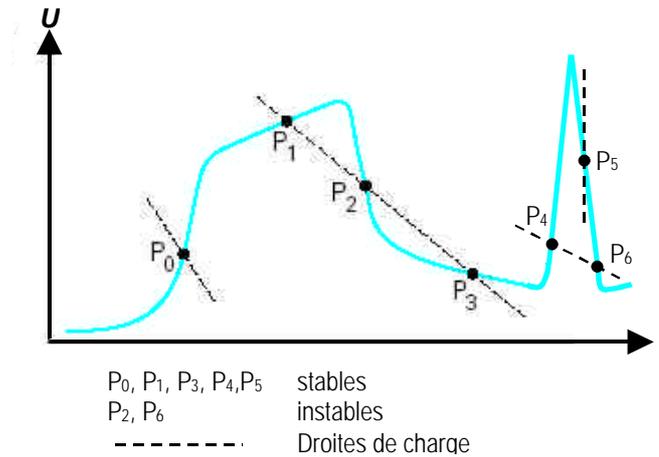


Fig.54 - Stabilité des régimes de décharge [104]

L'adaptation entre la source et la décharge apparaît d'ores et déjà d'une importance primordiale. L'alimentation d'une décharge dans la zone d'arc non thermique (points P5 et P6) est particulièrement délicate puisque la caractéristique de la source doit être quasiment verticale (source de courant idéale) et que dans ce cas l'intersection entre l'alimentation et la décharge est très mal définie²⁸.

2.2.3 - Notion de Dualité

Une règle fondamentale de l'électronique de puissance (notion de dualité) peut s'énoncer ainsi [105-106] :

Une charge à caractéristique source de tension doit être connectée à une alimentation à caractéristique source de courant et réciproquement.

A la caractéristique fortement non linéaire (U/I) de la décharge doit être associée une alimentation adaptée dont la caractéristique sera également fortement non linéaire et en quadrature avec celle de la décharge. Ceci permet d'obtenir un point de fonctionnement net (intersection des caractéristiques de la source et de la décharge). La stabilité du fonctionnement est d'autant plus grande que les caractéristiques sont orthogonales. J.-P. Salanne [107] montre un exemple d'alimentation à résistance interne négative qui serait capable d'alimenter des décharges électriques dans la zone des arcs non thermiques.

²⁸ l'angle entre la caractéristique de la décharge et celle de la source est très faible

2.3 - Les générateurs de décharge

La tension aux bornes de la décharge est imposée par les paramètres thermodynamiques et géométriques (longueur d'arc, conductivité électrique, ...). Le contrôle de la puissance passe donc nécessairement par celui du courant. Il s'agit là d'une problématique générale des plasmas et en particulier des plasmas non thermiques.

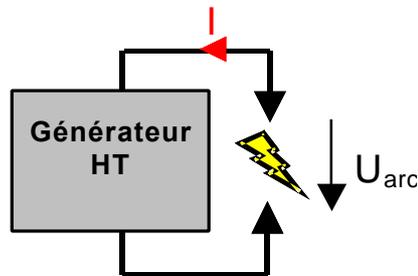


Fig.55 - Schéma général d'un système générateur de décharge

On distingue deux grandes catégories de générateurs :

- les générateurs électrotechniques qui utilisent des transformateurs haute tension
- les générateurs haute tension d'électronique de puissance

2.4 - Générateur haute tension électrotechnique

2.4.1 - Description

L'alimentation électrique est constituée d'un transformateur HT. La tension alternative (AC) au secondaire du transformateur, peut être soit utilisée en l'état (AC) soit redressée par un pont de diodes et un filtre pour fonctionner en régime continu (DC). Une source de ce type, pouvant fonctionner en courant continu ou alternatif, a été développée au Centre Energétique et Procédés dans le cadre de recherches antérieures.

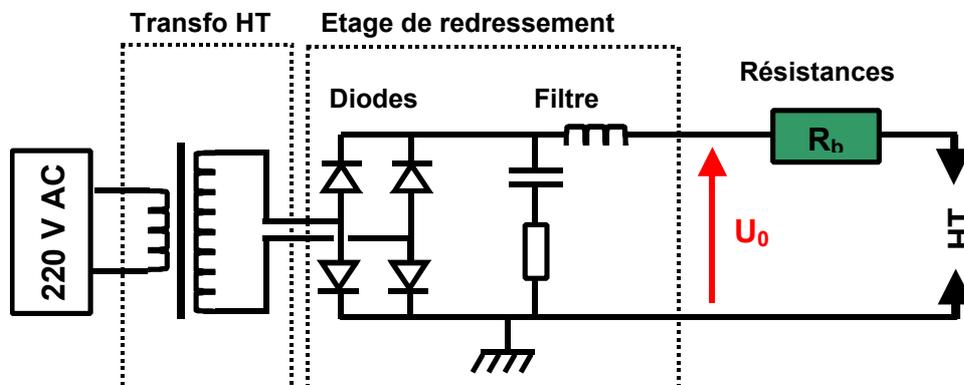


Fig.56 - Schéma électrique de la source électrotechnique (DC)

La limitation du courant est effectuée par une résistance ballast “R_b” placée en série avec la décharge. La valeur de la résistance limite le courant maximum fourni par la source.

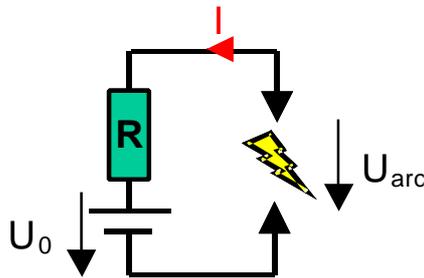


Fig.57 - Schéma du circuit électrique H.T

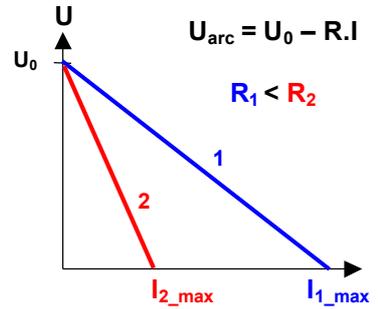


Fig.58 - Caractéristique de la source électrotechnique H.T

$$U_{arc} = U_0 - R.I \quad [\text{Eq. 18}]$$

En l'absence de décharge, le courant dans le circuit est nul (I=0). Les électrodes sont alors soumises à la tension maximale imposée par le générateur haute tension (U=U₀).

Lorsque la décharge est amorcée, un courant apparaît dans le circuit [Eq. 20]. La tension aux bornes de l'arc diminue du fait de la chute de potentiel aux bornes de l'impédance en série avec le circuit (caractéristique de la source). En raison de sa faible importance relative, la composante capacitive du circuit sera négligée. Seules les résistances seront prises en considération désormais.

$$R_{totale} = R + R_{arc} = R_s + R_b + R_{arc} \quad [\text{Eq. 19}]$$

$$I = \frac{U_0}{R_{totale}} \quad [\text{Eq. 20}]$$

La résistance totale du circuit (source et décharge) R_{totale} est la somme de :

- La résistance de la source “R”, elle même composée de celle du transformateur et de l'étage de redressement “R_s” et du jeu de résistance de ballast “R_b”.
- La résistance “R_{arc}” de la décharge

R_s est une caractéristique de la source, c'est donc une constante.

La résistance “R_{arc}” de l'arc dépend de sa géométrie et des conditions hydrodynamiques.

Le jeu de résistances de ballasts “R_b” permet d'ajuster le courant maximum “I_{max}” (courant de court circuit “I_{cc}”).

$$I_{\max} = I_{cc} = \frac{U_0}{R} = \frac{U_0}{R_b + R_s} \quad [\text{Eq. 21}]$$

Dans notre cas R_b est constituée d'un banc de huit résistances de 4700 ohms chacune, qui peuvent être connectées en série ou en parallèle. Cette opération ne peut être effectuée qu'à l'arrêt de la source, ce qui ne permet pas de réguler le courant en continu.

Cette alimentation a servi à mettre au point et à tester les différents prototypes présentés au début de ce chapitre. Elle a également permis, grâce à une analyse électrique détaillée, de spécifier les caractéristiques (tension, courant, temps de réponse,..) d'une nouvelle source électrique que nous présenterons par la suite.

2.4.2 - Arc glissant alimenté par la source électrotechnique

- Le phénomène "d'arc glissant"

Un écoulement gazeux est créé entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel élevée. Lorsque la différence de potentiel est supérieure à la tension de claquage, qui est fonction de l'espace inter-électrodes et de la nature du gaz, un arc se crée au voisinage de la distance inter-électrodes minimale. Le gaz initialement isolant électrique, devient conducteur (présence d'ions et d'électrons). La tension aux bornes de l'arc chute de sa valeur maximale (égale à la tension de claquage) à sa valeur minimale. Le courant passe lui de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Sous l'effet des forces hydrodynamiques, le gaz va déplacer l'arc et l'allonger ce qui provoque une diminution du courant dans l'arc et une augmentation de la tension à ses bornes. Une fois la tension de claquage atteinte, l'arc se réamorçe et le phénomène se reproduit à l'identique : c'est le phénomène "d'arc glissant" [Fig.63] et [Fig.64]. Dans certains cas, il peut arriver que la tension aux bornes de la décharge devienne supérieure à la tension maximale que peut fournir la source électrique, ce qui provoque également l'extinction de l'arc.

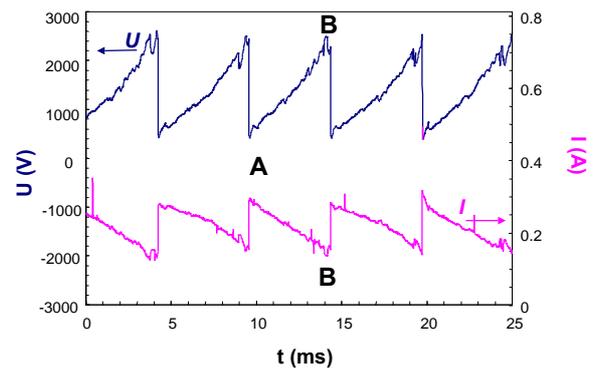
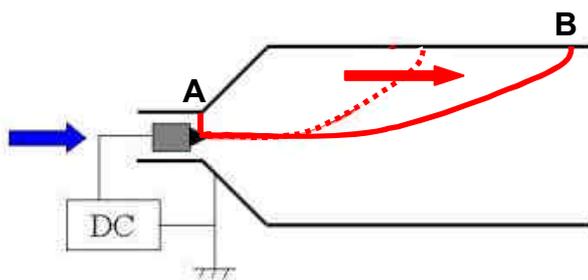


Fig.59 - Schéma du phénomène d'arc glissant

Fig.60 – Evolution temporelle du courant et de la tension dans un arc glissant (données expérimentales)

Le point de fonctionnement se situe à l'intersection des caractéristiques de la source et de l'arc. Dans l'espace "U, I" la caractéristique de la source est une droite de pente négative qui coupe l'axe des ordonnées en U_0 et l'axe des abscisses au point I_{\max} [Eq. 21]. L'arc, quant à lui, a une caractéristique qui varie continuellement au cours du temps en fonction de son allongement. Les limites supérieure et

inférieure correspondent aux valeurs des tensions avant et après amorçage. Ces limites apparaissent sur les figures [Fig.61] et [Fig.62] et elles définissent la zone d'évolution de l'arc. Sur la figure [Fig.62], les deux courbes en question coupent la caractéristique de la source aux points A et B. Le segment [AB] est parcouru à chaque période par le point de fonctionnement.

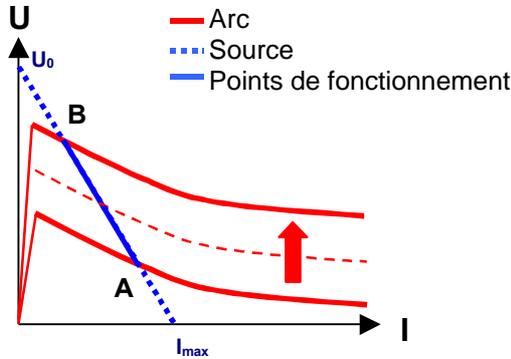


Fig.61 - Schéma de l'évolution du point de fonctionnement de la décharge

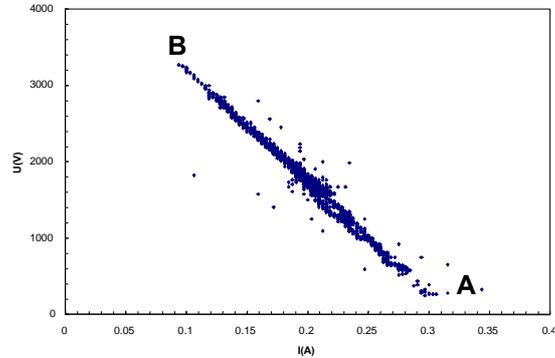


Fig.62 - Evolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge (données expérimentales)

• **Caractérisation électrique de l'arc glissant alimenté par la source électrotechnique**

Nous présentons ci-après les résultats expérimentaux obtenus à pression atmosphérique sous écoulement d'air.

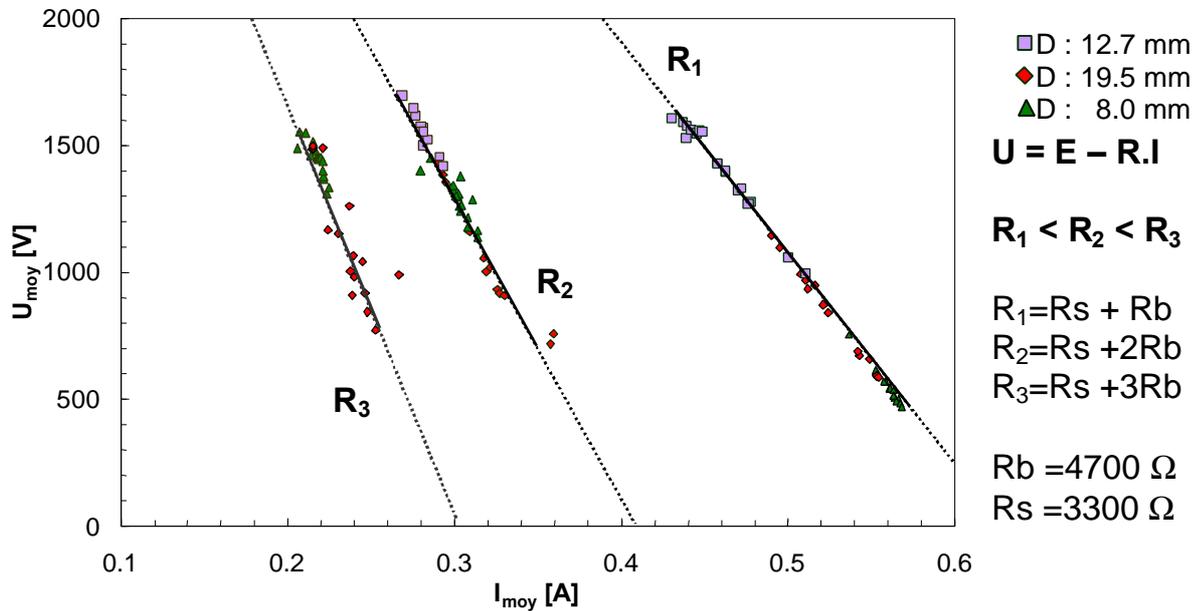


Fig.63 - Caractéristique "courant moyen-tension moyenne" de l'arc

La figure [Fig.63] présente l'évolution des valeurs moyennes²⁹ de la tension et du courant aux bornes de l'arc pour différents débits d'air, différentes géométries de torche et différentes valeurs de

²⁹ les valeurs moyennes sont obtenues par intégration numérique des mesures instantanées

résistances de ballast. Pour une valeur de résistance de ballast donnée, on remarque que les points de fonctionnement évoluent sur un segment de droite qui correspond à la caractéristique de la source. Ces résultats confirment que plus la résistance totale du circuit est élevée, plus le point de fonctionnement se situe du côté des faibles courants et plus la pente de la caractéristique est élevée. Connaissant la valeur de la résistance de ballast, ces résultats ont permis d'évaluer la valeur de la résistance interne de la source, en l'occurrence 3.3 k Ω . La géométrie de la tuyère a bien une influence sur le point de fonctionnement de la décharge, mais son interprétation se révèle complexe.

Les alimentations électrotechniques permettent d'alimenter ce type de décharge et de faire varier le courant moyen et / ou la puissance moyenne en agissant sur la résistance de ballast. Cependant, en pratique il est très difficile de faire varier cette résistance de ballast en continu car cela supposerait la mise en place d'un système de commutation haute tension. De plus ce type de système se caractérise par un très mauvais rendement puisqu'une importante fraction de la puissance consommée est dissipée dans les résistances. Afin d'assurer un contrôle actif du courant, nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation d'une source électronique.

2.5 - Générateurs haute tension d'électronique de puissance

La volonté de pouvoir contrôler en continu le courant dans la décharge, indépendamment de la tension, nous a amenés, dans le cadre d'une collaboration avec le LEEI CNRS [107], à identifier deux technologies potentielles :

- Technologie haute tension de type convertisseur à résonance,
- Technologie haute tension de type hacheur.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, notre choix s'est porté sur un convertisseur haute tension à double résonance commercialisé par la société TECHNIX.

2.5.1 - Description du convertisseur à double résonance

Cette alimentation haute tension basée sur une technologie de type "convertisseur à résonance série" (LLC-SRC) est constituée des principaux éléments suivants [Fig.64] :

- Redresseur primaire
- Onduleur
- Filtre
- Transformateur HT
- Redresseur HT
- Système de contrôle électronique

L'étage de redresseur primaire permet de redresser le signal du réseau afin de fournir une tension continue à l'onduleur. Celui-ci se compose d'un pont de transistors de type IGBT (T_1, T_2, \dots), commandé par l'électronique du système. Il produit un signal créneau haute fréquence qui alimente l'étage résonnant constitué d'un filtre LLC caractérisé par deux fréquences propres. La puissance fournie par le transformateur est limitée par l'impédance du filtre. Cette impédance est fonction de la fréquence du signal fournie par l'onduleur. Le signal haute tension fourni par le secondaire du transformateur HT est redressé au niveau de l'étage de redresseur HT. Le système de contrôle adapte la fréquence du signal de l'onduleur pour que le courant moyen mesuré au secondaire soit égal au courant de consigne.

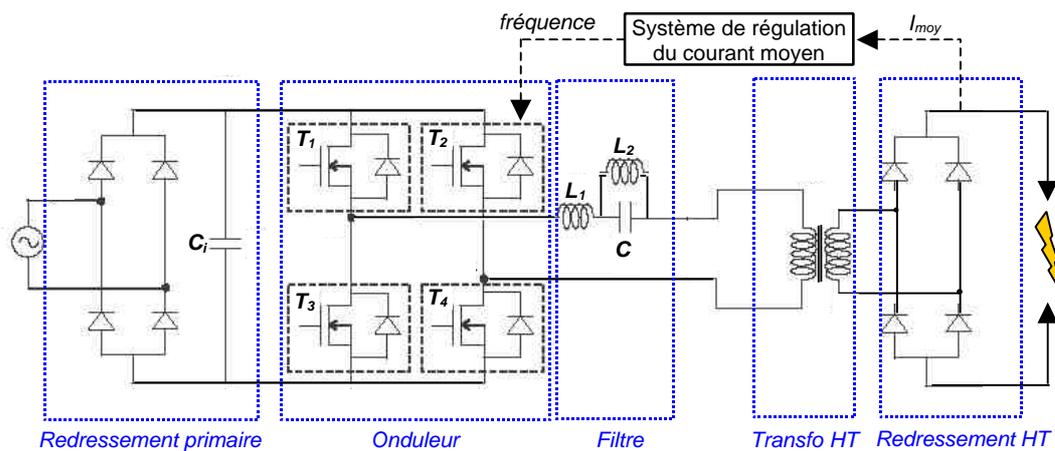


Fig.64 - Schéma du convertisseur double résonance

Le convertisseur à résonance série (LLC-SRC) se comporte comme une source de courant, ce qui signifie que le courant moyen de sortie reste constant quelle que soit la valeur de la charge et de la tension de sortie (dans les limites de l'alimentation). Cette propriété très importante persiste lorsque le convertisseur fonctionne dans des conditions sévères telles que des courts-circuits ou des arcs électriques.

La source acquise permet de contrôler le courant moyen pour des valeurs de consigne allant de 0 à 660 mA. La tension maximale en sortie est réglable entre 0 et 15 kV. La puissance maximale est de 10 kW.

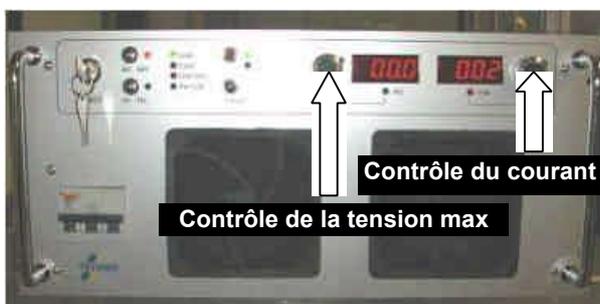


Fig.65 - Face avant de l'alimentation électrique Fig.66 - Face arrière de l'alimentation électrique

2.5.2 - Caractérisation de la source “convertisseur à résonance”

Cette source, couplée à la torche plasma a permis d’obtenir des arcs pour de faibles valeurs de courant jusqu’à 50 mA. A titre d’exemple, la figure suivante [Fig.67] présente l’évolution du point de fonctionnement obtenu pour une tuyère de 12.7 mm de diamètre sous un écoulement d’air correspondant à un débit de 2 Nm³/h.

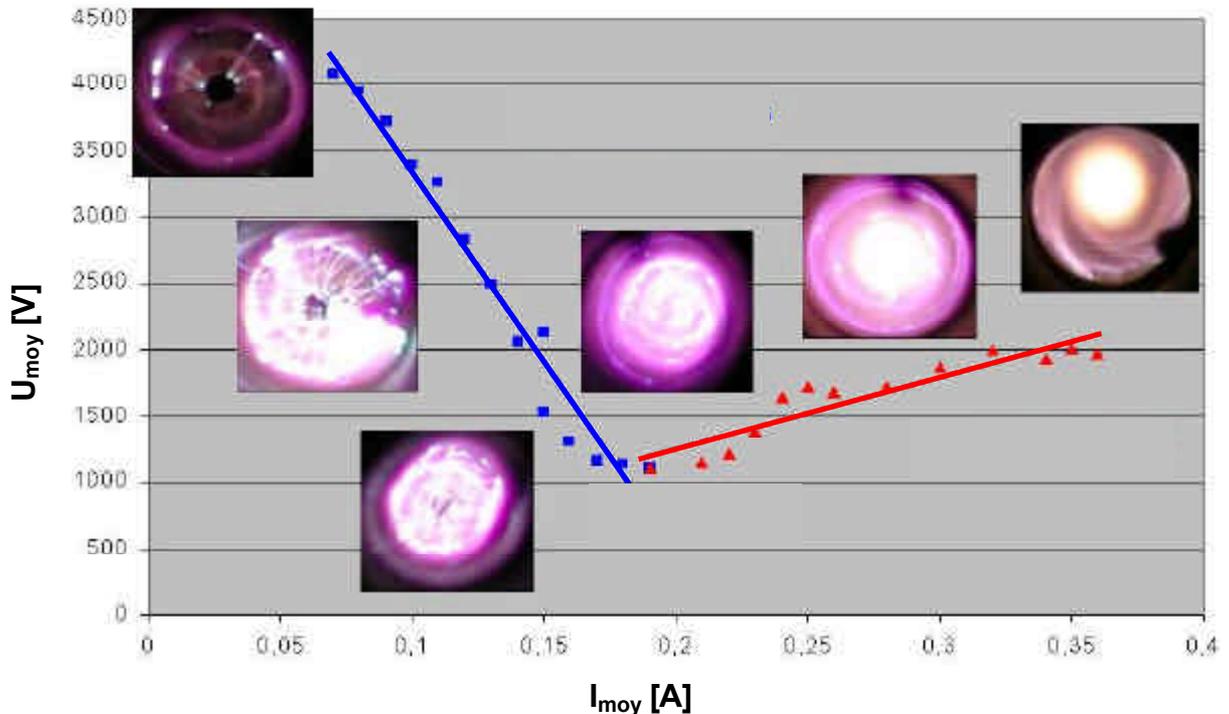


Fig.67 - Caractéristique U_{moy} / I_{moy} aux bornes de l’arc alimenté par la source électronique (air : 2 Nm³/h, diamètre de tuyère : 12.7 mm)

La figure précédente, [Fig.67] permet de mettre en évidence un changement de comportement dans la caractéristique courant moyen / tension moyenne. Ce changement de régime s’observe également sur un plan qualitatif par l’allure de la décharge qui passe d’un aspect inhomogène, filamentaire à un aspect plus homogène. Les différents régimes observés seront présentés plus en détail dans la suite de ce rapport.

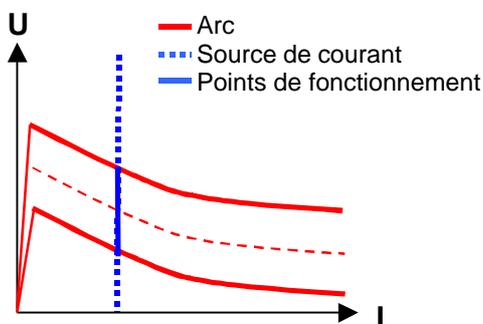


Fig.68 - Schéma de l’évolution du point de fonctionnement de la décharge dans le cas d’une source de courant idéale

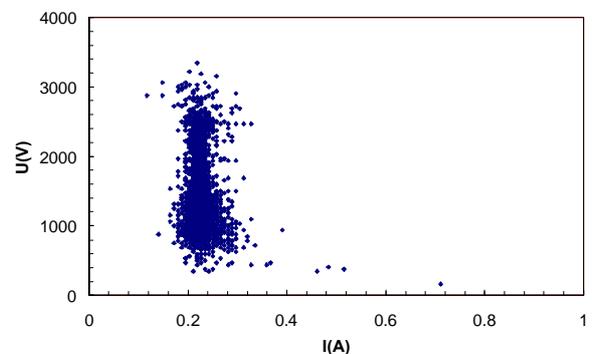


Fig.69 - Evolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge (données expérimentales)

On remarque que l'alimentation électrique [Fig.69] se rapproche d'une source de courant idéale [Fig.68] ce qui permet de s'affranchir de la dépendance entre le courant et facilite ainsi la caractérisation des paramètres géométriques et hydrodynamiques de la torche plasma. Par ailleurs cet exemple montre le fort couplage qui existe entre une torche plasma et son alimentation électrique, chaque alimentation conduisant à l'obtention de décharges distinctes.

3 - Caractérisation électrique de la torche plasma couplée à une alimentation de type convertisseur à résonance.

3.1 - Introduction

Ainsi qu'il a été exposé précédemment, la problématique principale de la décharge : contrôle de la puissance du plasma et de son homogénéité, nous a conduit à choisir et spécifier une source de type "convertisseur à résonance" qui assure le contrôle du courant moyen dans la décharge. Les différents prototypes de torche à plasma développés ont permis d'évoluer vers une géométrie favorisant la stabilité de l'arc et son homogénéité. La figure [Fig.70] présente la torche plasma basse puissance. Elle est très similaire aux torches plasma thermiques classiques. Un arc électrique s'établit entre une électrode centrale (1) et une tuyère (2). Ces deux électrodes concentriques sont séparées par un isolant électrique céramique (3). Une décharge haute tension, de faible intensité est soufflée par un débit de gaz dans la tuyère. Le gaz plasmagène est injecté tangentiellement au niveau de l'électrode centrale afin d'obtenir un écoulement vortex.

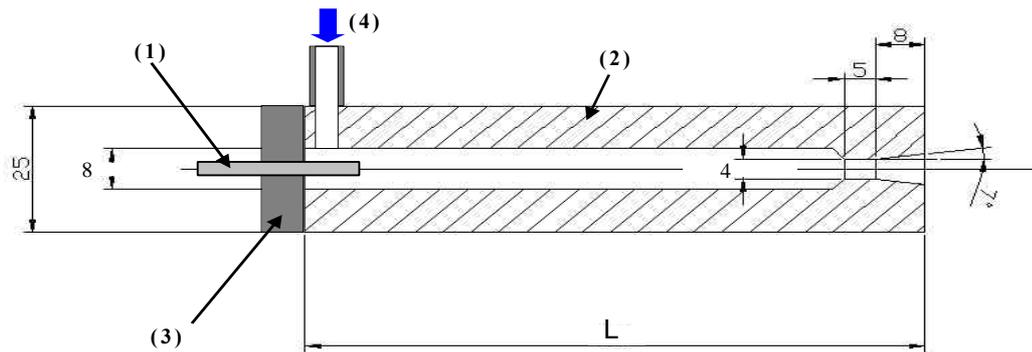


Fig.70 - Schéma de la torche plasma

Le couplage entre une source à résonance et une torche plasma permet d'obtenir des décharges très stables. Afin d'utiliser la torche plasma pour notre application spécifique, la caractérisation préalable des différents paramètres de la torche en milieu non réactif, est nécessaire. Ces essais ont été effectués en utilisant l'air comme gaz plasmagène.

3.2 - Analyse électrique

Les valeurs de courant et de tension ont été mesurées avec un oscilloscope numérique (HP-54615B) connecté à une boîte d'acquisition. La mesure de tension est réalisée à l'aide d'une sonde haute tension (Elditest, GE3830), la mesure du courant est effectuée soit par l'intermédiaire d'un Shunt de faible valeur ohmique (10Ω), soit en utilisant une pince ampère-métrique (LEM, PR 30). Le débit de gaz est régulé par un débitmètre massique (BROOKS, 5831 ES).

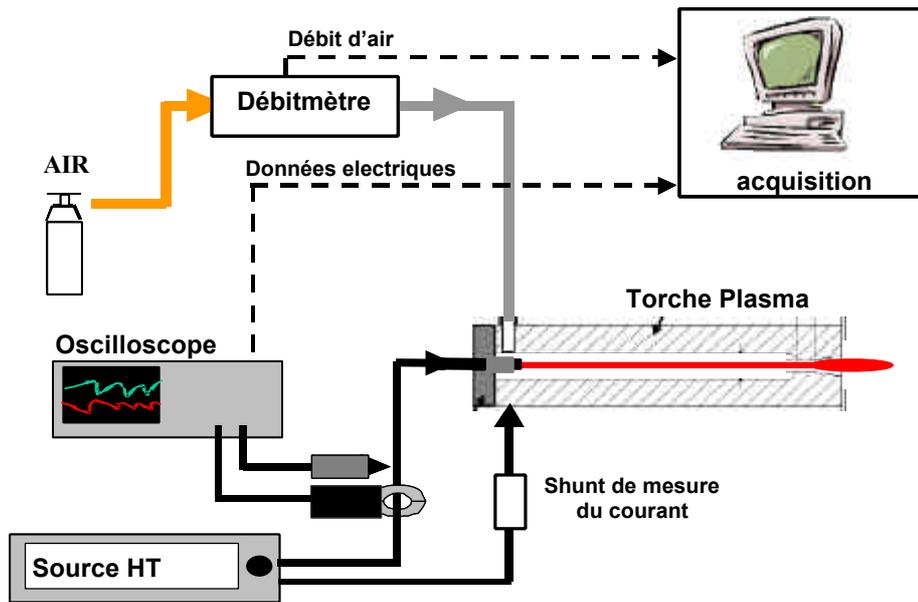


Fig.71 - Schéma de principe du dispositif alimenté en écoulement non réactif

Les débits d'air varient entre $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Chaque acquisition est enregistrée dans un fichier correspondant à 2 voies (tension et courant dans l'arc) de 5000 points chacune, traduit par une feuille Excel identique à celle présentée en annexe. Chaque feuille Excel comporte :

- les valeurs moyennes et efficaces de la tension, du courant et de la puissance
- la fréquence de la décharge
- la caractéristique (U, I) avec la pente "R" et l'ordonnée à l'origine "U₀"
- les différents graphes : tension, courant, puissance, caractéristique dynamique U(t) / I(t) sur l'ensemble de l'acquisition et durant une période : "finger print"

Ainsi que des indications sur les conditions expérimentales :

- Débit d'air
- Pression
- Géométrie de la torche (diamètre, longueur...)
- Résistance de ballast
- Alimentation électrique

3.3 - Rappel sur la physique de l'arc

Afin de pouvoir interpréter le comportement de la décharge nous présentons les principaux paramètres d'une décharge de type arc. La source fournit un courant supposé constant. L'arc est modélisé par un canal conducteur de section " S_{arc} ", de longueur " L_{arc} " et de résistivité " r_{arc} ".

Une fois le milieu ionisé, la tension aux bornes de l'arc est fonction du courant et de la résistance propre de l'arc [Eq. 22]. La résistance de l'arc " R_{arc} " dépend de sa géométrie (longueur et section) et de sa résistivité " r_{arc} " [Eq. 23]. Pour un gaz donné, la résistivité de l'arc " r_{arc} " dépend principalement de sa température et de la pression [Eq. 25]. La résistivité électrique diminue lorsque la température de l'arc augmente et réciproquement.

$$U_{arc} = R_{arc}.I \quad (\text{loi d'Ohm}) \quad [\text{Eq. 22}]$$

$$R_{arc} = \frac{r_{arc}.L_{arc}}{S_{arc}} \quad [\text{Eq. 23}]$$

Dans le cas des plasmas faiblement ionisés où les espèces neutres sont majoritaires par rapport aux espèces ionisées, la théorie cinétique des gaz exprime la résistivité électrique comme présentée dans l'équation [Eq. 24].

$$r_e = \frac{n.s_{en}\sqrt{2.p.T.m_e}}{n_e.e^2} \quad [\text{Eq. 24}]$$

Avec n la concentration d'espèces neutres et s_{en} la section efficace de collision entre espèces neutres et électrons

En considérant la loi des gaz parfaits :

$$P = n.k_b.T$$

$$r_e = \frac{P.s_{en}\sqrt{2.p.m_e}}{n_e.e^2.k_b\sqrt{T}} = cste.\frac{P}{n_e\sqrt{T}} \quad [\text{Eq. 25}]$$

Pour des plasmas faiblement ionisés ($T < 6000$ K) la résistivité est proportionnelle à la pression " P " et inversement proportionnelle au produit " $n_e\sqrt{T}$ ". La densité électronique " n_e " varie elle-même exponentiellement avec la température [33]. Au paramètre de pression est opposé un paramètre thermique. Du point de vue thermique l'augmentation de la pression entraîne un confinement de la chaleur au cœur du canal de décharge. La température dans l'arc croît avec la pression et sa section diminue.

Dans la suite de ce chapitre nous allons mettre en évidence le fait que la décharge, qui est essentiellement régie par les lois de l'électricité dans le cas de la source électrotechnique, change radicalement avec la source électronique à résonance. Nous allons observer que les paramètres (R_{arc} et U_{arc}) de la décharge sont fonction de la température d'arc elle-même dépendante de la thermique de la torche.

3.3.1 - Les différentes zones de l'arc

J.M Cormier et ses collaborateurs [108-110] ont montré que l'arc peut être divisé en deux zones : Le canal conducteur de l'arc et la zone de flamme.

Le canal conducteur de l'arc est caractérisé par une grande quantité d'espèces ionisées et d'électrons, et par des champs électriques élevés. Ce canal est entouré par une zone où les molécules sont excitées mais pas ionisées : la zone de flamme. Cette zone est caractérisée par une faible concentration d'espèces ionisées, des taux de radicaux libres élevés et un rayon important. Cette caractéristique est intéressante pour des applications chimiques, puisque le "glidarc" peut fournir à la fois de la chaleur dans le canal conducteur de l'arc et les radicaux libres nécessaires à la cinétique de réactions dans la zone de flamme [108]. Ces deux régions peuvent être observées par spectroscopie [108] pour un mélange d'air et d'eau, le canal conducteur est clairement caractérisé par le pic de N_2^+ et la zone de flamme correspond au pic plus large de OH [Fig.72]

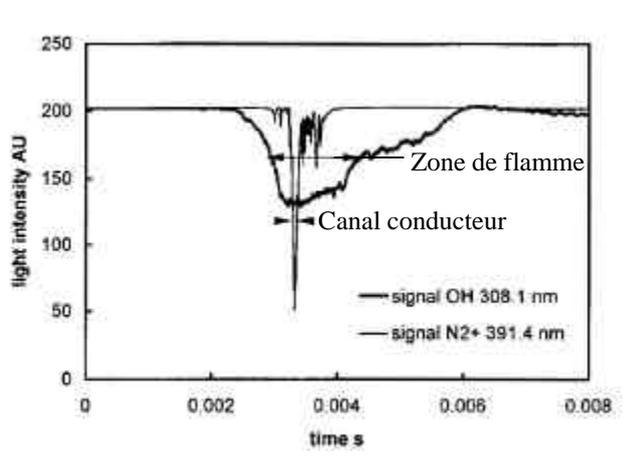


Fig.72 – Mesure spectroscopique des espèces OH et N_2^+ durant le déplacement d'une décharge [108]

3.3.2 - L'effet de balayage : "sweeping effect"

Dans les réacteurs à décharges glissantes, la vitesse de la décharge est légèrement inférieure à la vitesse du gaz. Une augmentation du débit de gaz améliore l'échange thermique entre le gaz et l'arc, et accélère le glissement de l'arc. L'arc est mieux refroidi et sa vitesse augmente avec le débit de gaz. Comme nous pouvons l'observer sur la [Fig.73], le débit de gaz déplace l'arc le long des électrodes. La vitesse relative (différence entre la vitesse du gaz et la vitesse de l'arc) est à l'origine d'un phénomène appelé "sweeping effect" ou effet de balayage. Ce phénomène est très intéressant puisqu'il permet au gaz de passer à travers l'arc et de le refroidir.



Fig.73 - Décharge glissante le long d'électrodes planes parallèles [109]

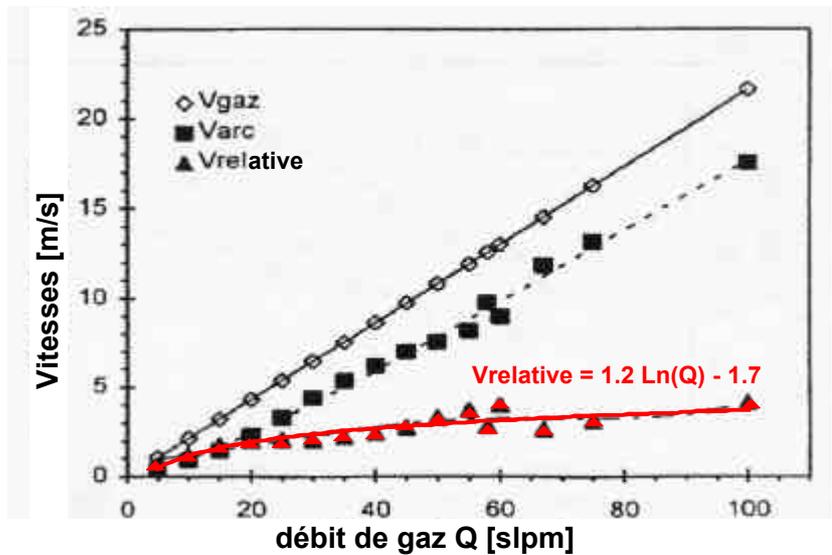


Fig.74 - Vitesse de l'arc et vitesse relative en fonction du débit de gaz [108]

La figure [Fig.74] représente les différentes vitesses de l'arc en fonction du débit de gaz. La vitesse relative suit une loi de type logarithme du débit de gaz.

3.4 - Les différents régimes de décharge observés à pression atmosphérique

La figure [Fig.75] représente les régimes de décharge obtenus en faisant varier l'intensité de la source et le débit d'air. Ils sont au nombre de trois :

- Régime filamentaire pour de faibles courants
- Régime glidarc pour des courants moyens
- Régime continu pour des courants élevés

Les domaines d'existence de ces régimes sont délimités par les courbes représentant les "courants de transition" en fonction du débit gazeux.

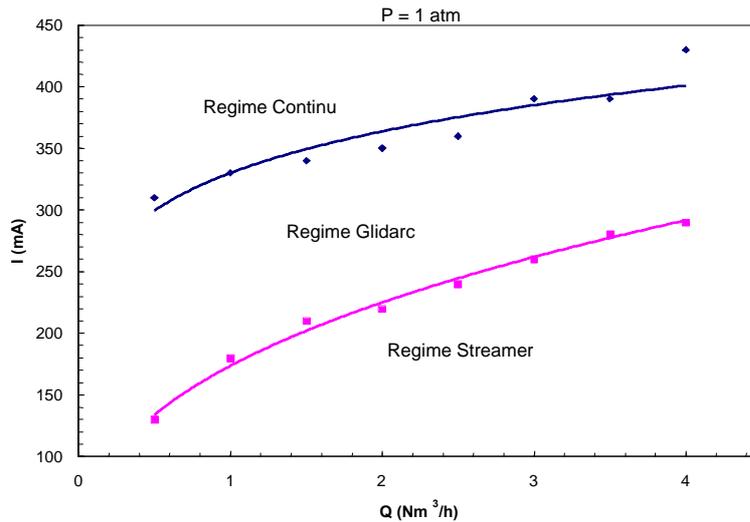


Fig.75 - Régimes de décharge en fonction du débit de gaz et du courant

Les courants de transition entre les différents régimes augmentent avec le débit de gaz. A pression atmosphérique, pour un faible débit de gaz ($0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$), les courants de transition entre régime filamentaire et glidarc d'une part et entre glidarc et continu d'autre part sont respectivement de 130 mA et 300 mA. Pour un fort débit de gaz ($4 \text{ Nm}^3/\text{h}$) les transitions ont respectivement lieu pour des courants de 290 mA et 400 mA.

3.5 - Régime filamentaire

Ce régime, qui a lieu aux faibles courants, se caractérise par des décharges haute fréquence (supérieure à 2000 Hz). Ce régime est facilement identifiable par le bruit engendré par les hautes fréquences.

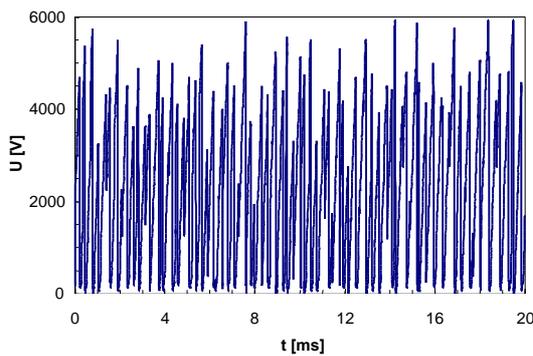


Fig.76 – Evolution temporelle de la tension en régime filamentaire

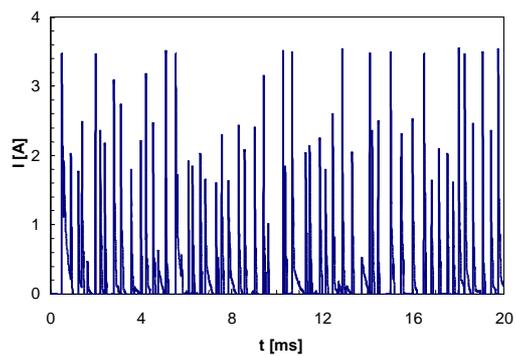


Fig.77 - Evolution temporelle du courant en régime filamentaire

La figure [Fig.78] représente un agrandissement de l'évolution temporelle de la tension [Fig.76] et du courant [Fig.77] en régime filamentaire.

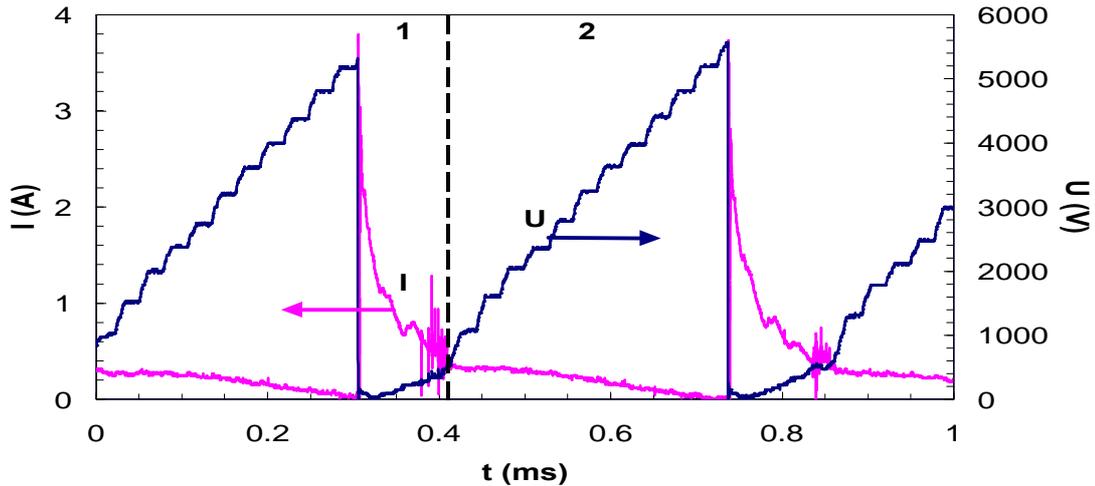


Fig.78 – Evolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire, différentes zones observées

Deux zones apparaissent :

- Une première zone caractérisée par une impulsion de courant, correspond au phénomène de claquage situé au niveau de l'espace inter-électrodes de plus faible dimension.
- Une seconde zone où la tension augmente linéairement et le courant diminue jusqu'à s'annuler, amorçant ainsi un nouveau claquage.

Dans ces conditions, l'arc est de petite dimension et reste localisé au voisinage de l'électrode centrale, comme représenté dans les figures [Fig.79] et [Fig.80].

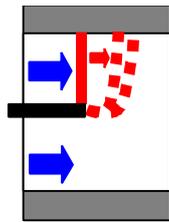


Fig.79 - Schéma de l'arc en régime filamentaire



Fig.80 - Photographie de la décharge en régime filamentaire

Ce régime correspond, en fait, aux limites de la source qui n'arrive pas à assurer le contrôle dynamique du courant dans la décharge pour les faibles consignes de courant et les hautes tensions. Ceci tient surtout au fait que le temps de réponse de la source n'est pas adapté à la fréquence de la décharge et que le courant instantané s'annule.

3.6 - Régime Glidarc :

3.6.1 - Description

Le régime de glidarc est un régime intermédiaire entre le régime filamentaire et le régime continu. Il se caractérise par des fréquences inférieures à 250 Hz. Comme dans le cas du régime filamentaire, l'évolution temporelle [Fig.81] présente un pic de courant à chaque nouveau claquage. Cependant, à la différence du régime filamentaire, la source électrique assure le contrôle dynamique du courant, qui est maintenu quasi-constant autour de la valeur de consigne entre deux claquages successifs.

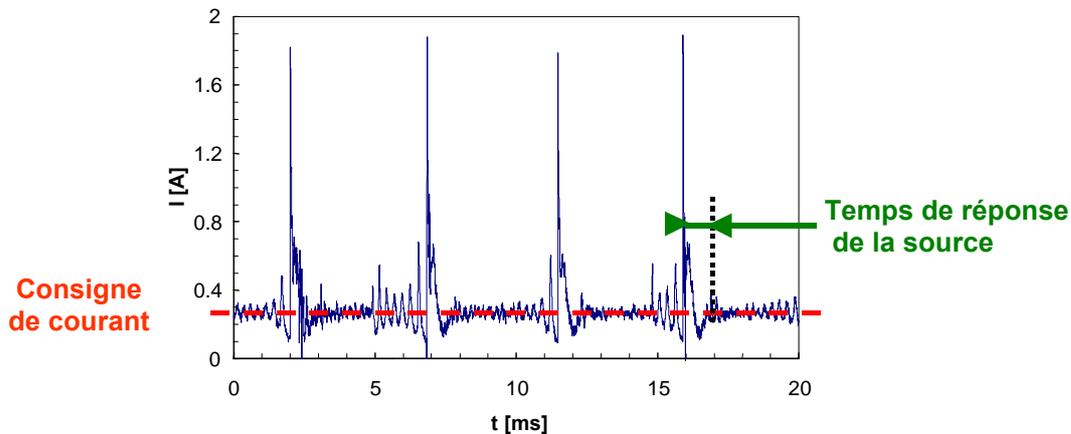


Fig.81 – Evolution temporelle du courant en régime “glidarc”

Le mécanisme de glidarc se décompose en plusieurs étapes [108-110] :

Après le claquage (ionisation du milieu) qui a lieu au niveau de l'espace inter-électrodes le plus faible, l'arc est soufflé par le flux gazeux et s'allonge le long de l'électrode cylindrique. Lors de son allongement, la résistance de l'arc et la tension à ses bornes augmentent simultanément jusqu'à ce que cette dernière atteigne la tension de claquage. Une fois la tension de claquage atteinte, l'arc s'éteint, donnant naissance à un nouvel arc qui apparaît au niveau de l'espace inter-électrodes minimal. Ce phénomène est périodique [Fig.82]. Dans certains cas l'extinction de l'arc peut être provoquée par la tension limite que peut fournir l'alimentation électrique. Pour un courant de consigne constant, la tension évolue en dents de scie entre la tension minimale et la tension maximale [Fig.82].

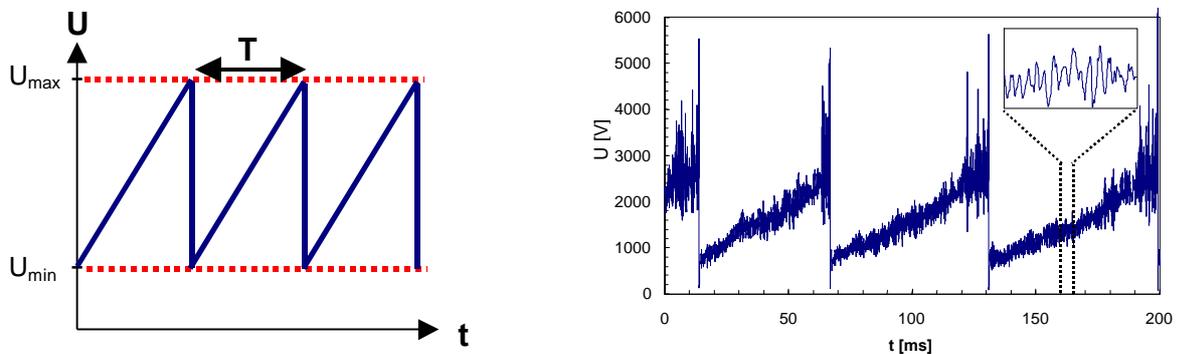


Fig.82 - Schéma et graphe de l'évolution temporelle de la tension en régime glidarc

Le bruit visible sur le graphe représentant l'évolution temporelle de la tension aux bornes de l'arc [Fig.82], provient du système de régulation du courant de l'alimentation électrique qui fonctionne à des fréquences supérieures à 2000 Hz. Les hautes fréquences du système de régulation de courant de la source ne perturbent pas la fréquence du phénomène de glidarc qui est généralement inférieure à 250 Hz [Fig.90]. En régime glidarc, l'alimentation fournit un courant moyen constant. Avant chaque claquage les fluctuations de tension par rapport au signal moyen augmentent fortement ce qui rend difficile la distinction entre la tension de claquage réelle et l'effet de surtension lié à la source. Les paramètres du régime glidarc U_{\min} , U_{\max} et la fréquence du signal glidarc ont été évalués en linéarisant, les valeurs de la tension [Fig.83].

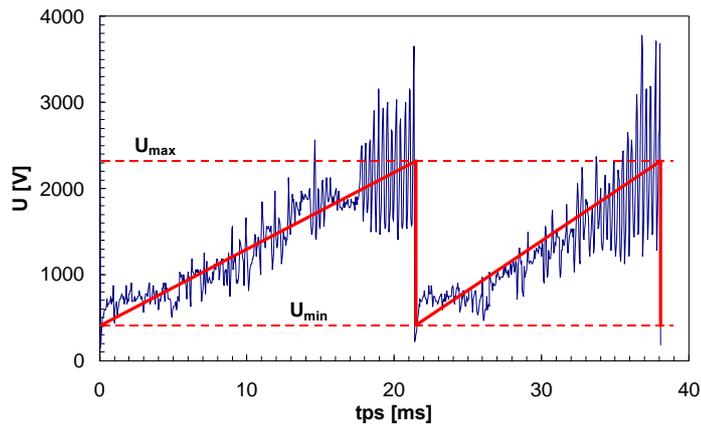


Fig.83 - Linéarisation de l'évolution temporelle de la tension d'arc en régime glidarc

Comme nous le verrons par la suite, le régime glidarc dépend de nombreux paramètres : température de l'arc, géométrie de la torche, débit de gaz, pression, courant, ...

3.6.2 - Influence de la géométrie de la torche

Le régime glidarc est fortement dépendant de l'hydrodynamique dans la torche. Pour une géométrie de torche donnée [Fig.70], trois régimes de glidarc ont pu être distingués selon la zone d'évolution de l'arc.

- **Régime "Glidarc 1"**

Ce cas est illustré par la [Fig.84]. La tension aux bornes de l'arc varie entre la tension de claquage (approximativement 3500 V) et la tension minimale qui apparaît aux bornes de l'arc une fois l'espace inter-électrodes ionisé (A) (approximativement 500 V), l'arc s'allonge en fonction du débit de gaz jusqu'à ce que la tension à ces bornes atteigne la valeur de la tension de claquage. Les conditions hydrodynamiques restant à peu près constantes entre (A) et (B) [Fig.85], la longueur de l'arc et la tension à ses bornes augmentent linéairement au cours du temps [Fig.84].

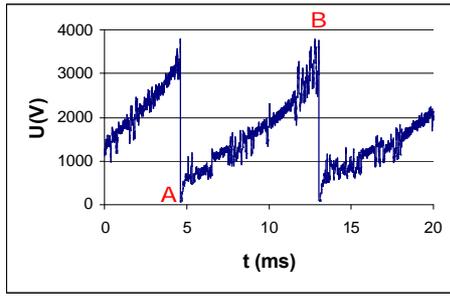


Fig.84 – Evolution temporelle de la tension d'arc en régime "glidarc 1"

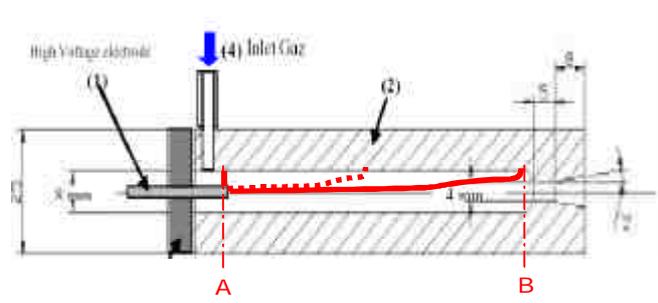


Fig.85 - Schéma de l'arc en régime "glidarc 1"

- Régime "Glidarc 2"

Lorsque, pour un débit de gaz donné, le courant est suffisamment élevé, l'arc atteint le col de la torche (B) avec une tension inférieure à la tension de claquage [Fig.86]. Au niveau du col (B) la section de la torche diminue et la vitesse du gaz augmente fortement. L'arc est simultanément accéléré et refroidi ce qui conduit à une forte augmentation de la pente de la tension aux bornes de l'arc (section [BC] dans la [Fig.86]). La tension de claquage et la tension minimale restent néanmoins inchangées.

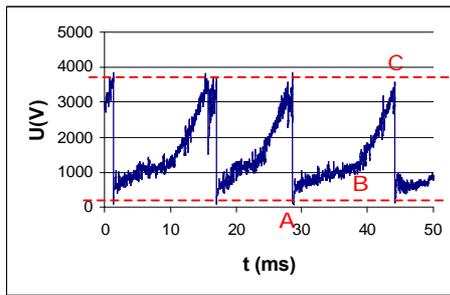


Fig.86 - Evolution temporelle de la tension d'arc en régime "glidarc 2"

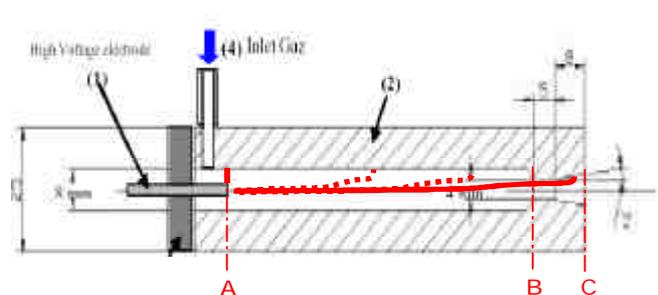


Fig.87 - Schéma de l'arc en régime "glidarc 2"

Dans certaines conditions, un troisième régime le "glidarc 3", peut apparaître. Le "glidarc 3" est un régime intermédiaire entre le "glidarc 2" et le régime continu.

- Régime "Glidarc 3"

Si une densité d'espèces ionisées est suffisante entre (A) et (B), l'arc s'amorce directement en (B). Dans ce cas, la tension minimale aux bornes de l'arc initialement de 500 V, est alors égale à 1000 V [Fig.88]. Cette tension correspond approximativement à la tension de transition observée dans le régime "glidarc 2" (point (B) de la [Fig.86]).

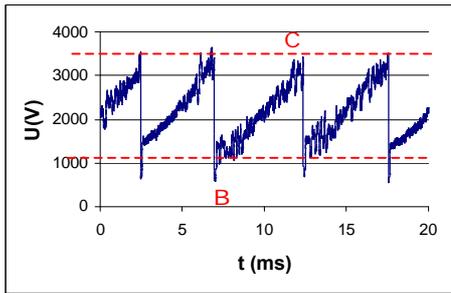


Fig.88 - Evolution temporelle de la tension d'arc en régime "glidarc 3"

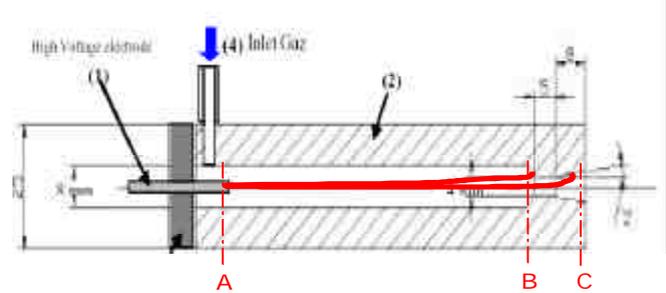


Fig.89 - Schéma de l'arc en régime "glidarc 3"

- **Fréquences des régimes glidarc**

Les trois régimes glidarc peuvent également être distingués en fonction de leurs fréquences [Fig.90]. Alors que la fréquence évolue de manière continue entre le régime "glidarc 1" et le régime "glidarc 2", le régime "glidarc 3" se caractérise par des fréquences plus élevées. Ce qui s'explique par la zone d'évolution de l'arc dans les différents régimes, entre [A-B], [A-C] et [B-C] pour les régimes glidarc 1, 2 et 3 respectivement.

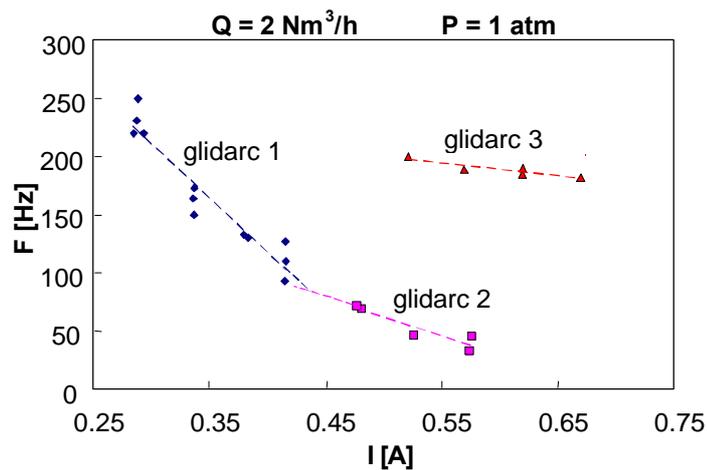


Fig.90 – Evolution des fréquences du signal des différents régimes glidarc en fonction du courant

Le changement de pente entre le régime "glidarc 1" et le régime "glidarc 2" provient du changement d'hydrodynamique entre les points B et C. Au niveau du col, les vitesses sont plus importantes, l'arc est plus refroidi, sa résistivité augmente.

Tous les régimes glidarc sont gouvernés par la géométrie et l'hydrodynamique de la torche. La source régule le courant autour de la valeur de consigne. Dans ce régime la tension de claquage est atteinte aux bornes de l'arc à chaque période.

3.7 - Régime continu

3.7.1 - Description

Le régime continu est favorisé par de faibles débits de gaz, des pressions et des courants élevés. Si l'arc atteint l'extrémité (C) de la torche sans que la tension à ses bornes n'ait atteint la tension de claquage, un arc continu s'établit [Fig.92]. C'est le régime continu, caractérisé par une tension et un courant fluctuant légèrement autour d'une valeur constante [Fig.91].

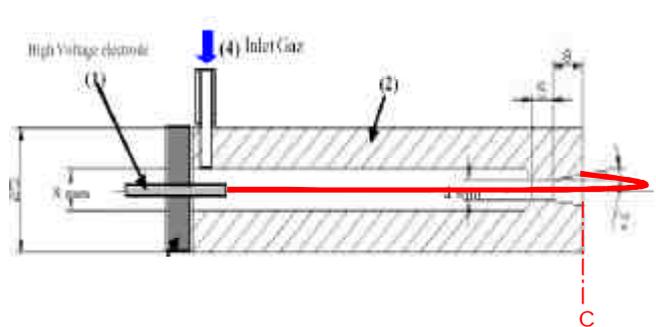
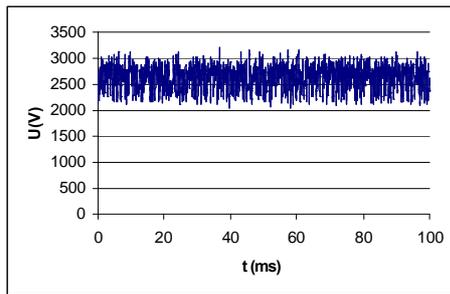


Fig.91 - Evolution temporelle de la tension d'arc en régime continu

Fig.92 - Schéma de l'arc en régime continu

Une fois l'arc établi entre l'électrode centrale et l'extrémité de l'électrode cylindrique, la longueur de la torche apparaît comme le principal paramètre géométrique.

3.7.2 - Influence de la longueur de la torche

En régime continu, pour un débit de gaz et un courant constant, la tension aux bornes de l'arc est directement fonction de la longueur de la torche [Fig.93].

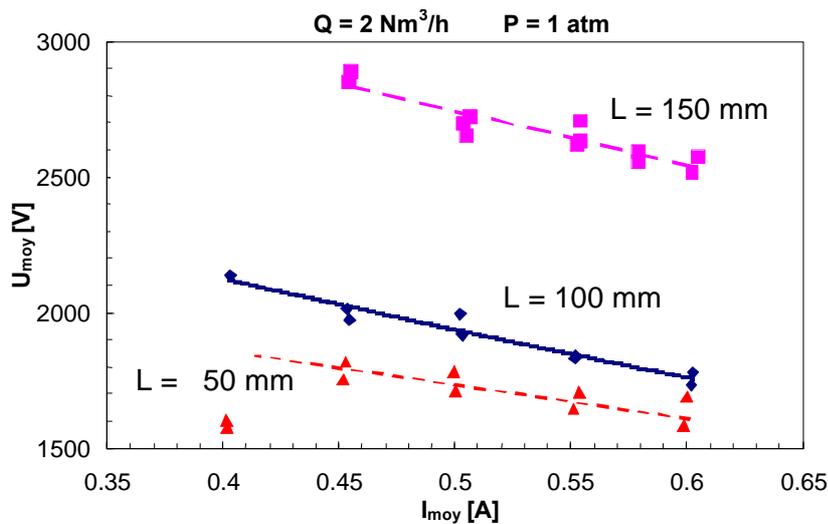


Fig.93 - Evolution de la tension moyenne en régime continu en fonction du courant moyen pour différentes longueurs de torches "L"

La longueur de la torche peut être augmentée jusqu'à ce que la tension aux bornes de l'arc atteigne la tension de claquage de l'espace inter-électrodes minimal. Au-delà, le régime continu n'est plus accessible.

3.8 - Influence du débit de gaz

3.8.1 - Transition Filamentaire / Glidarc

Comme nous l'avons déjà présenté, le régime filamentaire correspond aux limites de la source. En régime filamentaire, la source ne parvient pas à réguler le courant autour de la valeur de consigne. Le courant instantané vient à s'annuler, ce qui éteint l'arc et conduit à la création d'un nouvel arc au niveau de l'espace inter-électrodes minimal. Le régime filamentaire s'établit pour de faibles courants et des débits d'air élevés. La valeur du courant de transition dépend fortement du débit, mais apparaît peu sensible à l'effet de la pression [Fig.94].

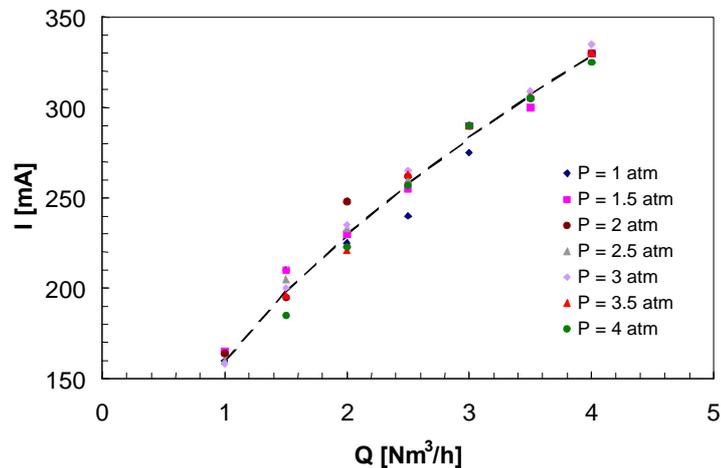


Fig.94 – Evolution du courant de transition entre le régime filamentaire et le régime de glidarc en fonction du débit massique pour différentes pressions.

Dans nos conditions, nous avons pu observer que le courant de transition du régime filamentaire au régime glidarc “ I_{SG} ” variait approximativement proportionnellement à la racine carrée du débit [Fig.94].

$$I_{SG} = A \cdot (Q)^{0.5}. \quad [\text{Eq. 26}]$$

3.8.2 - Transition Glidarc / Continu

Le régime continu s'établit lorsque l'arc parvient à se stabiliser en un point préférentiel de l'extrémité de la tuyère avec une tension à ses bornes inférieure à la tension de claquage. Pour différents débits ou pressions, une fois ce régime atteint, l'arc possède une longueur fixe (approximativement celle de la tuyère). Le courant de transition est fonction de la résistance de l'arc, elle-même fonction de sa

température. Le courant de transition du régime glidarc au régime continu “ I_{GC} ” est lié au débit et à la pression [Fig.95].

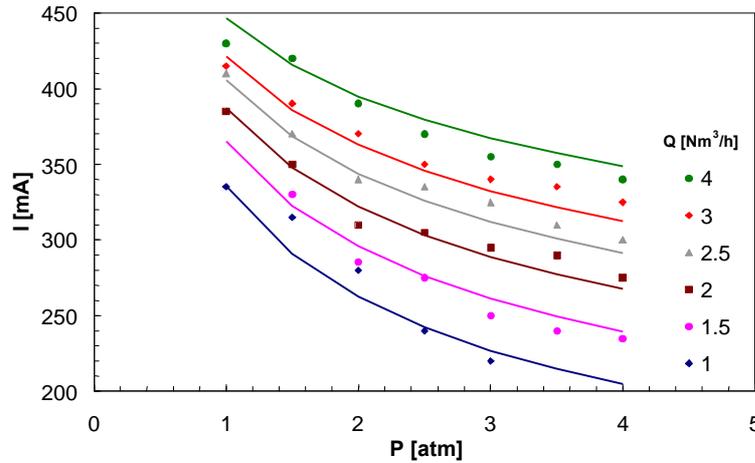


Fig.95 – Evolution du courant de transition du régime glidarc au régime continu “ I_{GC} ” en fonction de la pression pour différentes valeurs de débit

Pour un débit donné, le courant de transition “ I_{GC} ” décroît avec la pression alors que pour une pression donnée, le courant de transition croît avec le débit.

3.8.3 - Influence du débit en régime glidarc

Nous constatons que dans la gamme de débits explorée, les tensions augmentent très légèrement avec l’augmentation du débit. Par contre, nous avons pu observer expérimentalement à fort débit, que la longueur de l’arc pouvait dans certains cas être inférieure à la longueur de l’arc obtenue à faible débit. Ce phénomène peut s’expliquer par le fait que, pour un courant donné, la longueur de l’arc dépend principalement des conditions hydrodynamiques et thermiques locales. D’un point de vue hydrodynamique, l’augmentation du débit favorise l’allongement de l’arc, alors que d’un point de vue thermique l’augmentation du débit se traduit par un refroidissement de l’arc qui limite son allongement.

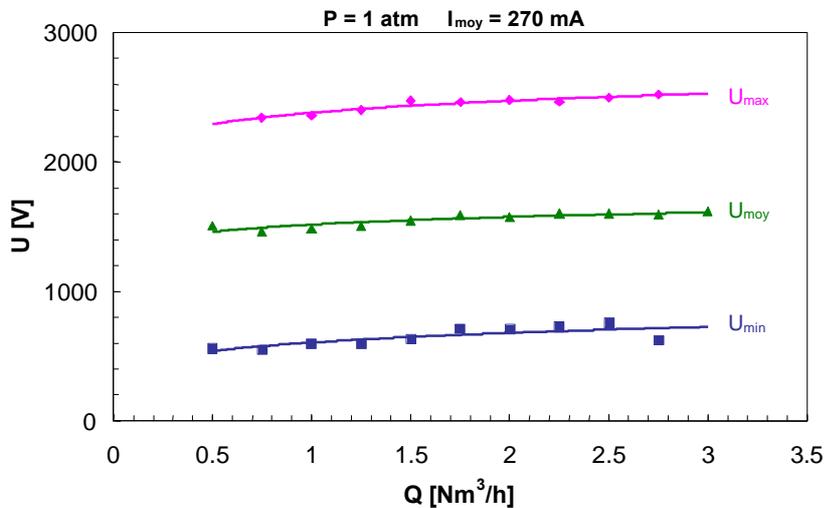


Fig.96 – Evolution des tensions aux bornes de l’arc en fonction du débit de gaz

On constate également que la fréquence est une fonction croissante du débit. Ceci s'explique par l'effet combiné de l'augmentation de la vitesse de l'arc et à la diminution de sa longueur due aux effets thermiques.

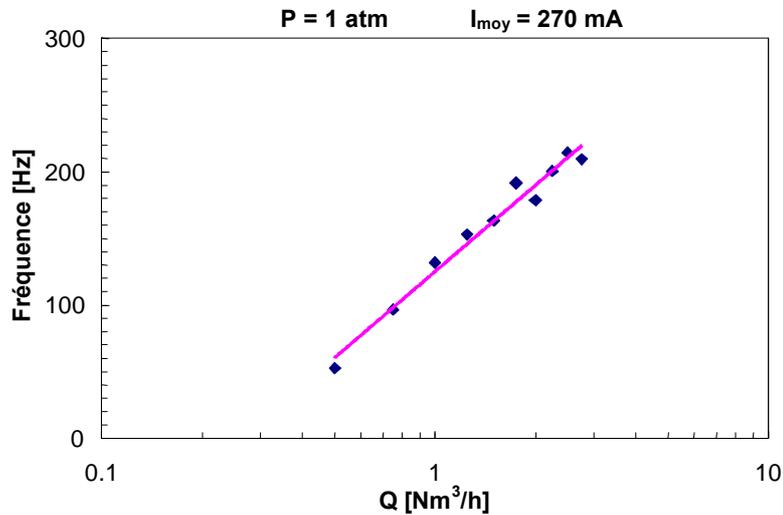


Fig.97 – Evolution de la fréquence en régime glidarc en fonction du débit d'air

Dans nos conditions, pour un courant et une pression donnée, la fréquence suit une fonction logarithme du débit de gaz [Fig.97].

$$F = c_1 \cdot \ln(Q) + c_2 \quad [\text{Eq. 27}].$$

Avec c_1 et c_2 des constantes qui dépendent de la pression et du courant moyen de la géométrie ...

La température de l'arc est fonction du débit de gaz qui le traverse. Dans le cas du régime glidarc, ce débit correspond au débit relatif "Q_{rel}". Or on montre [Fig.74] que le débit relatif varie linéairement en fonction du logarithme du débit total, ce qui tend à indiquer que la fréquence est une fonction linéaire du débit relatif.

3.8.4 - Influence du débit en régime continu

En régime continu on observe que pour un courant et une pression donnés, la tension moyenne “ U_{moy} ” aux bornes de l'arc est une fonction croissante du débit de gaz.

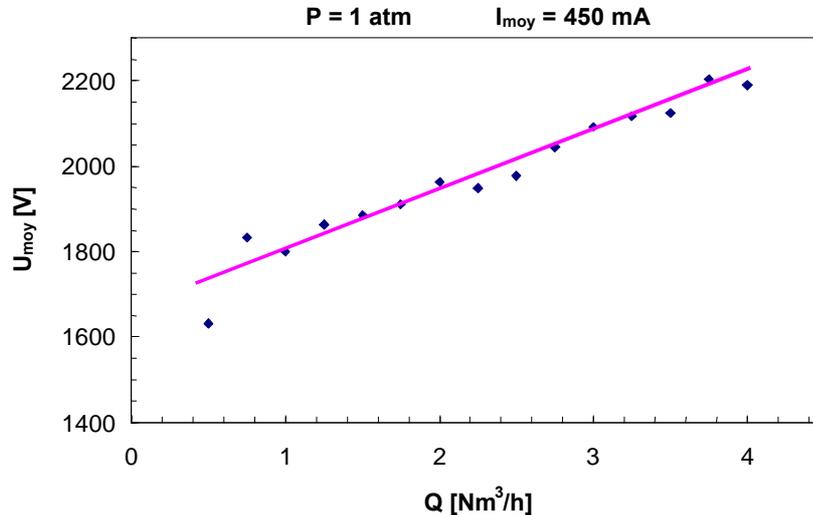


Fig.98 – Evolution de la tension moyenne en régime continu en fonction du débit d'air

L'augmentation de la tension moyenne “ U_{moy} ” s'explique par l'augmentation de la résistance de l'arc qui est fonction de la résistivité, de la longueur de l'arc et de sa section. En régime continu, la longueur de l'arc est constante (proche de celle de la tuyère), seule la résistivité et la section de l'arc varient avec le débit. Dans ce régime, l'arc est refroidi par la totalité du débit de gaz. La tension moyenne dépend donc du débit total “ Q ”.

3.9 - Influence de la pression

3.9.1 - Régimes de décharge en fonction de la pression

Le courant de transition entre le régime continu et le régime glidarc diminue avec la pression. A pression atmosphérique, le courant de transition entre le régime glidarc et le régime continu est de 400 mA, alors qu'il ne vaut plus que 320 mA pour une pression de 3.5 atm [Fig.99]. Le courant de transition entre le régime filamentaire et le régime glidarc ne varie pratiquement pas en fonction de la pression. Pour un débit de 4 Nm^3/h la valeur de transition est voisine de 290 mA.

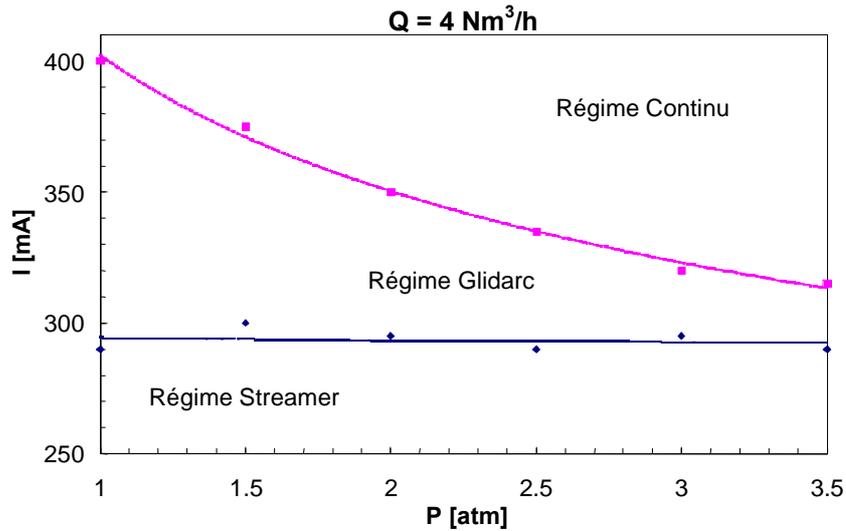


Fig.99 - Régimes de décharge en fonction de la pression

En règle générale, la transition entre les différents régimes dépend donc : du courant moyen de la décharge, de la pression et du débit d'air. Les phénomènes thermiques jouent vraisemblablement un rôle majeur vis à vis de ces transitions.

3.9.2 - Influence de la pression en régime glidarc

Les tensions augmentent avec la pression [Fig.100]. Pour une pression de 1 bar la tension moyenne se situe aux alentours de 1500 V et elle atteint environ 2400 V pour une pression de 3.5 atm. Par ailleurs, on remarque que l'amplitude de la tension : écart entre U_{max} et U_{min} augmente avec la pression. Ceci s'explique par le fait que la tension maximale U_{max} augmente plus fortement avec la pression que la tension minimale³⁰ U_{min} .

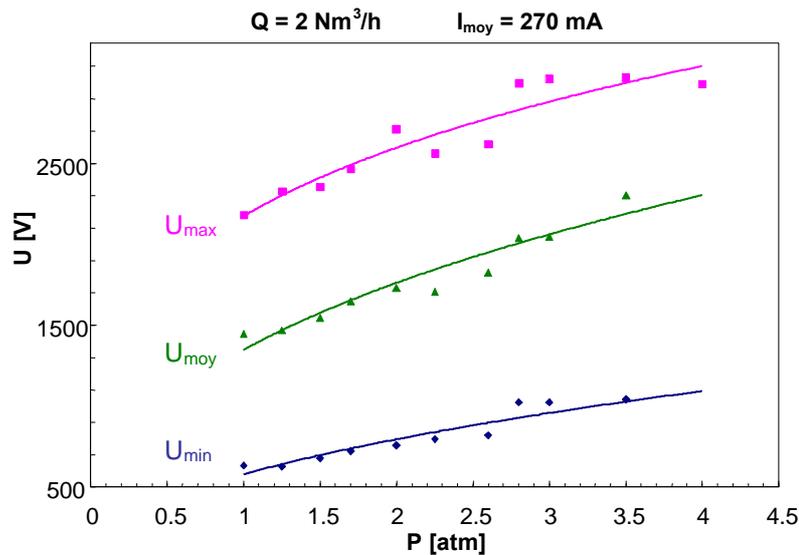


Fig.100 – Evolution des tensions aux bornes de l'arc en régime glidarc en fonction de la pression

³⁰ tension de l'arc juste après amorçage

La pression intervient sur les paramètres électriques de la décharge en régime glidarc à deux niveaux :

Lorsque le milieu n'est pas ionisé, une augmentation de pression engendre une augmentation de la tension de claquage³¹. On remarque néanmoins, que la tension maximale s'écarte fortement de la tension de claquage qui est supposée évoluer proportionnellement avec la pression³¹. Ceci s'explique vraisemblablement par un effet mémoire fortement lié à la thermique du système [Fig.100].

Lorsque le milieu est ionisé, pour un courant constant, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la résistivité [Eq. 25] et donc une augmentation de la tension aux bornes de l'arc. Cette augmentation de tension correspond à l'augmentation de "U_{min}" et de "U_{moy}" [Fig.100].

On remarque également que la pression agit fortement sur la fréquence du glidarc comme indiqué sur la figure [Fig.101]. Ceci peut s'expliquer par l'effet combiné de la thermique et de l'hydrodynamique. D'un point de vue hydrodynamique l'augmentation de la pression se traduit par une diminution de la vitesse de l'écoulement qui entraîne une diminution de la vitesse de l'arc qui conduit à une diminution de la fréquence. Sur un plan thermique, pour un courant donné, l'augmentation de la pression conduit à une augmentation de la température de l'arc et à son allongement.

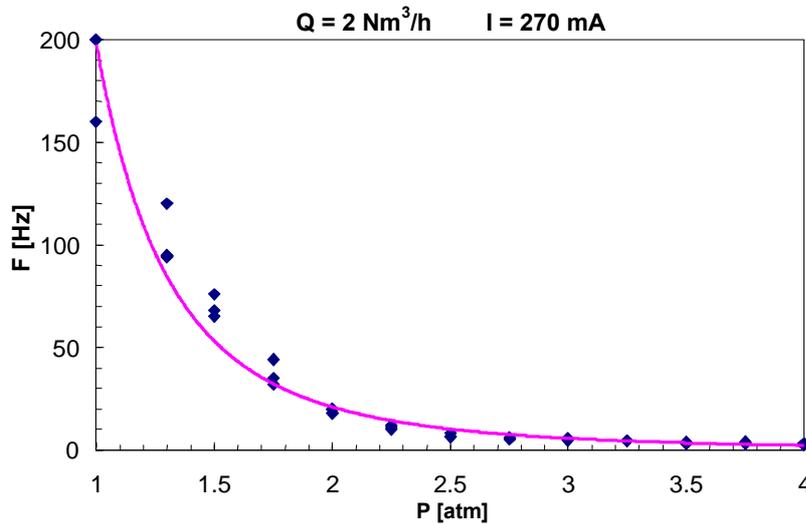


Fig.101 – Evolution de la fréquence du signal en régime glidarc en fonction de la pression

3.9.3 - Influence de la pression en régime continu

A courant et débit constants, on constate que les tensions moyennes qui s'établissent en régime continu, augmentent de façon significative avec la pression. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance de l'arc due à sa constriction sous l'effet de la pression et ce malgré la diminution de sa résistivité liée à l'augmentation de la température [Fig.102].

On constate par ailleurs, comme évoqué au paragraphe 3.8.4 que la tension moyenne est une fonction croissante du débit.

³¹ loi de Paschen : pour un gaz donné, la tension de claquage est proportionnelle au produit de la pression par la distance inter-électrodes

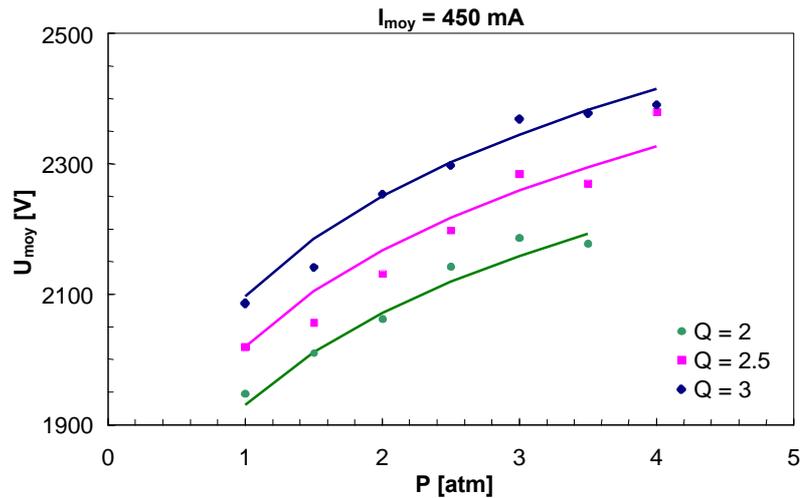


Fig.102 – Evolution de la tension moyenne aux bornes de l'arc en régime continu à différents débits

3.10 - Influence du courant

3.10.1 - Influence du courant en régime glidarc

La figure [Fig.103] représente l'évolution de la tension en fonction du courant pour un débit d'air de $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ à pression atmosphérique. On constate que les tensions sont des fonctions légèrement décroissantes du courant, ce qui s'explique par la diminution de la résistance de l'arc avec l'augmentation du courant.

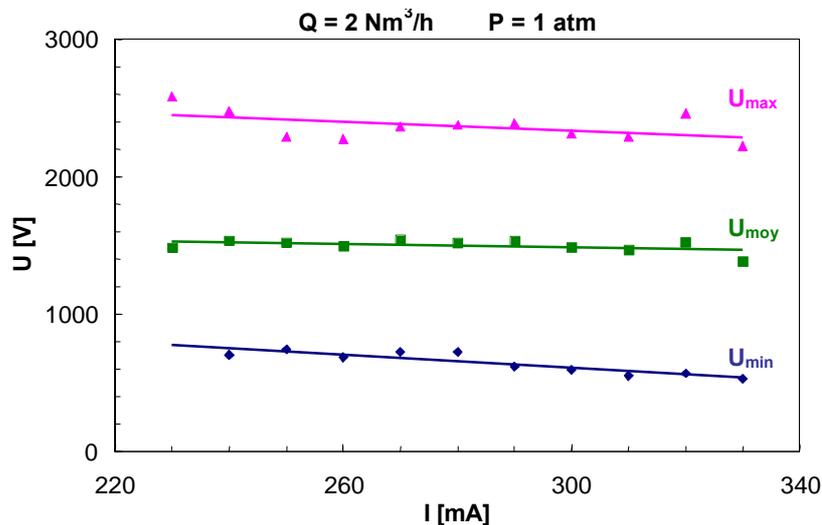


Fig.103 – Evolution des tensions en régime glidarc en fonction de l'intensité de courant

La figure [Fig.104] représente l'évolution de la fréquence en fonction du courant pour un débit d'air de $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ à pression atmosphérique. On constate un changement de comportement autour de 300 mA . En dessous de 300 mA la fréquence est une fonction croissante du courant, alors qu'elle décroît au dessus de 300 mA . Cette différence de comportement, s'explique vraisemblablement par les

fluctuations de tension générées par la source [Fig.105] et [Fig.106] qui se révèlent être de plus grande amplitude aux faibles courants [Fig.105], au point que la tension instantanée atteint prématurément le seuil de claquage.

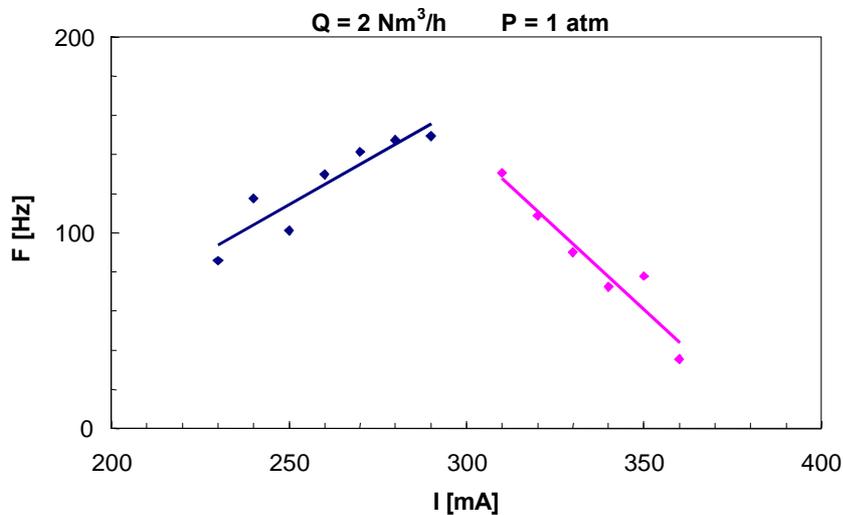


Fig.104 – Evolution de la fréquence du régime glidarc en fonction de l'intensité de courant

Pour les faibles courants, l'alimentation agit sur la fréquence de manière prépondérante. Pour des courants supérieurs à 300 mA, les fluctuations de tension liées à la régulation de l'alimentation sont moins importantes [Fig.107] et elles influencent beaucoup moins le comportement de la décharge. La fréquence de l'arc dépend alors de l'hydrodynamique et de la thermique dans la torche.

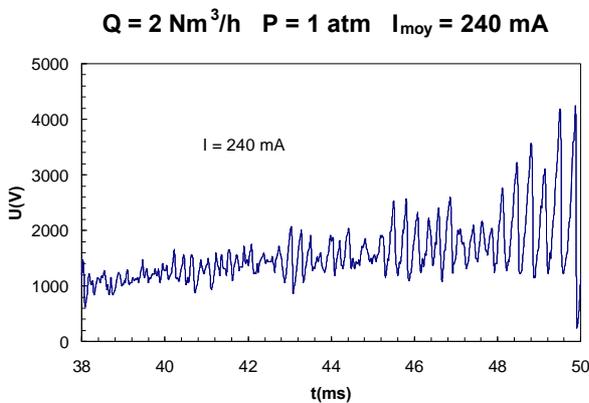


Fig.105 – Evolution temporelle de la tension à faible courant, en régime glidarc, au cours d'une période

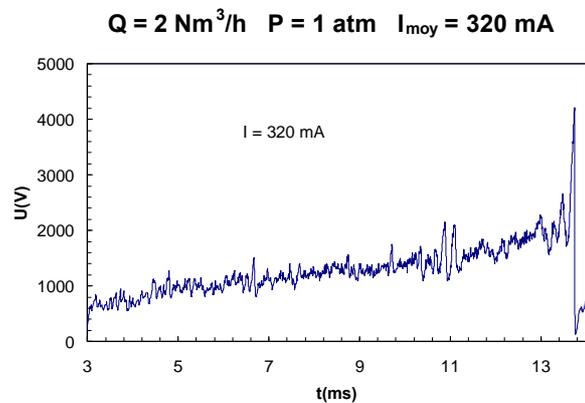


Fig.106 - Evolution temporelle de la tension à fort courant, en régime glidarc, au cours d'une période

3.10.2 - Influence du courant en régime continu

En régime continu, à pression constante, la tension décroît linéairement avec l'augmentation du courant. Par ailleurs, comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe 9.3, à courant constant, la tension augmente avec la pression [Fig.107],.

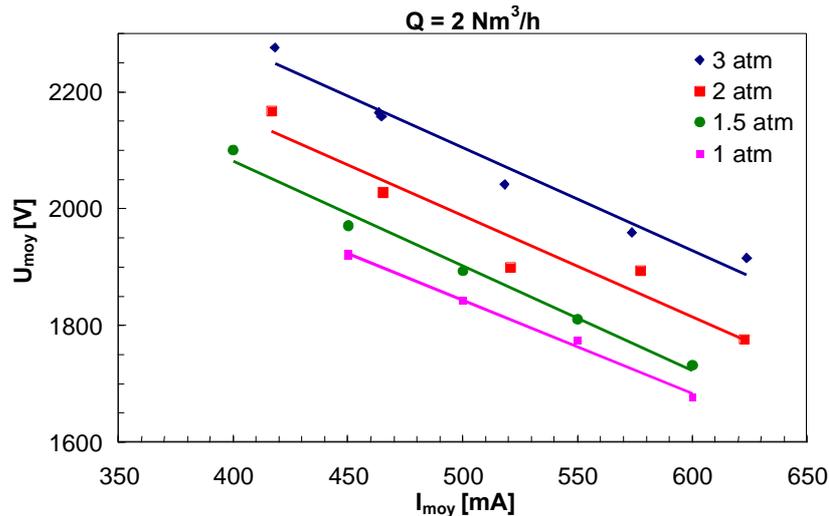


Fig.107 – Evolution de la tension moyenne en régime continu fonction du courant moyen

La décroissance de la tension s'explique par la diminution de la résistance de l'arc liée à l'effet combiné de la diminution de sa résistivité et l'augmentation de sa section³² avec l'augmentation du courant. Cette décroissance est caractéristique de la résistance négative des arcs non thermiques.

3.11 - Influence de l'alimentation électrique

Dans cette partie nous avons comparé la tension et le courant aux bornes de l'arc dans le cas où la torche est alimentée par la source électrotechnique, et où elle est alimentée par le convertisseur à résonance. Cette étude a porté sur deux régimes de fonctionnement de la décharge (glidarc et continu) qui ont été détaillés dans la partie consacrée à la "Caractérisation électrique de la torche plasma couplée à une alimentation du type convertisseur à résonance".

3.11.1 - Régime glidarc

La comparaison des deux alimentations en régime glidarc a été effectuée en utilisant une tuyère de longueur 100 mm et de diamètre 8 mm sous écoulement d'air à 2 Nm³/h. La comparaison est effectuée pour une puissance dissipée identique correspondant à 510 W.

La figure [Fig.108] représente l'évolution de la tension et du courant en régime glidarc lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique. Dans ces conditions spécifiques la fréquence d'occurrence du glidarc est d'environ 8 Hz³³, le courant efficace et la tension efficace sont respectivement de 500 mA et de 1150 V. Lorsque l'arc s'allonge, la tension à ses bornes augmente et le courant qui le traverse diminue. La stabilité de l'arc diminue avec le courant et avec l'allongement de l'arc. Par ailleurs, nous pouvons distinguer des oscillations dont la fréquence est d'environ 100 Hz qui correspond à la fréquence du 50 Hz redressé.

³² expansion thermique

³³ ce qui correspond à une période de 125 ms

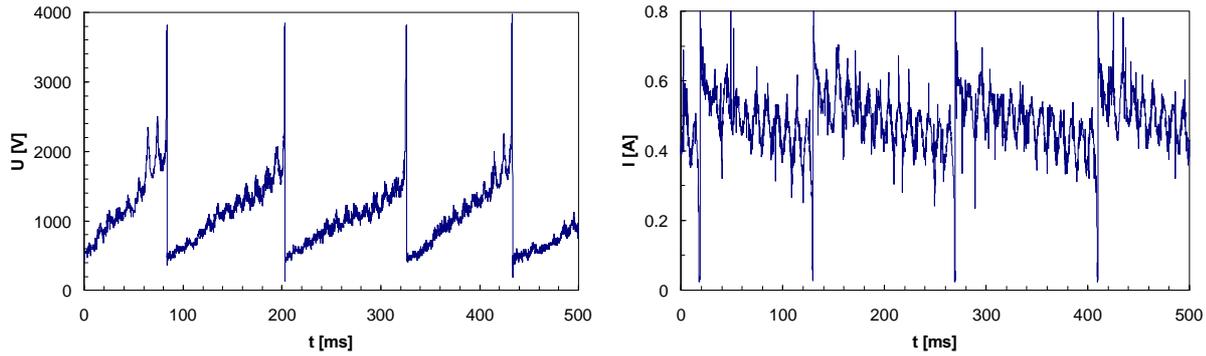


Fig.108 - Evolution de la tension et du courant en régime glidarc lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique

La figure [Fig.109] représente l'évolution de la tension et du courant en régime glidarc lorsque la torche est alimentée par le convertisseur à résonance. Nous remarquons que la tension évolue en dents de scie comme précédemment, mais dans ce cas le courant est régulé autour d'une valeur constante. La fréquence d'occurrence du glidarc est d'environ 36 Hz. Le courant efficace et la tension efficace sont respectivement de 335 mA et de 1594 V. Les bruits hautes fréquences d'environ 5000 Hz observés correspondent à la fréquence de régulation de l'alimentation électrique. Dans ces conditions nous sommes proches du régime continu. En effet, comme nous l'avons présenté précédemment [Fig.75], le courant de transition du régime glidarc au régime continu est de 350 mA pour un débit de 2 Nm³/h à pression atmosphérique.

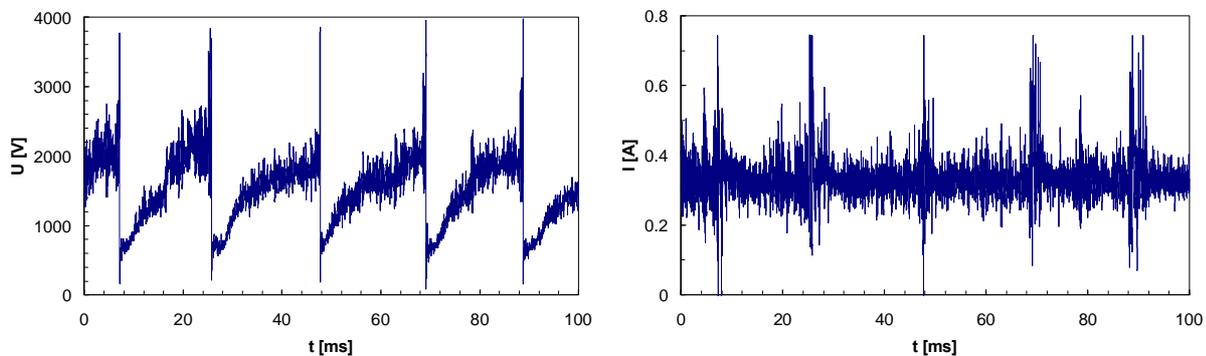


Fig.109 - Evolution de la tension et du courant en régime glidarc lorsque la torche est alimentée par le convertisseur à résonance

3.11.2 - Régime continu

La comparaison des deux sources a également été effectuée en régime continu en utilisant une tuyère de longueur 50 mm et de diamètre 8 mm. Le débit d'air a été fixé à 1 Nm³/h. La comparaison est effectuée pour une puissance dissipée dans la décharge, égale à 500 W.

La figure [Fig.110] représente l'évolution de la tension et du courant en régime continu lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique. Nous pouvons observer comme précédemment une oscillation, de fréquence 100 Hz, qui correspond à la fréquence du 50 Hz redressé.

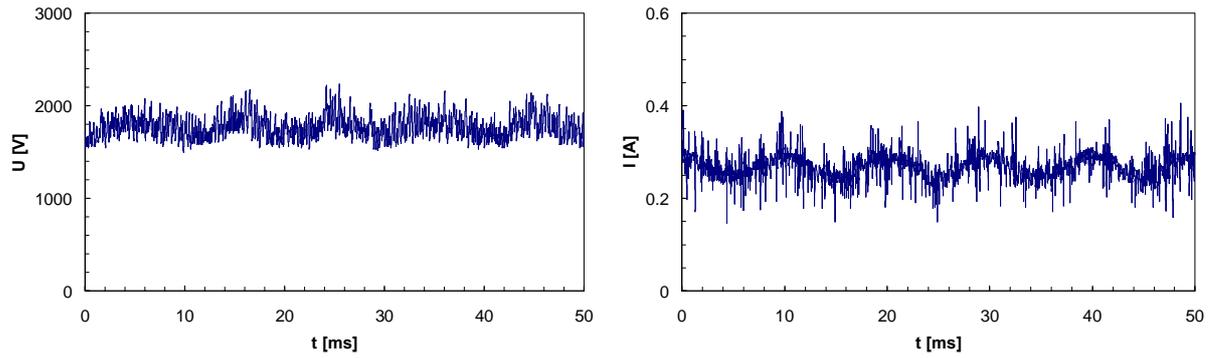


Fig.110 - Evolution de la tension et du courant en régime continu lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique

La figure [Fig.111] représente l'évolution de la tension et du courant en régime continu lorsque la torche est alimentée par le convertisseur à résonance. Nous remarquons dans ce cas, que comme précédemment, les oscillations induites par la source correspondent à des fréquences beaucoup plus élevées de l'ordre de 5000 Hz.

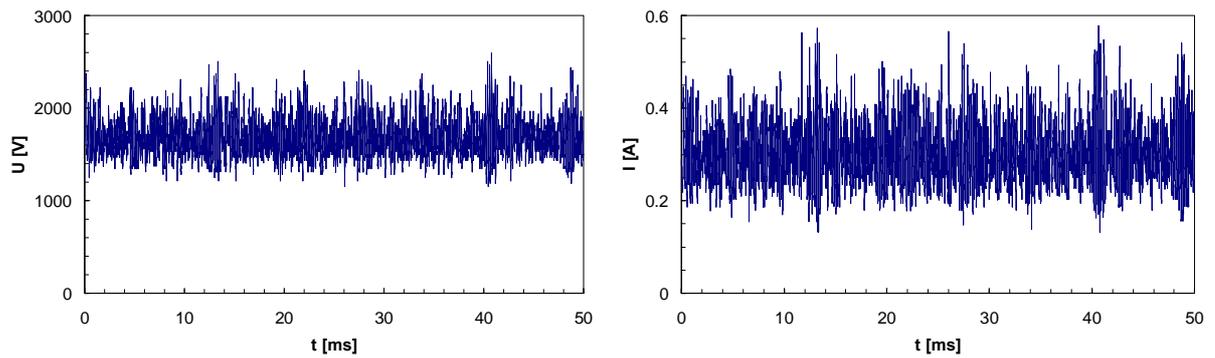


Fig.111 - Evolution de la tension et du courant en régime continu lorsque la torche est alimentée par le convertisseur à résonance

On remarque par ailleurs [Fig.71] que l'amplitude du bruit dans le cas du convertisseur à résonance est supérieure à celle obtenue dans le cas de la source électrotechnique.

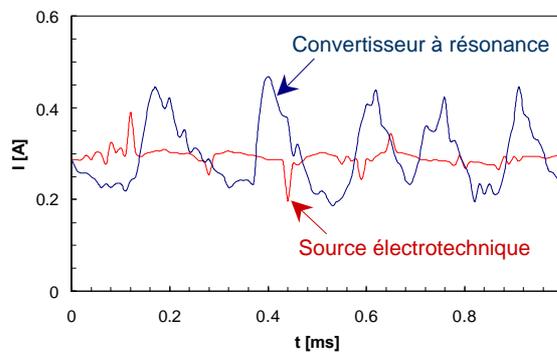


Fig.112 - Evolution du courant pour une décharge alimentée par la source électrotechnique et par la source de type convertisseur à résonance

4 - Conclusion

Différents prototypes de torches plasma fonctionnant à haute tension, faible courant, ont été développés. Ces différents prototypes ont conduit à la mise au point d'une géométrie de torche originale. Par ailleurs cette torche a été couplée à un nouveau type d'alimentation électronique basé sur un convertisseur à résonance. Le système couplé a fait l'objet d'une caractérisation approfondie dans le cas "non réactif". Ce nouveau système permet l'obtention de différents régimes de fonctionnement : un régime filamentaire, essentiellement gouverné par la caractéristique et les limites de la source; un régime intermédiaire de glidarc gouverné à la fois par la caractéristique de la source et par les effets thermiques et hydrodynamiques; un régime continu principalement gouverné par les effets thermiques et hydrodynamiques.

Chapitre III

Modélisation thermodynamique et cinétique du reformage assisté par plasma

- 1 - Réactions caractéristiques du reformage
- 2 - Paramètres étudiés
- 3 - Thermodynamique
- 4 - Cinétique chimique
- 5 - Plasma et flamme

Table des matières du chapitre III

1 - REACTIONS CARACTERISTIQUES DU REFORMAGE

1.1 - OXYDATION PARTIELLE	113
1.2 - VAPOREFORMAGE.....	113
1.3 - CRAQUAGE DE L'HYDROCARBURE	114
1.4 - PRINCIPALES REACTIONS COMPLEMENTAIRES	115

2 - PARAMETRES ETUDIES

2.1 - REACTIFS DU REFORMAGE.....	117
• <i>Combustible</i>	117
• <i>Ratio O/C</i>	117
• <i>Ratio H₂O/C</i>	117
• <i>Température d'entrée des réactifs : T_{in} [K]</i>	117
2.2 - PARAMETRES DE REACTION.....	118
• <i>Volume du réacteur :</i>	118
• <i>Pression dans le réacteur :</i>	118
• <i>Débit total :</i>	118
• <i>Puissance injectée dans le réacteur :</i>	118
2.3 - PARAMETRES DE CONVERSION	118
• <i>Rendement de conversion : η_{conv}</i>	118
• <i>Taux de conversion : t_{conv}</i>	119

3 - THERMODYNAMIQUE

3.1 - INTRODUCTION	121
3.2 - PARAMETRES DE L'ETUDE	121
3.2.1 - <i>Espèces considérées</i>	121
3.2.2 - <i>Domaine paramétrique</i>	121
3.3 - RESULTATS	122
3.3.1 - <i>Température de conversion de l'hydrocarbure : "T_{conv}"</i>	122
3.3.2 - <i>Influence de O/C et H₂O/C sur le rendement de conversion</i>	126
3.3.3 - <i>Influence de la puissance injectée</i>	128
3.4 - CONCLUSION	131

4 - CINETIQUE CHIMIQUE

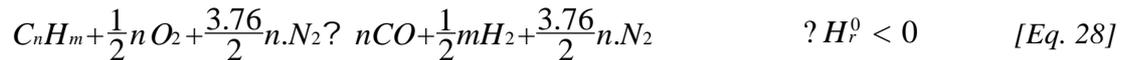
4.1 - REACTEUR PLASMA.....	133
4.1.1 - <i>Torche plasma (I)</i>	133
4.1.2 - <i>Zone post plasma (II)</i>	133
4.2 - MODELISATION DU REACTEUR	134
4.2.1 - <i>1^{ère} approche : "Réacteur parfaitement mélangé"</i>	134
4.2.2 - <i>2^{ème} approche "Réacteur à écoulement piston"</i>	134
4.2.3 - <i>3^{ème} approche "Réacteur hétérogène"</i>	135
4.3 - CODE DE CALCUL ET MECANISME REACTIONNEL	136

4.4 - EVOLUTION ISOTHERME DE L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE	137
4.5 - APPROCHE 1 : REACTEUR PARFAITEMENT MELANGE.	137
4.5.1 - Influence de O/C.....	138
4.5.2 - Influence de H ₂ O/C.....	139
4.5.3 - Influence du volume du réacteur	143
4.5.4 - Influence de la pression dans le réacteur.....	144
4.5.5 - Influence de la température d'entrée des réactifs.....	146
4.5.6 - Influence de la puissance injectée dans le réacteur.....	147
4.5.7 - Conclusion	148
4.6 - APPROCHE 2 : REACTEUR A ECOULEMENT PISTON AVEC APPORT D'ENERGIE	149
4.6.1 - Description.....	149
4.6.2 - Différentes étapes de réaction	151
4.6.3 - Influence de la puissance de chauffage.....	151
4.7 - APPROCHE 3 : REACTEUR HETEROGENE	153
4.7.1 - Description.....	153
4.7.2 - Résultats.....	156
4.7.3 - Conclusion :	157
5 - PLASMA ET FLAMME	159
6 - CONCLUSION	161

1 - Réactions caractéristiques du reformage

1.1 - Oxydation partielle

La réaction d'oxydation partielle fait intervenir l'oxygène qui provient généralement de l'air où il est mélangé avec l'azote. C'est une réaction exothermique.



Le taux d'hydrogène est défini comme étant le rapport entre l'hydrogène qui peut potentiellement être produit au cours de la réaction³⁴, et l'hydrogène contenu initialement dans l'hydrocarbure, en supposant que le monoxyde de carbone est traité par "water gas shift". On peut alors atteindre des taux d'hydrogène supérieurs à 1.

Hydrocarbures C_nH_m		Enthalpie de réaction ³⁵ $? H_r^0$		Taux d' H_2 Potentiel : $1 + 2\frac{n}{m}$
		kJ/mol	kJ/g	
Méthane	CH ₄	-35.7	-2.2	1.50
Acétylène	C ₂ H ₂	-448.1	-17.2	3.00
Ethylène	C ₂ H ₄	-273.5	-9.7	2.00
Ethane	C ₂ H ₆	-136.4	-4.5	1.67
Propane	C ₃ H ₈	-227.9	-5.2	1.75
Butane	C ₄ H ₁₀	-307.8	-5.3	1.80
n-octane _(g)	C ₈ H ₁₈	-676.2	-5.9	1.89

Table. 4 - Taux d'hydrogène et enthalpie de réaction à 298 K de l'oxydation partielle de quelques hydrocarbures

1.2 - Vaporeformage

La réaction de vaporeformage se traduit par la réaction suivante [Eq. 29] :



³⁴ En supposant que le monoxyde de carbone est entièrement converti en hydrogène dans la réaction de water gas shift : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

³⁵ ramenée à l'hydrocarbure

Cette réaction est une réaction endothermique. Par rapport à l'oxydation partielle, la réaction de vaporeformage produit plus d'hydrogène par mole d'hydrocarbure consommée puisqu'une partie de l'hydrogène produit provient de l'eau.

Hydrocarbure C_nH_m		Enthalpie de réaction ΔH_r°		Taux d' H_2 Potentiel : $1+4\frac{n}{m}$
		kJ/mol	kJ/g	
Méthane	CH_4	206	12.9	2.00
Acétylène	C_2H_2	36	1.4	5.00
Ethylène	C_2H_4	211	7.5	3.00
Ethane	C_2H_6	348	11.6	2.33
Propane	C_3H_8	498	11.3	2.50
Butane	C_4H_{10}	660	11.4	2.60
n-octane _(g)	C_8H_{18}	1259	11	2.78

Table. 5 - Taux d'hydrogène et enthalpie de réaction à 298 K du vaporeformage de quelques hydrocarbures

1.3 - Craquage de l'hydrocarbure

La réaction de craquage est endothermique pour la plupart des hydrocarbures et possède un coût énergétique élevé.



Dans ce cas, l'hydrogène provient uniquement de l'hydrocarbure.

Hydrocarbure C_nH_m		Enthalpie de réaction ΔH_r°		Taux d' H_2
		kJ/mol	kJ/g	
Méthane	CH_4	74.9	4.7	1.00
Acétylène	C_2H_2	-226.9	-8.7	1.00
Ethylène	C_2H_4	-52.3	-1.9	1.00
Ethane	C_2H_6	84.7	2.8	1.00
Propane	C_3H_8	103.9	2.4	1.00
Butane	C_4H_{10}	134.6	2.3	1.00
n-octane _(g)	C_8H_{18}	208.5	1.8	1.00

Table. 6 - Taux d'hydrogène et enthalpie de réaction à 298 K du craquage de quelques hydrocarbures

1.4 - Principales réactions complémentaires

Dans le reformage, les hydrocarbures sont prioritairement consommés par les réactions d'oxydation partielle et de vaporeformage. Une fois les hydrocarbures consommés, des réactions initialement de second ordre, deviennent prépondérantes :

- L'oxygène excédentaire réagit avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène



Ces deux réactions sont exothermiques, et tendent à se rapprocher de la réaction de combustion totale de l'hydrocarbure.

- L'eau excédentaire peut également réagir avec le monoxyde de carbone selon la réaction de "water gas shift"



Cette réaction légèrement exothermique s'effectue à des températures proches de 500 K. Elle reste très limitée, pour des raisons thermodynamiques, aux températures supérieures.

- L'eau et l'oxygène excédentaires peuvent également réagir avec le carbone solide [Eq. 34], [Eq. 35], ce sont les réactions de gazéification. A noter que ces réactions peuvent avantageusement permettre d'éviter la formation de suie.



Parmi les nombreuses réactions qui rentrent en jeu dans les processus de reformage, nous allons, en nous référant aux réactions décrites ci-dessus, présenter et expliquer l'influence des paramètres du reformage.

2 - Paramètres étudiés

2.1 - Réactifs du reformage

- **Combustible**

Le thème de nos recherches concerne les hydrocarbures liquides et spécifiquement l'essence. L'essence est un mélange complexe d'hydrocarbures dont les chaînes carbonées sont comprises entre C₄ et C₁₂. Elle est généralement modélisée par l'Iso-octane (C₈H₁₈) qui en est l'un des principaux constituants.

Produits pétroliers	Composition
Gaz naturel	C ₁ -C ₂
Gaz de pétrole liquéfié (GPL)	C ₃ -C ₄
Essence	C ₄ -C ₁₂
Kérosène	C ₁₂ -C ₁₈
Diesel (gazole)	C ₁₀ -C ₂₄
Fiouls	C ₂₀ -C ₃₀₀
Bitumes	C ₄₀ -C ₃₀₀

Table. 7 - Composition de quelques produits pétroliers [111, 112]

Les réactifs du reformage sont : les hydrocarbures, l'eau et l'oxygène. La composition des réactifs peut être définie à l'aide de ratios. Cela permet, de comparer différents hydrocarbures et différents procédés.

- **Ratio O/C**

$$\text{ratio } O/C = O_{\text{air}}/C = \frac{n_o}{n_c} \quad [\text{Eq. 36}]$$

avec n_c le nombre d'atomes de carbone et n_o le nombre d'atomes d'oxygène provenant de l'air.

- **Ratio H₂O/C**

$$\text{ratio } H_2O/C = \frac{n_{H_2O}}{n_c} \quad [\text{Eq. 37}]$$

avec n_c , le nombre d'atomes de carbone et n_{H_2O} , le nombre de molécules d'eau.

- **Température d'entrée des réactifs :** T_{in} [K]

Sauf mention contraire, le mélange est introduit à la température $T_{in} = 400$ K

2.2 - Paramètres de réaction

Les paramètres de réaction sont au nombre de quatre : le volume du réacteur, la pression dans le réacteur, le débit total et la puissance nette fournie au système. Le volume, la pression et le débit total interviennent dans la modélisation de la cinétique chimique où ils déterminent directement le temps de séjour des espèces.

- **Volume du réacteur :** V [L]

La modélisation a porté sur des volumes compris entre 0.5 L et 30 L

- **Pression dans le réacteur :** P [atm]

La plage de pression étudiée est comprise entre 1 et 100 atmosphères.

- **Débit total :** Q_{tot} [g/s]

Il est calculé à partir du débit d'hydrocarbure Q_{CnHm} et des ratios O/C et H₂O/C. Dans la modélisation cinétique le débit d'hydrocarbure est égal à 0.1 g/s.

- **Puissance injectée dans le réacteur :** W [W]

Afin de s'affranchir de l'aspect quantitatif, la puissance nette fournie au système ne sera pas exprimée en watt, mais en pourcentage du pouvoir calorifique du carburant injecté :

$$x_{PCI} = \frac{W}{W_{C8H18}} = \frac{W}{Q_{C8H18} \cdot PCI_{C8H18}} \text{ et } \%_{PCI} = 100 \cdot x_{PCI} \quad [Eq. 38]$$

Avec : “ Q_i ” le débit molaire de l'espèce i , “ W ” la puissance électrique nette fournie au système, “ W_{C8H18} ” le pouvoir calorifique du carburant et “ PCI_{C8H18} ” le pouvoir calorifique inférieur molaire de l'iso-octane.

2.3 - Paramètres de conversion

- **Rendement de conversion :** η_{conv}

Le rendement énergétique de conversion utilisé dans la suite de ce rapport est défini ci-dessous. Il est directement proportionnel à la somme des moles d'hydrogène et de monoxyde de carbone produits. On suppose ainsi que le monoxyde de carbone peut potentiellement être converti en hydrogène par “Water Gas Shift” dans une étape ultérieure. La puissance injectée W est prise en compte dans la formule du rendement. Elle provient dans notre cas de la puissance électrique injectée dans le plasma. De manière générale dans la modélisation, cela correspond à tout apport externe de puissance.

$$\eta_{conv} = \frac{(Q_{CO} + Q_{H2}) \cdot PCI_{H2}}{Q_{C8H18} \cdot PCI_{C8H18} + W} \quad [Eq. 39]$$

Avec : “ Q_i ” le débit molaire de l'espèce i , “ W ” la puissance nette fournie au système et “ PCI_i ” le pouvoir calorifique inférieur de l'espèce i .

Dans la suite de ce document, nous l'exprimerons sous le terme : “rendement de conversion”.

- **Taux de conversion :** t_{conv}

Le taux de conversion représente le bilan entre le carbone présent dans les produits gazeux analysés (méthane, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone) et le carbone initial de l'hydrocarbure.

$$t_{conv} = \frac{Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4}}{8 \cdot Q_{C_{8H_{18}}}} \quad [Eq. 40]$$

Avec : “ Q_i ” le débit molaire de l'espèce i

3 - Thermodynamique

3.1 - Introduction

Dans une première étape nous avons réalisé une analyse thermodynamique du reformage de l'isooctane.

Cette étude a été réalisée à partir du logiciel T&Twinner [113] développé au laboratoire SPCT³⁶ CNRS de l'université de Limoges, et qui permet d'évaluer la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange pour une composition initiale de réactifs, une pression et une température données³⁷ [Fig.113].

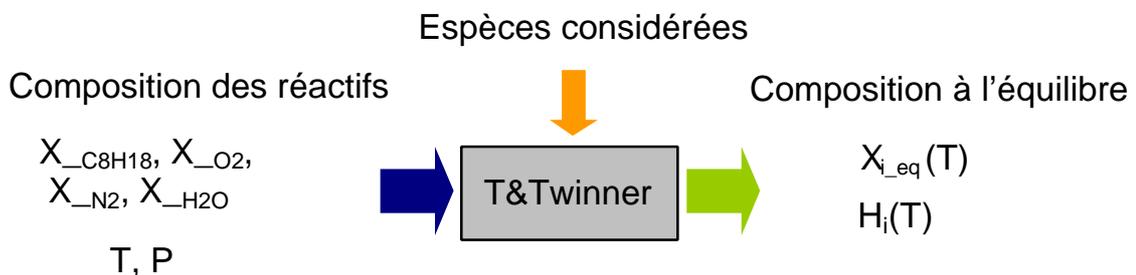


Fig.113 – Paramètres d'entrée / sortie du code T&TWINNER

3.2 - Paramètres de l'étude

3.2.1 - Espèces considérées

Les espèces suivantes ont été considérées:

C (carbone solide), C_g (carbone gazeux), CH, CHN, CHO, CHO_2 , CH_2 , CH_2O , CH_2O_2 , CH_3 , CH_3O , CH_4 , CH_4O , CN, CNO, CN_2 , CO, CO_2 , C_2H , C_2HN , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2O , C_8H_{18} , H, HN, OH, HO_2 , H_2 , H_2N , H_2N_2 , H_2O , H_2O_2 , H_3N , H_3NO , H_4N_2 , N, NO, NO_2 , NO_3 , N_2 , N_2O , N_2O_3 , N_3 , O, O_2 , O_3 .

Dans la suite nous nous intéressons plus particulièrement aux espèces majoritaires, à savoir : CO, N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O , C et H_2 .

3.2.2 - Domaine paramétrique

Les ratios O/C et H_2O/C sont respectivement compris entre [0-2] et [0-2.5]. La puissance injectée est comprise entre 0 et 40 % du PCI. L'essentiel des calculs a été effectué à pression atmosphérique, un

³⁶ Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de surface

³⁷ le principe du calcul est basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs du système

certain nombre de calculs à haute pression ont également été réalisés pour la comparaison avec les calculs cinétiques.

3.3 - Résultats

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution de la composition en fonction de la température.

Dans un second temps nous avons évalué la composition finale et la température à l'équilibre thermodynamique du mélange en fonction de la puissance injectée [Eq. 41]. L'enthalpie du mélange est égale à l'enthalpie initiale, c'est à dire l'enthalpie des réactifs à la température initiale, à laquelle s'ajoute l'énergie injectée "E".

$$H_{finale} = H_{réactifs}(T_{réactifs}) + E \quad \longrightarrow \quad H_{finale} = H_{eq}(T_{finale}) \quad [Eq. 41]$$

Dans l'ensemble des simulations, et sauf mention contraire, la température des réactifs est fixée à 400 K et la pression à 1 atm.

3.3.1 - Température de conversion de l'hydrocarbure : "T_{conv}"

- Définition

L'équilibre thermodynamique dépend de la pression, de la composition initiale et de la température finale. Dans le cadre des réactions étudiées (oxydation partielle, vaporeformage et craquage), on peut distinguer pour chaque cas, une température en dessous de laquelle l'hydrocarbure n'est pas totalement converti en gaz de synthèse.

Dans cette étude, nous introduisons la notion de température de conversion "T_{conv}" qui correspond à la température à partir de laquelle la composition en gaz de synthèse (X_{H2} + X_{CO}) atteint 98 % de sa valeur maximale³⁸.

$$X_{H_2}(T_{conv}) + X_{CO}(T_{conv}) = 0.98 \cdot [X_{H_2}(T=2000 K) + X_{CO}(T=2000 K)] \quad [Eq. 42]$$

Dans la suite nous présentons la composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, dans le cas :

- oxydation partielle (O/C : 1, H₂O/C : 0) [Fig.114]
- vaporeformage (O/C : 0, H₂O/C : 1) [Fig.115]
- craquage (O/C : 0, H₂O/C : 0) [Fig.116]

³⁸ évaluée arbitrairement à la température de 2000 K

Du point de vue thermodynamique et dans tous les cas on constate que l'iso-octane " C_8H_{18} " n'existe pas en tant que tel à 400 K. Le seul hydrocarbure stable à pression atmosphérique et à cette température est le méthane.

- **Cas de l'oxydation partielle**

La figure [Fig.114] représente l'évolution de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange [8 C, 18 H, 8 O, 32 N] correspondant à l'oxydation partielle de l'iso-octane. La composition initiale est caractérisée par des ratios $H_2O/C = 0$ et $O/C = 1$.

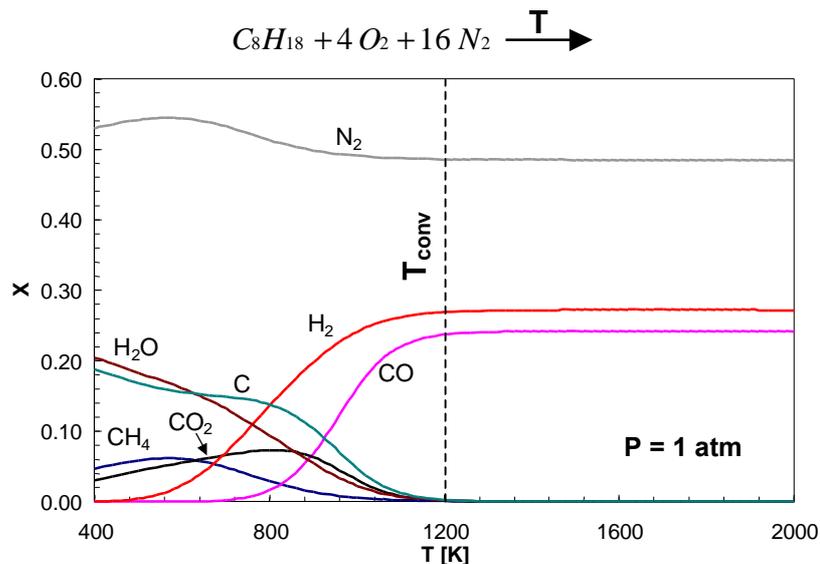


Fig.114 - Evolution de la composition à l'équilibre thermodynamique du mélange [8 C, 18 H, 8 O, 32 N] correspondant à l'oxydation partielle de l'iso-octane

Le caractère exothermique de la réaction d'oxydation partielle est favorable à la conversion de l'hydrocarbure en gaz de synthèse, puisqu'il conduit à déplacer l'équilibre thermodynamique du côté des hautes températures. Dans ce cas la température de conversion est voisine de 1200 K.

- **Cas du vaporeformage**

La figure [Fig.115] représente l'évolution de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange [8 C, 34 H, 8 O] correspondant au vaporeformage de l'iso-octane. La composition initiale est caractérisée par des ratios $H_2O/C = 1$ et $O/C = 0$.

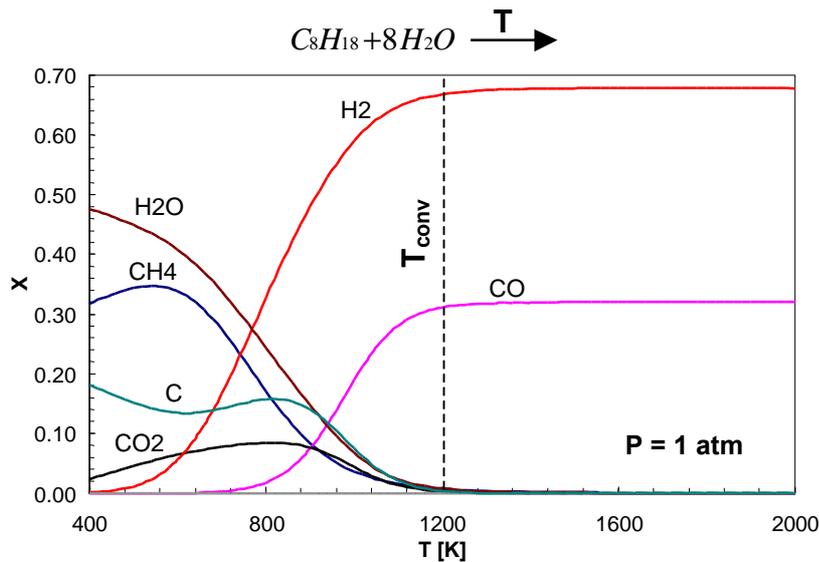


Fig.115 - Evolution de la composition à l'équilibre thermodynamique du mélange [8 C, 34 H, 8 O] correspondant au vaporeformage de l'iso-octane

La réaction de vaporeformage [Eq. 29] produit, une plus grande quantité d'hydrogène que la réaction d'oxydation partielle, par mole d'hydrocarbure consommée, car une partie de l'hydrogène provient de l'eau. Cependant le caractère endothermique de la réaction de vaporeformage est défavorable à la conversion de l'hydrocarbure en gaz de synthèse, puisqu'il conduit à déplacer l'équilibre du côté des basses températures. On constate que la température de conversion se situe également aux alentours de 1200 K.

- **Cas du craquage**

La figure [Fig.116] représente l'évolution de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange [8 C, 18 H] correspondant au craquage de l'iso-octane. La composition initiale est caractérisée par des ratios $H_2O/C = 0$ et $O/C = 0$.

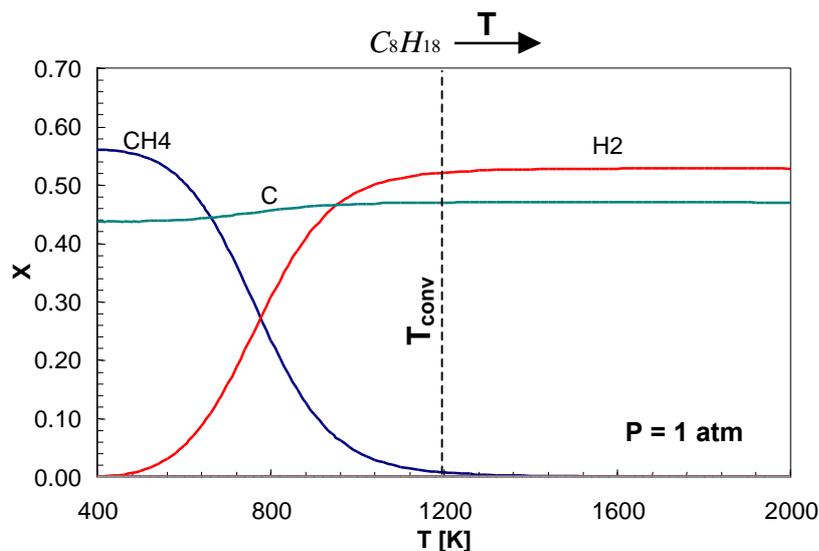


Fig.116 - Evolution de la composition à l'équilibre thermodynamique du mélange [8 C, 18 H] correspondant au craquage de l'iso-octane

La réaction de craquage de l'iso-octane [Eq. 30] est endothermique. Le caractère endothermique de la réaction de craquage est défavorable à la conversion de l'hydrocarbure en gaz de synthèse, puisqu'il conduit à déplacer l'équilibre du côté des basses températures. La température de conversion totale de l'hydrocarbure par craquage est également d'environ 1200 K.

- **Evolution de la température de conversion en fonction des ratios O/C et H₂O/C**

La surface représente l'évolution de la température de conversion dans le domaine O/C, H₂O/C compris respectivement entre [0-2] et [0-2.5].

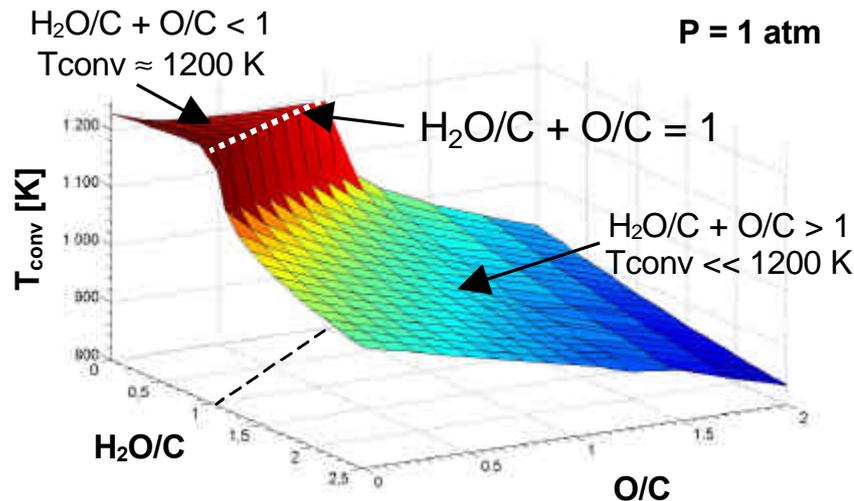


Fig.117 - Variation de la température de conversion fonction des ratios O/C et H₂O/C

Lorsque les réactifs sont en excès par rapport à l'hydrocarbure ($H_2O/C + O/C > 1$), la température de conversion diminue [Fig.117]. Cependant comme nous le verrons par la suite, pour des $O/C > 1$, l'excédent d'oxygène réagit avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène, ce qui réduit la quantité de gaz de synthèse (H_2+CO). Du point de vue thermodynamique, l'excès d'eau diminue la température de conversion sans affecter la quantité de gaz de synthèse (H_2+CO) produite.

Pour des $(H_2O/C + O/C) < 1$, une partie de l'iso-octane est craquée. Dans ce cas, la température de conversion reste voisine de 1200 K (plateau isotherme [Fig.117]).

Les sommets du triangle qui constituent ce plateau isotherme correspondent aux trois cas présentés précédemment :

- craquage O/C = 0, H₂O/C = 0
- oxydation partielle O/C = 1, H₂O/C = 0
- vaporeformage O/C = 0, H₂O/C = 1

- **Evolution de la température des produits en fonction des ratios O/C et H₂O/C**

La température des produits dépend de la température des réactifs, de l'énergie fournie au système et de la composition des réactifs, c'est-à-dire des ratios O/C et H₂O/C. De manière générale la température des produits qui est représentée par la figure [Fig.118], n'est pas égale à la température de

conversion de l'hydrocarbure [Fig.117]. Néanmoins nous verrons dans la suite que pour $H_2O/C + O/C > 1$, les meilleurs rendements de conversion sont obtenus lorsque la température des produits est égale à la température de conversion.

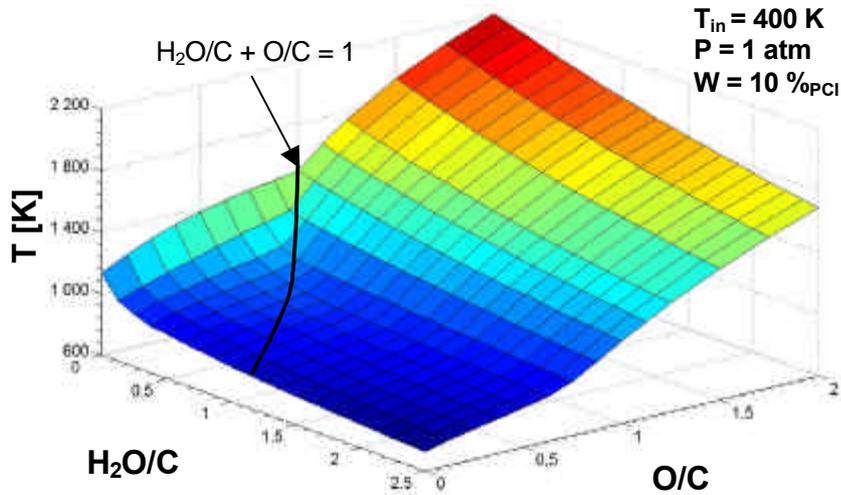


Fig.118 - Variation de la température adiabatique de réaction de l'iso-octane en fonction des ratios O/C et H_2O/C à pression atmosphérique

La température des produits est une fonction croissante du ratio O/C et une fonction décroissante du ratio H_2O/C [Fig.118].

3.3.2 - Influence de O/C et H_2O/C sur le rendement de conversion

Comme il a été dit précédemment, les simulations ont porté sur un domaine O/C, H_2O/C compris respectivement entre [0-2] et [0-2.5]. La figure suivante [Fig.119] représente l'évolution du rendement de conversion [Eq. 39] en fonction des ratios O/C et H_2O/C pour une puissance injectée correspondant à 10 % du PCI du carburant.

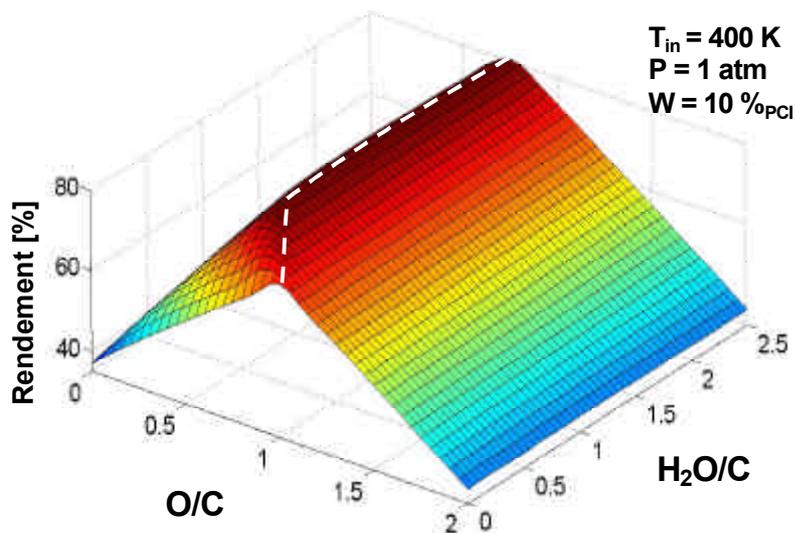


Fig.119 - Variation du rendement de conversion en fonction des ratio O/C et H_2O/C

La figure [Fig.120] représente le rendement thermodynamique en fonction du ratio O/C pour différentes valeurs du ratio H₂O/C. La puissance injectée correspond à 20 % du PCI de l'iso-octane. Pour des ratios O/C supérieurs à 1, les rendements de conversion ne dépendent pas du ratios H₂O/C. Ils décroissent en fonction du ratio O/C jusqu'à s'annuler pour une valeur de O/C = 3.125 qui correspond à la combustion totale de l'iso-octane. Cette évolution s'explique par le fait que pour des ratios O/C > 1 l'hydrocarbure réagit en priorité avec l'oxygène.

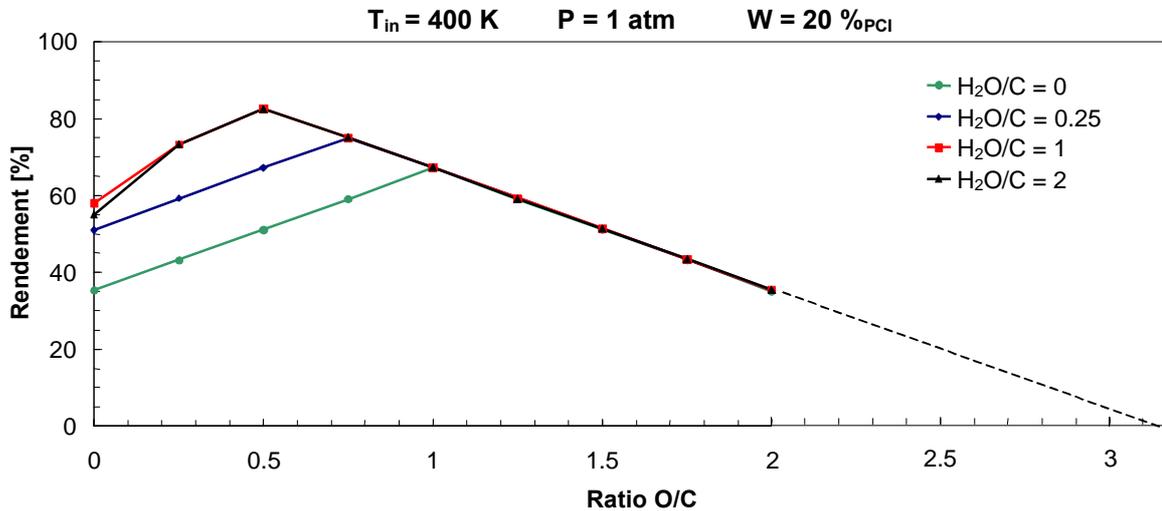


Fig.120 - Evolution du rendement de conversion à l'équilibre thermodynamique pour différents H₂O/C

Pour un ratio O/C égal à 1, l'hydrocarbure est entièrement converti en gaz de synthèse par l'oxygène. En l'absence d'eau (H₂O/C = 0) ce point correspond au rendement de conversion maximum (courbe H₂O/C : 0 figure [Fig.120]).

En présence d'eau (H₂O/C > 0), la réaction de vaporeformage, qui fournit de plus grandes quantités d'hydrogène, permet d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à deux conditions :

- qu'il reste des hydrocarbures pour réagir avec l'eau (O/C < 1)
- que la température permette la conversion de l'hydrocarbure par vaporeformage ($T > T_{conv}$)

Comme nous l'avons vu précédemment, la conversion totale de l'hydrocarbure en gaz de synthèse nécessite l'obtention d'une température minimale " T_{conv} ".

La température dans le réacteur dépend à la fois de l'énergie injectée et des réactions qui y ont lieu. Pour une énergie injectée donnée, il faut une quantité d'oxygène (ratio O/C) qui permette au milieu de rester à une température supérieure ou égale à la température de conversion et de transformer les hydrocarbures restants par vaporeformage. C'est dans ces conditions que seront produites les plus grandes quantités de gaz de synthèse (H₂+CO) et que l'on obtiendra les meilleurs rendements.

La réaction de vaporeformage étant endothermique, elle conduit à la diminution de la température. Du point de vue thermodynamique, il existe un compromis entre la quantité d'eau (ratio H₂O/C), la quantité d'air (ratio O/C) et l'énergie injectée qui permet de maintenir une température supérieure ou égale à la température de conversion totale de l'hydrocarbure " T_{conv} " et de produire la quantité optimale de gaz de synthèse (CO+H₂).

3.3.3 - Influence de la puissance injectée

En complément des réactions exothermiques, la puissance injectée permet d'augmenter la température du milieu [Fig.121]. Pour une température d'équilibre donnée, une augmentation de la puissance injectée permet de diminuer le ratio O/C et donc la part d'hydrocarbure consommée par oxydation partielle (exothermique) au profit du vaporeformage (endothermique).

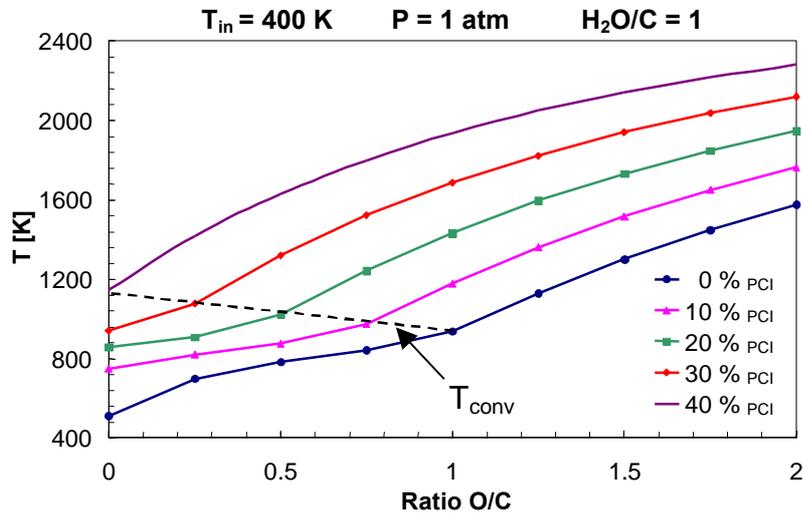


Fig.121 - Evolution de la température à l'équilibre thermodynamique pour différentes puissances injectées

La température de conversion se situe sur le segment discontinu représenté sur la figure [Fig.121]. On remarque que cette dernière diminue lorsque le ratio O/C augmente comme cela a déjà été noté précédemment (cf [Fig.117]).

La figure [Fig.122] représente les rendements de conversion obtenus à l'équilibre thermodynamique en fonction du ratio O/C pour différentes puissances injectées et un ratio H_2O/C égal à 1. On constate que chaque courbe est composée d'une partie croissante puis d'une partie décroissante et qu'elle comporte donc un maximum :

- Dans la première partie le rendement de conversion augmente avec le ratio O/C. Dans cette partie, la quantité d'eau serait suffisante pour réagir avec les hydrocarbures non consommés par l'oxygène, mais la température qui est inférieure à la température de conversion totale de l'hydrocarbure ne le permet pas [Fig.121]. Lorsque le ratio O/C augmente, la température augmente ce qui se traduit par une augmentation des taux de conversion. Le maximum est atteint lorsque les hydrocarbures non consommés par l'oxygène sont entièrement convertis par vaporeformage.
- Dans la seconde partie, le rendement de conversion est une fonction décroissante du ratio O/C. Pour des valeurs de O/C < 1, une partie des hydrocarbures qui aurait pu être transformées par vaporeformage, réagit préférentiellement avec l'oxygène. La réaction d'oxydation partielle fournissant moins d'hydrogène, le rendement baisse. Pour des valeurs de O/C > 1 la chute du rendement s'explique par la combustion de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Pour les différentes puissances injectées, les rendements de conversion s'annulent tous pour un ratio O/C = 3.125, qui correspond à la combustion totale de l'iso-octane.



Réaction de combustion totale de l'iso-octane O/C = 3.125

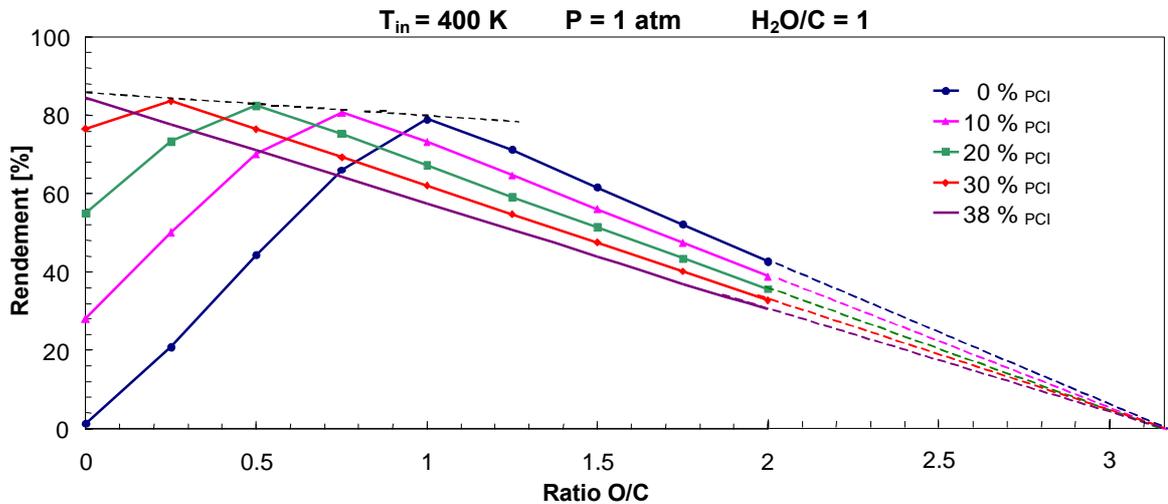


Fig.122 - Evolution du rendement de conversion à l'équilibre thermodynamique pour différentes puissances injectées

On remarque également que le ratio O/C optimal diminue lorsque la puissance augmente [Fig.122]. D'un point de vue thermodynamique, le rendement de conversion optimal correspond au cas du vaporeformage pur (O/C=0) qui est obtenu pour une puissance correspondant à 38 % du PCI.

La figure [Fig.123] représente l'évolution du rendement de conversion maximum, en fonction de la puissance injectée, pour des ratios O/C et H₂O/C variant respectivement entre [0-2] et [0-2.5]. La figure [Fig.124] représente l'évolution des ratios O/C et H₂O/C associés à ces optimums.

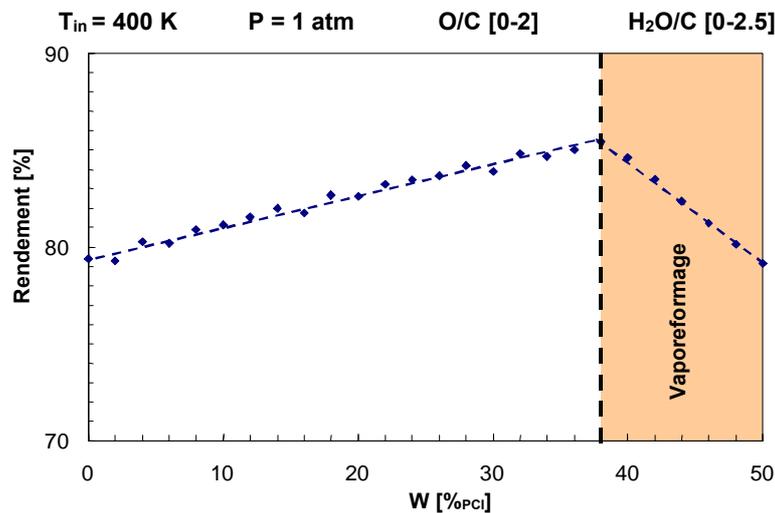


Fig.123 - Evolution du rendement de conversion optimal en fonction de la puissance injectée

La composition des réactifs qui conduit au meilleur rendement de conversion en fonction d'une puissance injectée donnée est représentée par la figure [Fig.124]. On remarque que le ratio O/C décroît linéairement de 1 à 0 lorsque la puissance injectée varie entre 0 et 38 % du PCI. La part d'hydrocarbure consommée par oxydation partielle diminue au profit du vaporeformage.

Le ratio H_2O/C croît linéairement entre 0 et 1.6 lorsque la puissance injectée varie entre 0 et 50 % du PCI. La dispersion des points observée sur le ratio H_2O/C est vraisemblablement de nature numérique.

On constate sur la figure [Fig.123] que pour des puissances comprises entre 0 et 38 % du PCI, le rendement de conversion augmente linéairement avec l'énergie injectée. Ceci s'explique par l'augmentation de la part d'hydrocarbure vaporeformé [Fig.124]. Au delà d'une puissance correspondant à 38 % du PCI, l'hydrocarbure est entièrement vaporeformé ($O/C=0$) et l'excédent de puissance est dépensé inutilement dans le chauffage des réactifs.

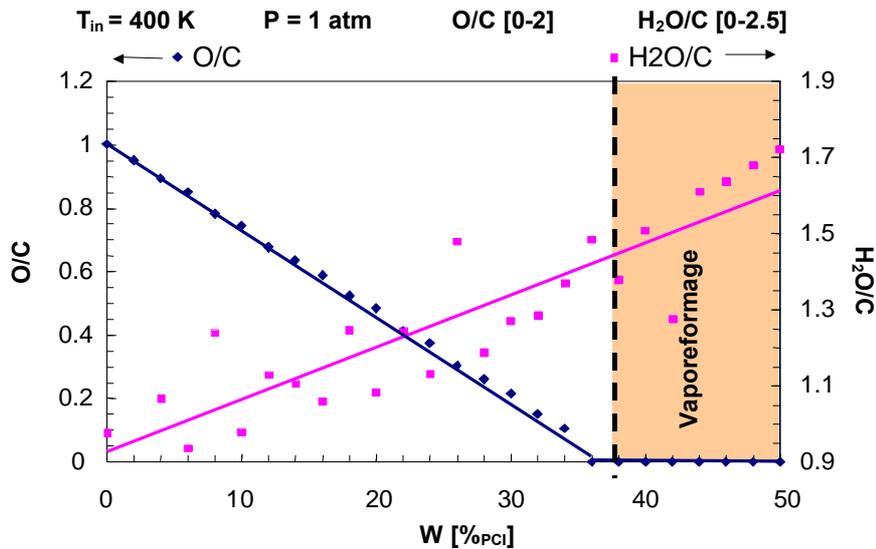


Fig.124 - Evolution de la composition des réactifs qui fournit le rendement de conversion optimal en fonction de la puissance injectée

La figure [Fig.125] représente l'évolution de la température correspondant au rendement de conversion optimal en fonction de la puissance injectée. Comme évoqué précédemment, on constate que pour des puissances inférieures à 38 % du PCI, la température optimale de réaction correspond à la température de conversion. Pour des puissances injectées supérieures à 38 % du PCI, l'excédent de puissance conduit au chauffage inutile des réactifs.

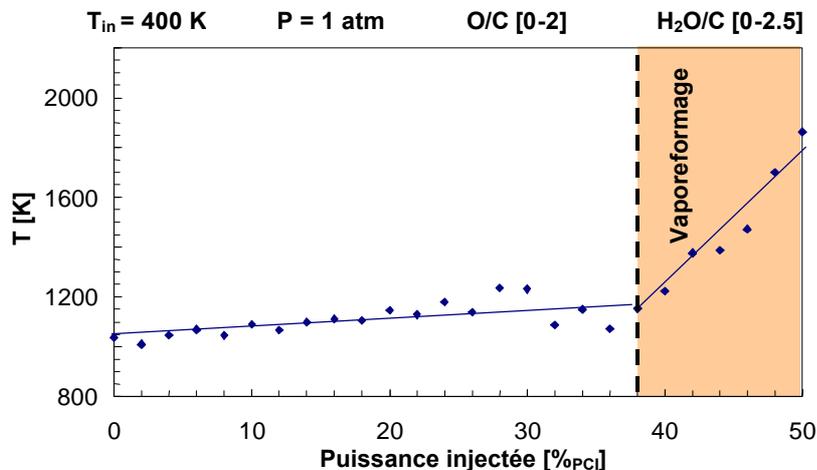


Fig.125 - Evolution de la température correspondant au rendement de conversion optimal en fonction de la puissance injectée

3.4 - Conclusion

D'un point de vue thermodynamique, pour une composition donnée (ratios O/C et H₂O/C), le rendement optimal est obtenu lorsque la puissance injectée permet d'atteindre une température égale à la température de conversion. En dessous de cette température, l'hydrocarbure n'est plus totalement converti en gaz de synthèse. Au dessus de cette température, une partie de la puissance est dépensée inutilement dans le chauffage des réactifs. Réciproquement, pour une puissance donnée, il existe une composition correspondant au rendement de conversion optimal. Le rendement optimal général est obtenu dans le cas du vaporeformage pur (O/C=0).

4 - Cinétique chimique

4.1 - Réacteur plasma

Comme nous l'avons vu précédemment, le réacteur à modéliser est composé de deux zones bien distinctes [Fig.126] : La torche plasma et la zone post plasma.

4.1.1 - Torche plasma (I)

Elle est constituée d'une électrode centrale de 2 mm de diamètre, insérée axialement au niveau d'une des extrémités d'une électrode cylindrique de 8 mm de diamètre intérieur. L'autre extrémité de l'électrode cylindrique possède une géométrie de type convergent divergent. Les réactifs sont introduits tangentiellement au niveau de l'électrode centrale. De cette façon, l'arc est stabilisé au voisinage de l'axe de l'électrode cylindrique [Fig.126], par l'effet combiné de l'écoulement vortex et des parois. Autour de cet arc, on observe un espace faiblement ionisé dans lequel sont produites les espèces radicalaires [108]. Dans la torche plasma, le faible diamètre de l'électrode cylindrique conduit à des vitesses d'écoulement élevées et des temps de séjour courts. Les réactions chimiques dans cette zone restent relativement faibles. Le rôle de la torche plasma est de fournir les espèces radicalaires à la zone post plasma (II).

4.1.2 - Zone post plasma (II)

La zone post plasma (II) est une enceinte de 25 mm de diamètre intérieur et d'une longueur de 71 cm. Elle est isolée thermiquement, par une paroi en alumine de 25 mm d'épaisseur. Ceci permet de limiter les pertes thermiques et de se rapprocher du cas idéal du réacteur adiabatique. C'est principalement dans la zone post plasma, où les débits sont plus faibles, que s'effectuent les réactions. Le volume de la zone post plasma va déterminer le temps de séjour. Dans notre cas le volume de la zone de post décharge est de 0.35 L.

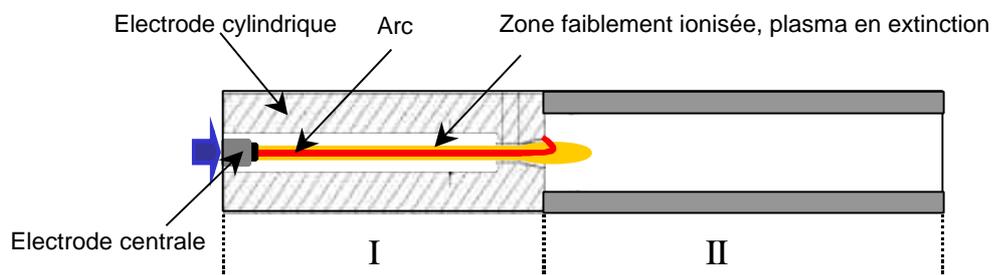


Fig.126 - Schéma du réacteur plasma

4.2 - Modélisation du réacteur

Différentes approches ont été réalisées afin d'étudier les paramètres du système et d'expliquer l'effet du plasma.

4.2.1 - 1^{ère} approche : “Réacteur parfaitement mélangé”

Dans une première approche, nous nous sommes intéressés à l'étude des principaux paramètres du système à partir d'un modèle très simplifié correspondant au cas d'un réacteur parfaitement mélangé :

- Composition des réactifs
- Puissance injectée
- Volume
- Température des réactifs
- Pression

Dans cette approche, nous considérons que les espèces sont parfaitement mélangées, et que l'énergie est apportée à l'ensemble du réacteur. La composition en sortie du réacteur et le temps de séjour sont calculés en fonction des paramètres présentés ci-dessus [Fig.127]. Le réacteur est modélisé par un réacteur parfaitement mélangé. Une étude similaire a été effectuée par M.S. Benilov [116,117] dans ses travaux sur la modélisation du reformage assisté par plasma.

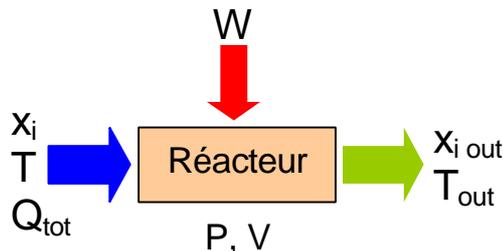
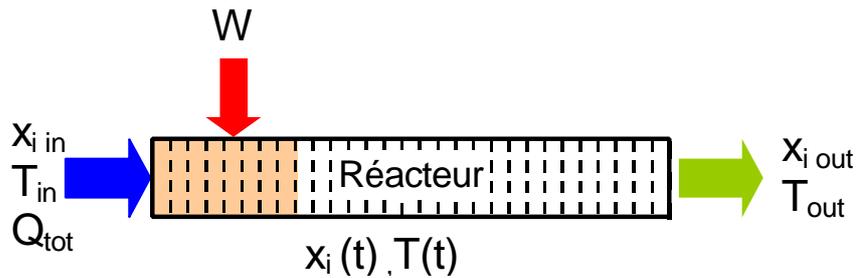


Fig.127 - Paramètres d'entrée / sortie de la 1^{ère} approche

4.2.2 - 2^{ème} approche “Réacteur à écoulement piston”

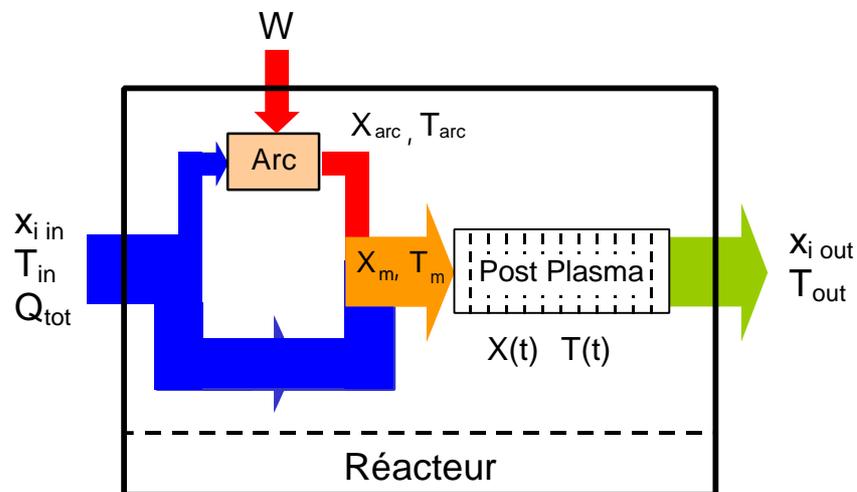
Dans la deuxième approche nous étudions l'évolution de la composition à l'intérieur du réacteur, ce qui nous permet de distinguer les différentes étapes de réaction. Pour ce faire nous avons utilisé un modèle de réacteur à écoulement piston. Ce dernier considère que le mélange progresse par tranches parallèles et indépendantes, dans lesquelles les variables d'états sont constantes.

Au cours de cette deuxième approche nous avons également prêté attention à la puissance injectée et à sa durée d'application. Cette durée correspond aux premières tranches constituant le réacteur [Fig.128].

Fig.128 - Paramètres d'entrée / sortie de la 2^{ème} approche

4.2.3 - 3^{ème} approche "Réacteur hétérogène"

Dans la troisième approche nous étudions l'influence des espèces radicalaires produites dans la zone plasma afin d'expliquer l'effet catalytique du plasma dans la réaction de reformage. Nous avons considéré qu'une partie seulement des réactifs traverse la zone plasma. Sa composition est calculée en modélisant cette zone par un réacteur parfaitement mélangé. L'autre partie reste inchangée. Dans une deuxième étape l'ensemble des espèces est mélangé. Nous étudions ensuite l'évolution temporelle de la composition du mélange dans la zone post plasma [Fig.126], modélisée par un réacteur à écoulement piston adiabatique [Fig.129]. La puissance est ici fournie à une fraction des espèces et à un volume correspondant au volume de l'arc.

Fig.129 - Schéma de la 3^{ème} approche

Les différentes approches ont pu être réalisées en utilisant directement ou en adaptant les différents modules du code de calcul.

4.3 - Code de calcul et mécanisme réactionnel

Les simulations ont été effectuées en utilisant le code “CHEMKIN II”. Ce code de calcul est une référence dans le domaine de la modélisation de la cinétique chimique. Il est largement utilisé dans de nombreux domaines, notamment en combustion. Il résout les équations de la cinétique chimique pour un grand nombre de réactions et d'espèces.

Les réactions sont supposées élémentaires et les constantes de réactions suivent la loi d'Arrhenius modifiée [Eq. 46].

$$A + B \xrightarrow{k} C \quad -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad k = C \cdot T^\beta \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad [Eq. 44]$$

Avec “k” la constante de réaction “T” la température, “R” la constante de Boltzmann, et “β”, “C” et “E_a” les paramètres cinétiques de la réaction.

“CHEMKIN II” est composé de différents modules (SENKIN, PSR,...) :

- Le module “SENKIN” (“plug flow reactor”, réacteur à écoulement piston) permet de simuler l'évolution temporelle dans un réacteur adiabatique à pression ou volume constant pour une composition et une température initiale.
- Le module “PSR” (“Perfectly Stirred Reactor”, réacteur parfaitement mélangé) considère que les espèces sont parfaitement mélangées dans un réacteur de volume donné, dans lequel l'énergie est introduite de manière homogène. Cependant, PSR ne permet pas de suivre l'évolution de la composition dans le réacteur. Seule la composition en sortie de réacteur est calculée (modèle 0D).

Les différents modules de “CHEMKIN” utilisent un mécanisme réactionnel qui définit l'ensemble des espèces considérées, les réactions prises en compte dans les calculs cinétiques, ainsi que toutes les données cinétiques et thermodynamiques qui leur sont associées.

Le choix du mécanisme réactionnel dépend du carburant utilisé et des espèces à prendre en compte lors des réactions.

Dans les simulations effectuées, nous avons utilisé différents mécanismes réactionnels développés à l'ENSIC [114] :

- le mécanisme d'oxydation du **n-octane** (146 espèces, 899 réactions)
- le mécanisme d'oxydation de l'**iso-octane** (353 espèces, 1481 réactions)

Ainsi qu'un mécanisme réactionnel développé par le département de combustion de l'université de Leeds [115] :

- le mécanisme d'oxydation du **méthane** (37 espèces, 190 réactions)

Ces mécanismes, développés dans le cadre de recherche sur la combustion, considèrent une centaine d'espèces en phase gazeuse et comportent jusqu'à 1500 réactions. Ils ne prennent en compte : ni les espèces ionisées, ni la formation de NO_x (l'azote est considéré comme inerte).

Pour les compositions correspondant au cas du reformage, les réactions élémentaires qui composent le schéma réactionnel se combinent entre elles pour aboutir aux équations de bilan simplifiées qui ont été présentées précédemment.

4.4 - Evolution isotherme de l'oxydation partielle du méthane

Afin de valider l'utilisation du code de calcul qui a été obtenu par la compilation et l'adaptation des différents fichiers sources³⁹, nous avons, dans un premier temps, effectué un calcul correspondant au reformage isotherme du méthane afin de comparer les résultats avec ceux effectués par M.S. Benilov [116]. Cette simulation effectuée à partir du module "SENKIN", utilise le schéma réactionnel d'oxydation du méthane "Leeds Methane Oxidation Mechanism version 1.5" [115]. Comme nous pouvons le constater sur la figure ci-dessous [Fig.130], les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus par M.S. Benilov [116]. On peut par ailleurs noter que les temps nécessaires à l'obtention de l'équilibre thermodynamique sont très importants ce qui justifie l'utilisation de catalyseurs⁴⁰.

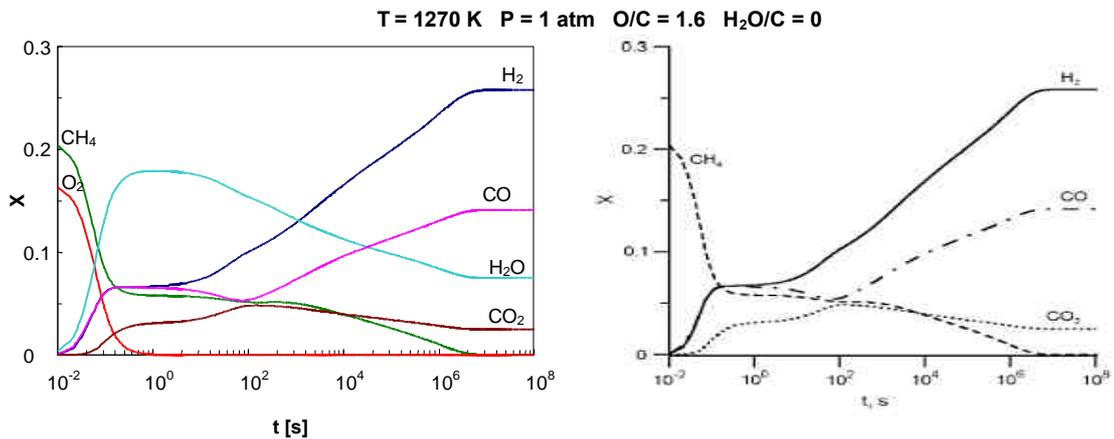


Fig.130 – Evolution des fractions molaires au cours de l'oxydation partielle isotherme du méthane

Dans la suite de ce chapitre nous avons étudié le reformage de l'octane et pour ce faire, nous avons utilisé le mécanisme d'oxydation du n-octane.

4.5 - Approche 1 : Réacteur parfaitement mélangé.

Comme nous l'avons vu précédemment, la première approche [Fig.127] s'est intéressée à l'étude des différents paramètres (composition des réactifs, puissance injectée, volume, température des réactifs et pression dans le réacteur). La composition des produits est calculée en utilisant le module PSR de CHEMKIN II.

³⁹ développé en FORTRAN

⁴⁰ supérieurs à 10 jours (10^6 secondes)

4.5.1 - Influence de O/C

Le ratio O/C [Eq. 36] définit la quantité d'air dans les réactifs. Il est associé aux réactions exothermiques telle que l'oxydation partielle. L'énergie dans le réacteur augmente avec O/C jusqu'à la combustion totale. L'excédent d'énergie apporté par l'oxydation partielle chauffe les espèces et favorise les réactions endothermiques comme le vaporeformage. La figure [Fig.131] représente l'évolution de la température des produits en fonction du ratio O/C, pour différentes valeurs du rapport H₂O/C.

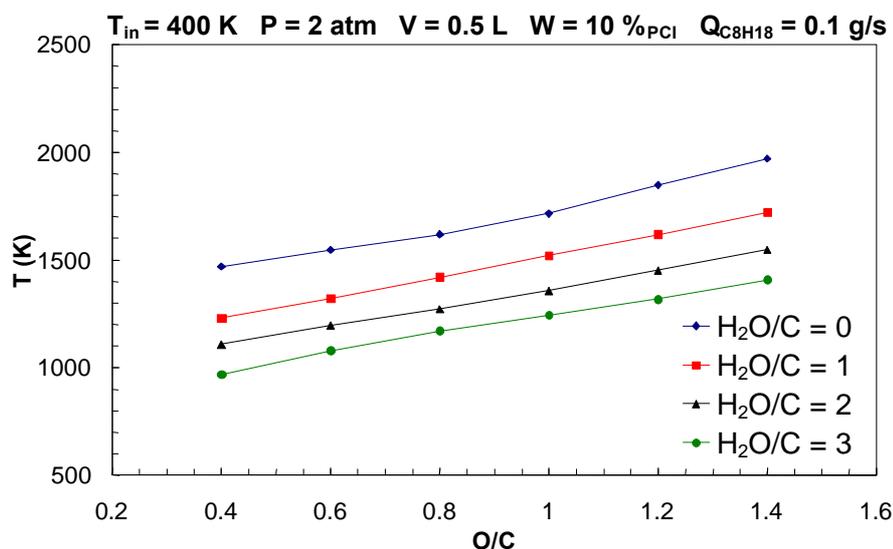


Fig.131 - Evolution de la température des produits en fonction du ratio O/C pour différents ratios H₂O/C

On constate que la température est une fonction croissante du ratio O/C et une fonction décroissante du ratio H₂O/C

La figure [Fig.132] représente l'évolution du rendement de conversion en fonction du ratio O/C pour différents volumes, sans injection d'eau dans les réactifs (H₂O/C = 0).

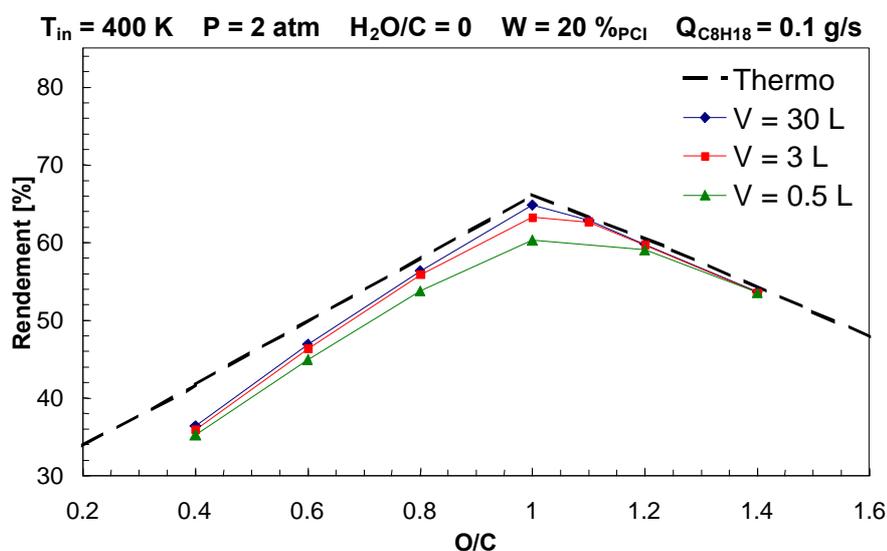


Fig.132 - Evolution du rendement de conversion en fonction du ratio O/C, sans eau

La figure [Fig.133] représente l'évolution du rendement de conversion en fonction du ratio O/C pour différents volumes, en présence d'eau dans les réactifs ($H_2O/C = 1$).

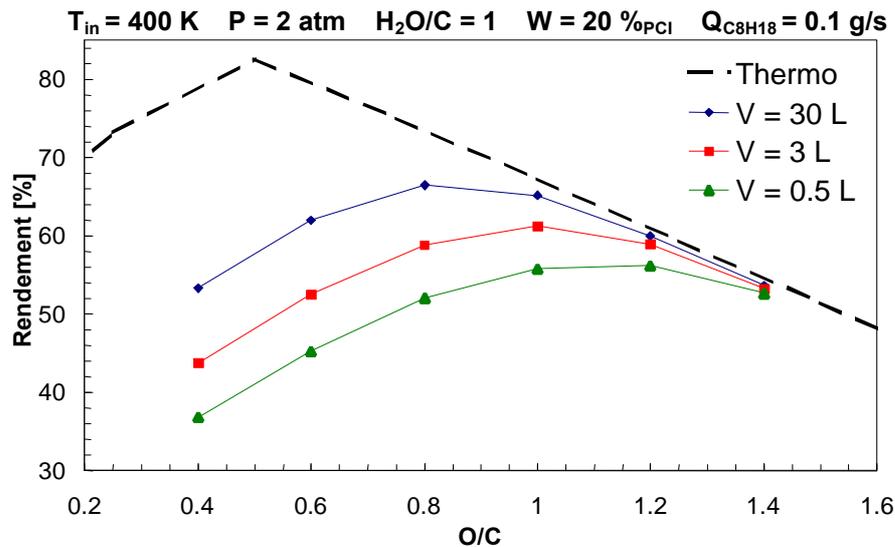


Fig.133 - Evolution du rendement de conversion en fonction du ratio O/C, en présence d'eau

Les quantités d'hydrogène (H_2) et de monoxyde de carbone (CO) produites augmentent avec le ratio O/C et atteignent un maximum une fois les hydrocarbures totalement consommés. L'oxygène réagit ensuite avec l'hydrogène [Eq. 32] et le monoxyde de carbone [Eq. 31], diminuant ainsi leur quantité respective. Lorsque le ratio O/C augmente, la température des produits augmente [Fig.131], la cinétique est accélérée, les rendements de conversion se rapprochent alors de l'équilibre thermodynamique. Lorsque le volume du réacteur augmente, les temps de séjours augmentent et les rendements de conversion se rapprochent également de l'équilibre thermodynamique. Ces tendances sont représentées par les figures [Fig.132] et [Fig.133].

On constate que l'oxydation partielle (absence d'eau) permet de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

Alors que sur un plan thermodynamique il est préférable de favoriser le vaporeformage qui produit une quantité d'hydrogène plus importante que l'oxydation partielle, on constate que, sur un plan cinétique, les rendements atteints sont très éloignés de l'équilibre thermodynamique.

4.5.2 - Influence de H_2O/C

Dans la figure [Fig.134] on observe que pour de faibles volumes (0.5 L), le rendement de réaction diminue avec le ratio H_2O/C de la même manière que la température [Fig.131]. L'eau n'a pas le temps de réagir, elle fait chuter la température et ralentit les réactions.

Pour des volumes plus importants (3 L et 30 L) [Fig.135], [Fig.136] et lorsque les hydrocarbures ne sont pas entièrement consommés par la réaction d'oxydation partielle ($O/C < 1$), des rendements supérieurs peuvent être atteints en présence d'eau ($H_2O/C > 0$). Il faut pour cela que les volumes et donc les temps de séjour soient suffisants pour que le vaporeformage aient lieu.

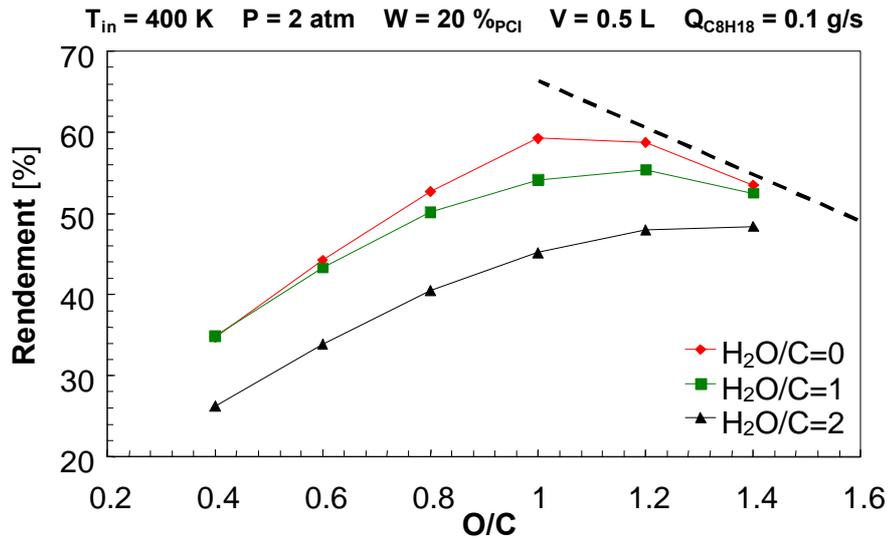


Fig.134 - Evolution du rendement de conversion pour différents H_2O/C et un volume de 0.5 L

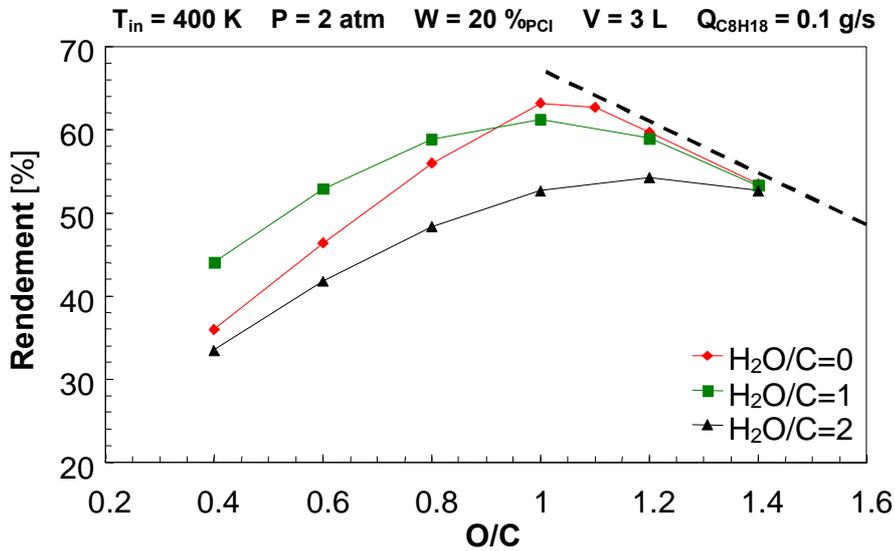


Fig.135 - Evolution du rendement de conversion pour différents H_2O/C et un volume de 3 L

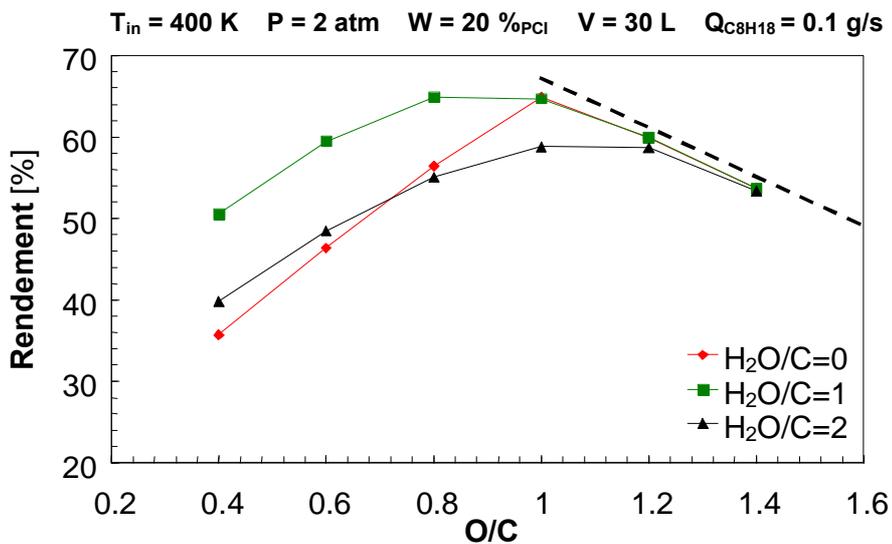


Fig.136 - Evolution du rendement de conversion pour différents H_2O/C et un volume de 30 L

La réaction de vaporeformage [Eq. 29] produit potentiellement des quantités d'hydrogène plus importantes que l'oxydation partielle [Eq. 28] et conduit, si les conditions le permettent (faible ratio O/C et volume suffisant) à des meilleurs rendements. Cependant un excès d'eau, fait chuter la température [Fig.139], [Fig.140] et par conséquent la cinétique des réactions.

Les figures [Fig.137], [Fig.138] représentent l'évolution des rendements cinétiques en fonction du ratio H_2O/C pour différents volumes, comparées au rendement thermodynamique. On constate que pour chaque volume, il existe, sur le plan cinétique, un ratio H_2O/C optimum qui se situe au voisinage de $H_2O/C = 0.5$. Ce ratio optimum augmente légèrement avec le volume. Au-delà, le rendement de conversion diminue régulièrement avec le ratio H_2O/C . Cette décroissance s'explique d'une part par la diminution de température, d'autre part par la diminution du temps de séjour, résultant de l'augmentation du débit⁴¹.

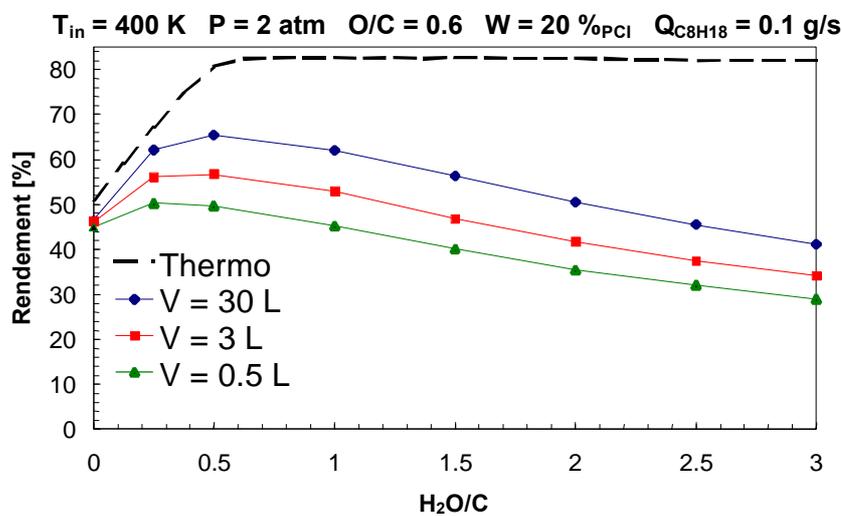


Fig.137 - Evolution du rendement de conversion en fonction du ratio H_2O/C à $O/C=0.6$

⁴¹ le débit de carburant étant constant

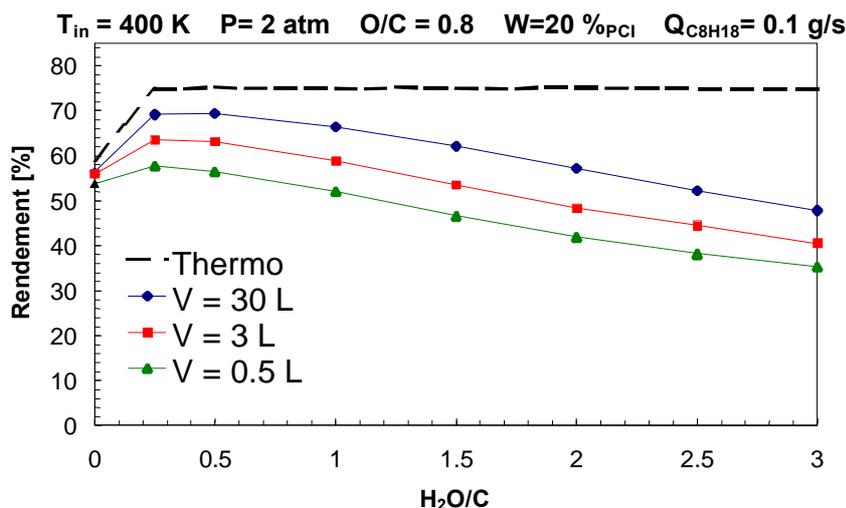


Fig.138 - Evolution du rendement de conversion en fonction du ratio H_2O/C à $O/C=0.8$

Les réacteurs de plus grand volume et donc de temps de séjour plus importants possèdent les rendements les plus proches des valeurs de d'équilibre thermodynamique. Ce qui s'explique par la cinétique lente du vaporeformage.

Les figures [Fig.139], [Fig.140] représentent l'évolution de la températures des produits en fonction du ratio H_2O/C pour différents volumes et des valeurs de O/C respectivement égales à 0.6 et 0.8.

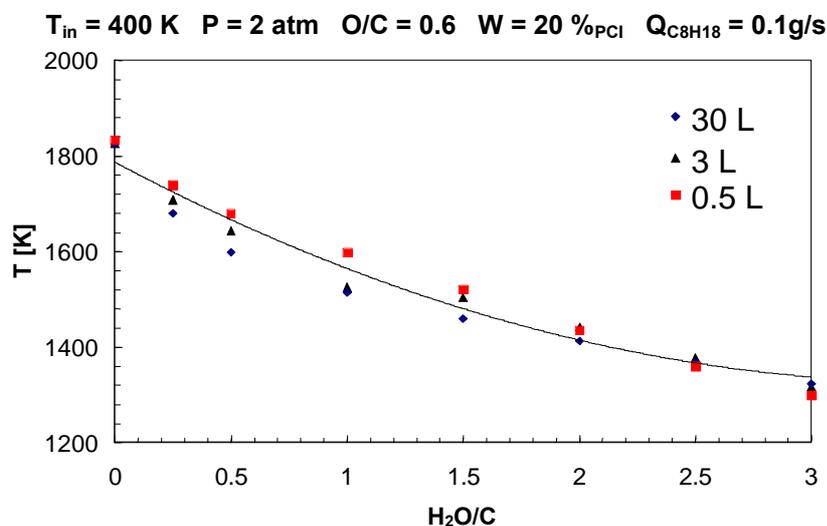


Fig.139 - Evolution de la température des produits en fonction du ratio H_2O/C pour un ratio $O/C = 0.6$

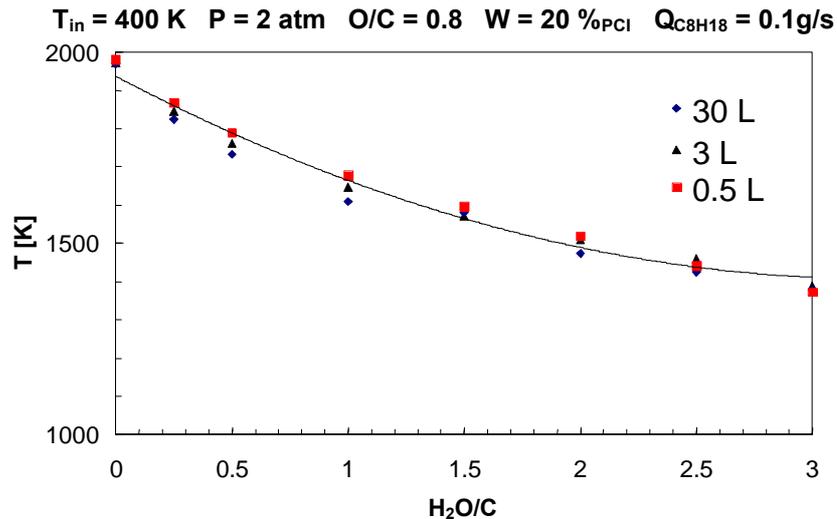


Fig.140 - Evolution de la température des produits en fonction du ratio H_2O/C pour un ratio $O/C = 0.8$

Notons que pour un ratio O/C de 0.6, un volume de 3 L et dans les conditions de la figure [Fig.139] le temps de séjour varie de 1.42 à 2 secondes lorsque le ratio H_2O/C passe de 0 à 3.

Pour une valeur de $O/C = 0.6$, on constate [Fig.139] que la température décroît d'environ 1800 K à 1400 K lorsque H_2O/C passe de 0 à 3.

On constate par ailleurs que le volume n'a que peu d'influence sur la température de réaction ce qui confirme la faible cinétique de la réaction de vaporeformage.

4.5.3 - Influence du volume du réacteur

Le volume est un paramètre essentiel, en particulier dans les systèmes embarqués où l'encombrement du réacteur doit être minimisé. Pour un débit de carburant constant, le temps de séjour est directement fonction du volume, de la pression et des ratios O/C et H_2O/C [Eq. 45] et [Eq. 46].

$$V = \int \frac{Q}{r} dt \quad [Eq. 45]$$

$$t = \int \frac{r}{Q} dV \quad [Eq. 46]$$

Avec : V volume du réacteur

r densité volumique

Q débit massique total

t temps de séjour

Les figures [Fig.132], [Fig.133], [Fig.137] et [Fig.138] confirment que les rendements se rapprochent de l'équilibre thermodynamique lorsque le volume augmente. Lorsque O/C diminue l'écart avec l'équilibre thermodynamique augmente (les températures diminuent, les réactions ralentissent). En présence d'eau [Fig.133], l'influence du volume est beaucoup plus marquée, en particulier pour les faibles O/C .

4.5.4 - Influence de la pression dans le réacteur

Les figures [Fig.141], [Fig.142] et [Fig.143] représentent l'évolution des rendements thermodynamique et cinétique en fonction de la pression, pour différentes compositions et pour une même puissance injectée correspondant à 20 % du PCI. Notons que cette puissance n'est pas suffisante pour vaporeformer la totalité de l'octane, ce qui conduit dans le cas présent à des rendements moins intéressants pour le vaporeformage.

D'un point de vue thermodynamique les rendements diminuent lorsque la pression augmente. Cette diminution est plus marquée en présence d'eau. En effet la réaction de vaporeformage [Eq. 29] produit plus de moles d'hydrogène que la réaction d'oxydation partielle [Eq. 28] (n moles de plus par mole d'hydrocarbures). Le vaporeformage est donc plus influencé par la pression [Fig.144]. Cependant pour un volume donné, le temps de séjour augmente avec la pression ce qui est intéressant du point de vue cinétique, en particulier pour les réactions lentes comme le vaporeformage.

Dans la gamme étudiée, le rendement thermodynamique diminue en fonction de la pression alors que le rendement de conversion cinétique augmente. Un choix judicieux de la pression peut donc permettre de réduire l'encombrement du réacteur. Ceci conduit à un compromis entre la pression et le volume.

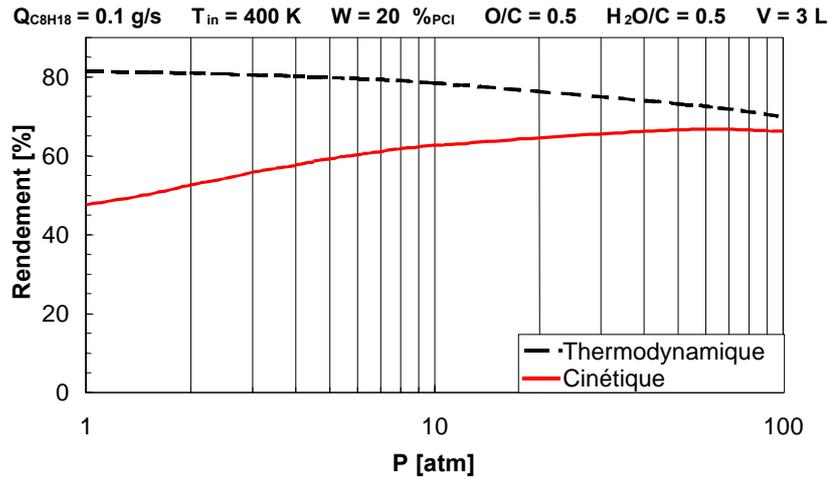


Fig.141 - Evolution du rendement de conversion thermodynamique et cinétique en fonction de la pression pour $O/C = 0.5$ et $H_2O/C = 0.5$

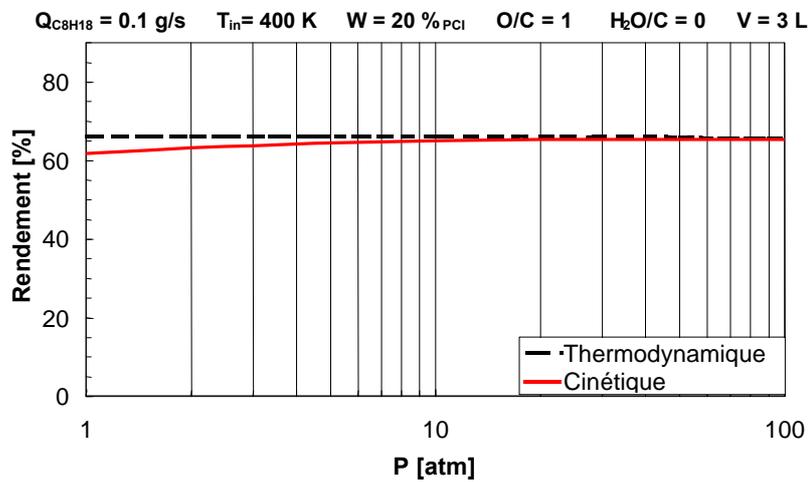


Fig.142 - Evolution du rendement de conversion thermodynamique et cinétique en fonction de la pression pour $O/C = 1$ et $H_2O/C = 0$

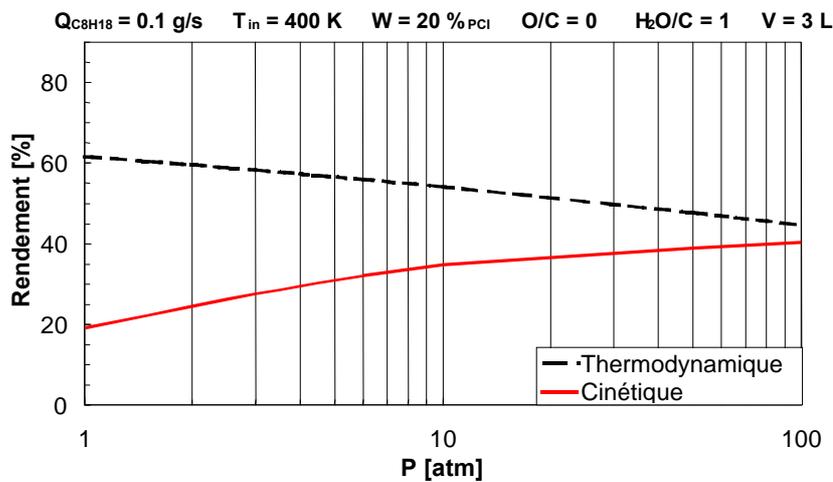


Fig.143 - Evolution du rendement de conversion thermodynamique et cinétique en fonction de la pression pour $O/C = 0$ et $H_2O/C = 1$

4.5.5 - Influence de la température d'entrée des réactifs.

La figure [Fig.144] présente l'évolution du rendement de conversion en fonction de la température d'entrée des réactifs pour différents volumes de réacteurs. On constate que le rendement de conversion est une fonction fortement croissante de la température d'entrée des réactifs.

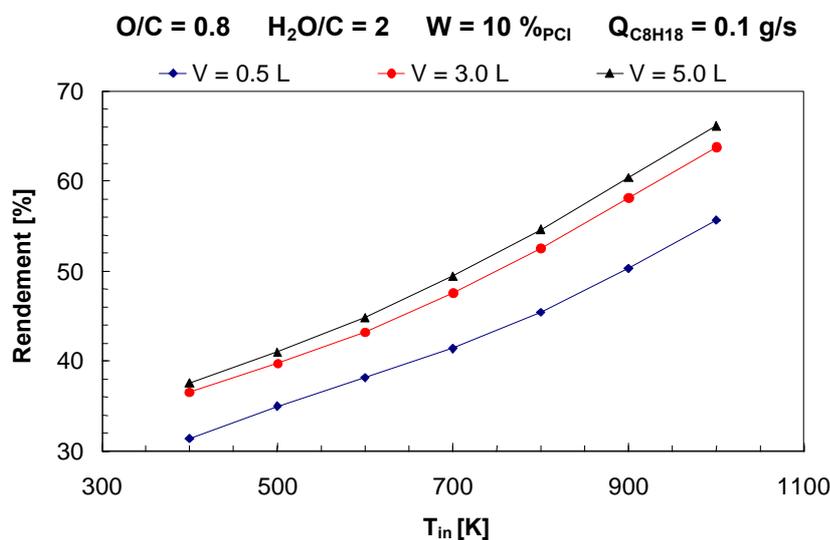


Fig.144 -Evolution du rendement de conversion en fonction de la température d'entrée T_{in} pour différents volumes de réacteur

Même s'il semble très intéressant de travailler avec des températures de réactifs élevées [Fig.144], le préchauffage des réactifs a un coût énergétique qui n'a pas été pris en compte dans les résultats présentés.

La figure [Fig.145] représente l'évolution de la température des produits en fonction de la température des réactifs. On distingue deux zones :

- Dans la zone (I), la température des produits augmente avec le volume, les réactions endothermiques sont limitées, les réactions exothermiques et la puissance injectée prédominent.
- Dans la zone (II), la température des produits diminue avec le volume. Les réactions endothermiques deviennent de plus en plus importantes avec la température.

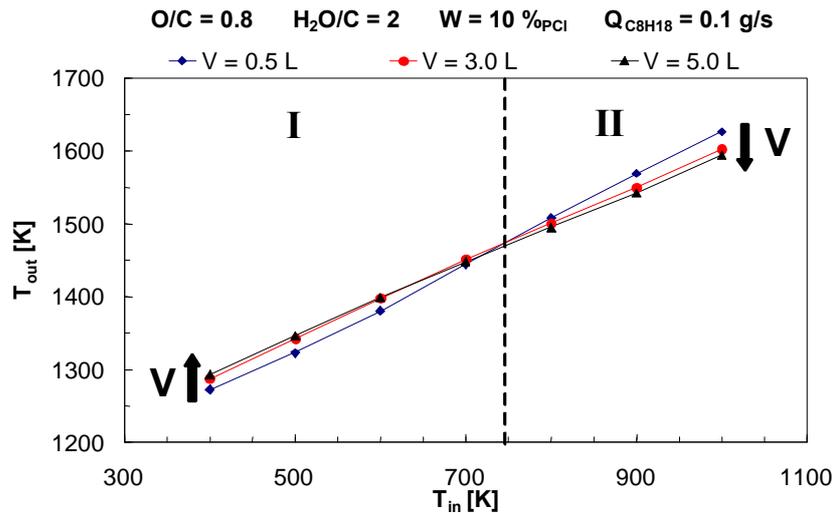


Fig.145 – Evolution des températures des produits T_{out} en fonction de la température d'entrée T_{in} pour différents volumes de réacteur

En conclusion le préchauffage des réactifs apparaît intéressant pour l'efficacité du dispositif de reformage, mais il comporte un coût énergétique et peut s'avérer problématique dans le cas de fonctionnement transitoire.

4.5.6 - Influence de la puissance injectée dans le réacteur

La température dans le réacteur résulte d'une part de l'énergie injectée W et d'autre part des réactions. La figure [Fig.146] représente l'évolution du rendement de conversion en fonction de la puissance injectée, pour différents ratios O/C .

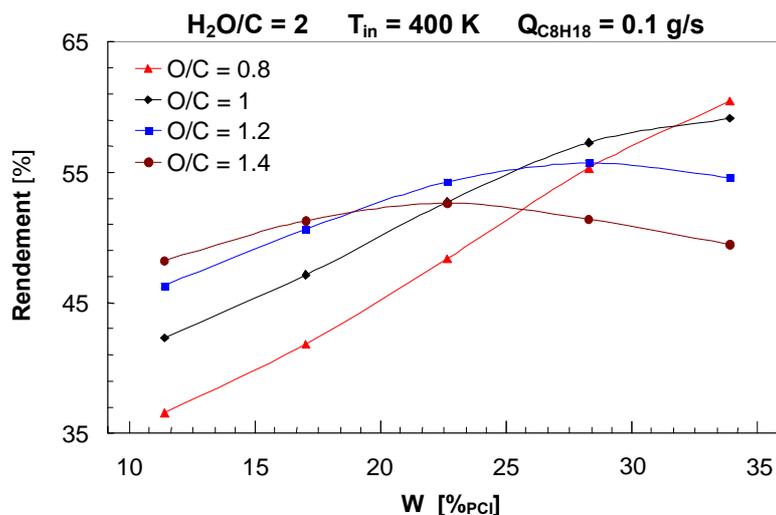


Fig.146 – Evolution du rendement de conversion en fonction de la puissance injectée W

On constate que pour un ratio O/C donné, il existe une puissance qui conduit au rendement optimal. La valeur de cette puissance optimale diminue lorsque le ratio O/C augmente. Réciproquement, à une puissance injectée W , correspond un ratio O/C optimal.

L'injection de puissance permet d'améliorer le rendement de reformage, mais cette opération a un coût énergétique qui dépend de son dispositif de production.

4.5.7 - Conclusion

Cette première approche a permis de distinguer les divers paramètres et de modéliser leur influence sur la composition des produits.

La réaction de vaporeformage qui semble la plus intéressante thermodynamiquement possède cependant une cinétique très lente. Pour augmenter la cinétique de cette réaction il faut augmenter la température et / ou le temps de séjour dans le réacteur.

La température dans le réacteur résulte d'une part de l'énergie injectée et d'autre part des réactions et donc de la composition des réactifs (ratio O/C et H_2O/C).

Le temps de séjour est principalement fonction de la pression, de la température, du débit total dans le réacteur et de son volume.

Le rendement de conversion optimal résulte d'une adéquation relativement complexe entre ces différents paramètres.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons plus particulièrement à l'évolution de la composition dans le réacteur et aux phénomènes mis en jeu.

4.6 - Approche 2 : réacteur à écoulement piston avec apport d'énergie

4.6.1 - Description

Dans la deuxième approche nous nous intéressons à :

- l'évolution temporelle de la composition dans le réacteur afin de distinguer les étapes de réaction
- l'influence de la puissance injectée sur l'évolution temporelle de la composition

Le réacteur est modélisé par un réacteur à écoulement piston avec apport d'énergie. Pour ce faire, nous avons développé un artifice qui consiste à utiliser le module SENKIN qui modélise un réacteur à écoulement piston adiabatique en introduisant de l'énergie entre chaque itération [Fig.147]. Le principe du calcul est représenté sur la figure [Fig.147]. L'énergie introduite est égale au produit du pas de temps Δt par la puissance injectée W [Eq. 47]. La température en entrée de l'itération $n+1$ et alors calculée en considérant la enthalpie du mélange $H_{(n+1)}$ [Eq. 48].

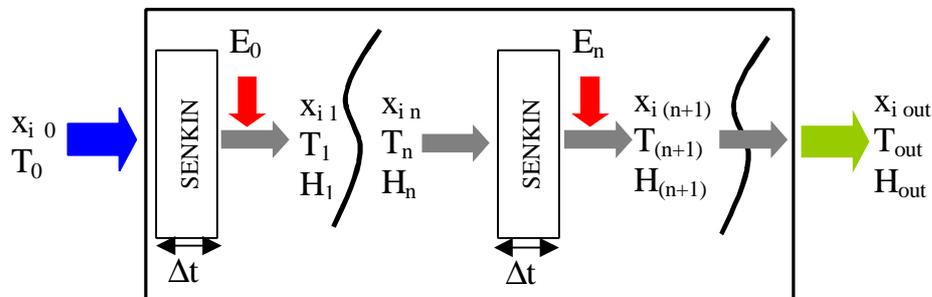


Fig.147 – Paramètres d'entrée / sortie et étapes de la 2^{ème} approche

$$E_n = W \cdot \Delta t \quad [Eq. 47]$$

$$H_{(n+1)} = H(T_{(n+1)}) = H_n + E_n \quad [Eq. 48]$$

Dans ce qui suit, les simulations ont été effectuées pour un débit d'octane de 0.1 g/s et une énergie totale E_{tot} correspondant à 1000 joules⁴². Le temps de séjour dans le réacteur est de 10 secondes et la température d'entrée des réactifs T_{in} est de 400 K.

La figure [Fig.148] représente l'évolution temporelle de la température et de la fraction molaire des principaux produits. Dans cette simulation, l'énergie (1000 J) a été apportée en fournissant une puissance de 200 W pendant 5 sec. Le reste du réacteur (volume balayé par le gaz dans l'intervalle compris entre 5 et 10 secondes) est considéré adiabatique.

La figure [Fig.149] représente l'évolution temporelle des réactifs (C_8H_{18} , O_2 , H_2O) et de certains hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3OH).

La figure [Fig.150] présente l'évolution temporelle des espèces radicalaires majoritaires : HO_2 , H , OH , CH_3 , CHO , CH_2OH .

Ces différentes figures permettent de mettre en évidence différentes étapes que nous détaillons dans ce qui suit.

⁴² somme des énergies injectées entre chaque itération

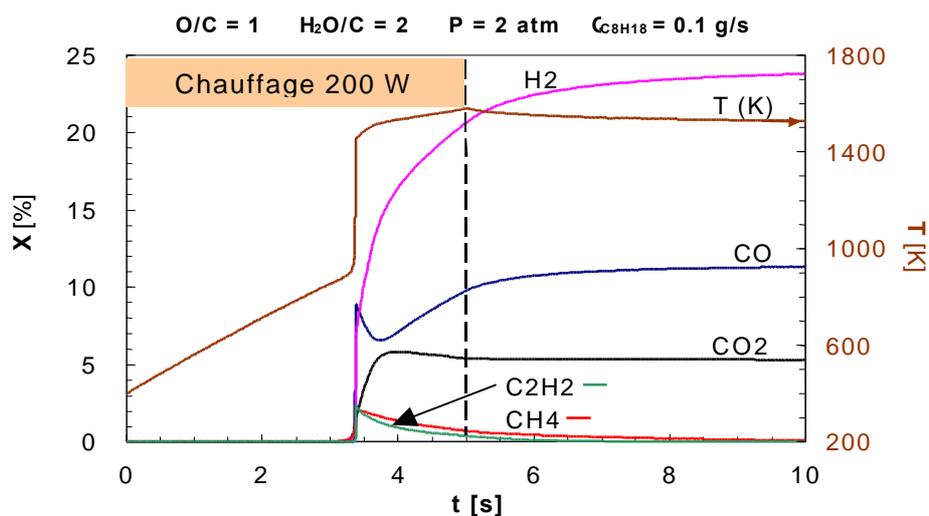


Fig.148 – Evolution temporelle de la Température et des fractions molaires des principaux produits correspondant à un chauffage de 200 W pendant 5 secondes.

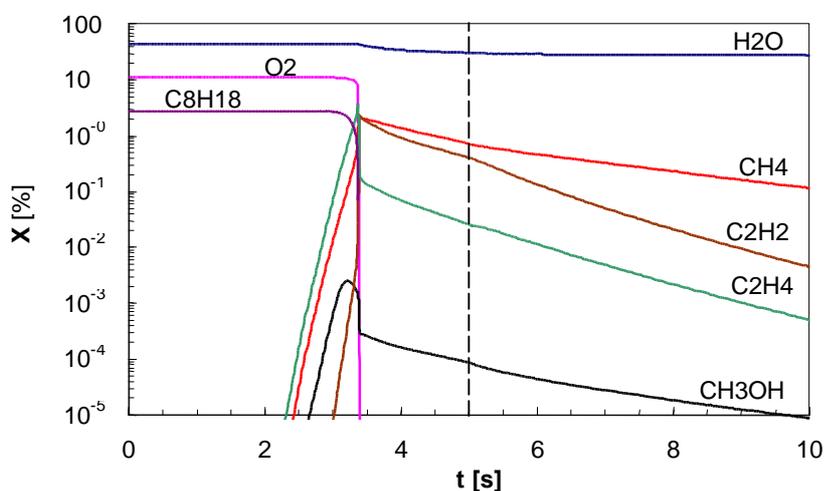


Fig.149 - Evolution temporelle des fractions molaires des réactifs et de quelques hydrocarbures légers correspondant à un chauffage de 200 W pendant 5 secondes

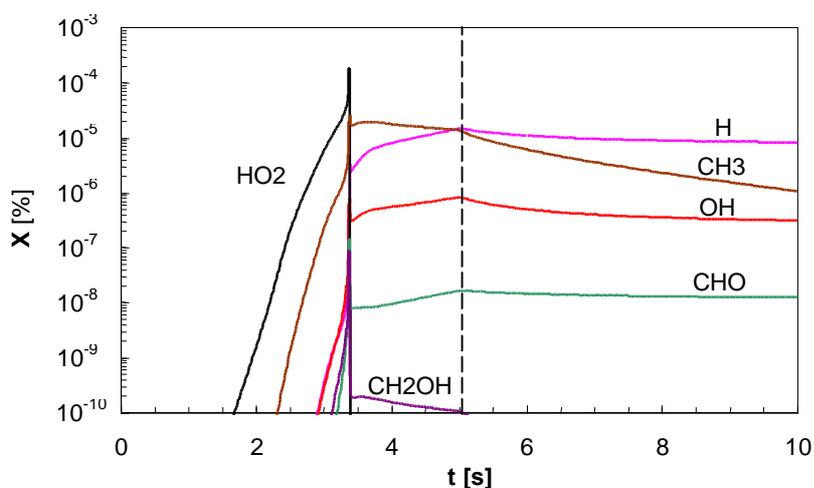


Fig.150 - Evolution temporelle des fractions molaires des principaux radicaux correspondant à un chauffage de 200 W pendant 5 secondes.

4.6.2 - Différentes étapes de réaction

- **Etape 1 (de 0 à environ 3.2 sec) : Chauffage et craquage du C_8H_{18}**

Pour des températures inférieures à 900 K, la puissance fournie au réacteur, permet le chauffage des réactifs sans engendrer de réaction significative sur un plan quantitatif. On remarque cependant que durant cette étape, les radicaux : HO_2 , OH , H , CH_3 ... sont produits, ainsi que des hydrocarbures légers : CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ... en très faible concentration. La durée de cette étape dépend de la puissance injectée.

- **Etape 2 (d'environ 3.2 à 3.4 sec) : Accélération de la production de radicaux**

A 900 K l'oxygène commence à être consommé, les hydrocarbures légers continuent à être formés, seul le méthanol est légèrement consommé. La production des radicaux s'accélère jusqu'à un seuil où le C_8H_{18} est brusquement consommé par l'oxygène (étape 3).

- **Etape 3 (à environ 3.4 sec) : Oxydation partielle**

Cette étape exothermique, siège de phénomènes de réactions en chaînes, correspond à l'oxydation partielle du C_8H_{18} (combustion en mélange riche). Elle conduit à la formation de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 et à une brusque montée de température (de 1000 K à 1485 K en 20 ms). Les hydrocarbures préalablement formés sont consommés du plus lourd au plus léger jusqu'à épuisement de l'oxygène. Dans notre cas l'oxygène est épuisé avant d'avoir oxydé le CH_4 et le C_2H_2 qui continuent à être formés durant le saut de température. Les dernières espèces à être oxydées sont l'éthylène (C_2H_4) et le méthanol. Lors de cette étape les radicaux sont en partie (H , CH_3 , OH , ...) ou totalement consommés (HO_2) [Fig.150].

- **Etape 4 (après 3.4 sec) : Vaporeformage**

Une fois l'oxygène consommé, les hydrocarbures sont vaporeformés. Il s'agit d'une étape longue du fait de la cinétique lente du vaporeformage. Les hydrocarbures les plus lourds réagissent d'abord avec l'eau. Au début de cette étape, le méthane et l'acétylène C_2H_2 continuent d'être formés. Le méthane est la dernière espèce à disparaître.

4.6.3 - Influence de la puissance de chauffage

Les différentes étapes ont des durées distinctes et ne sont pas gouvernées par les mêmes réactions. La durée de l'étape 1 est essentiellement fonction de la puissance de chauffage et de la température d'entrée des réactifs. Comme nous pouvons l'observer sur la figure [Fig.151], le temps nécessaire pour atteindre la température de 900 K passe de 3.4 sec [Fig.148] à 0.6 sec [Fig.151] lorsque la puissance varie respectivement de 200 W à 1000 W.

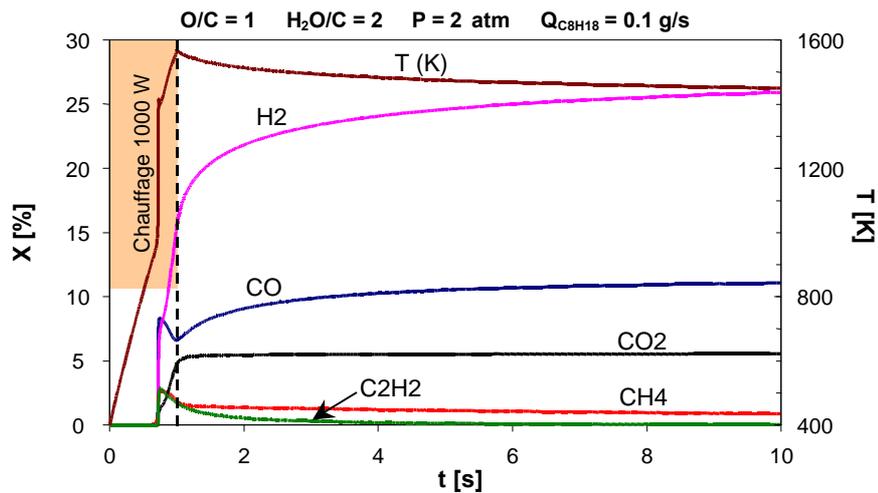


Fig.151 - Evolution temporelle des fractions molaires des réactifs et de quelques hydrocarbures légers correspondant à un chauffage de 1000 W pendant 1 seconde

Dans les première et deuxième approches, nous avons considéré que la puissance était fournie à l'ensemble des espèces. En réalité seulement une fraction des espèces traverse la région d'arc dans laquelle la puissance est apportée au système. Afin de prendre en compte cette inhomogénéité nous avons été amenés au développer une 3^{ème} approche.

4.7 - Approche 3 : Réacteur hétérogène

4.7.1 - Description

Dans cette approche nous avons considéré trois étapes correspondant aux différentes zones du réacteur comme représentées dans les figures [Fig.152] et [Fig.153] :

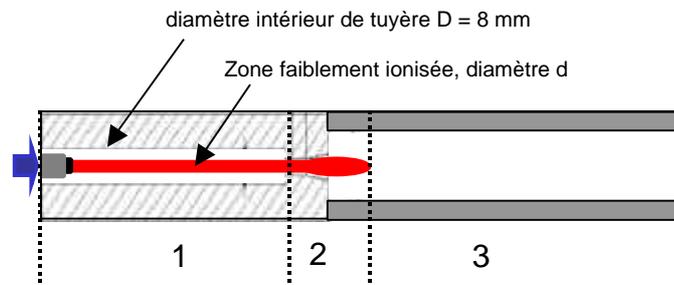


Fig.152 - Schéma du réacteur plasma et des différentes zones de réactions

La première zone (1) se compose d'une région axiale à haute température qui correspond à la région d'arc dans laquelle la puissance est fournie au système. Cette zone est gainée par une zone froide dont la température est voisine de la température d'entrée des réactifs.

La seconde zone (2) correspond à une zone de mélange des deux flux.

Dans la troisième zone (3), on considère que l'écoulement du mélange évolue adiabatiquement.

Ces différentes zones peuvent être décrites par différentes étapes représentées par le schéma réactionnel [Fig.153].

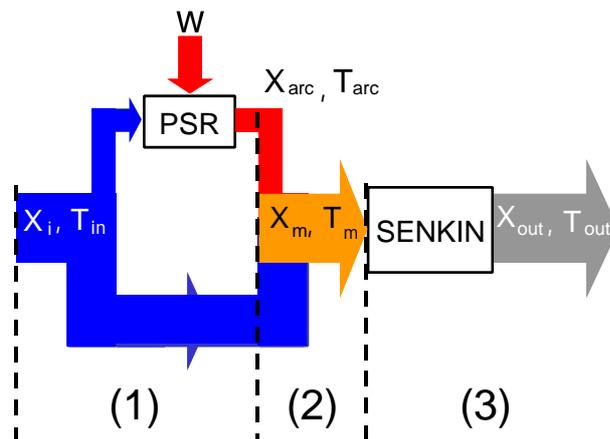


Fig.153 – Schéma réactionnel correspondant à la 3^{ème} approche : réacteur hétérogène

• **Etape (1)**

Dans l'étape (1), nous considérons que le flux gazeux est divisé en deux :

- La "fraction chaude" traverse la zone faiblement ionisée. Les espèces qui la composent sont soumises à la puissance dissipée dans l'arc. Cette zone est modélisée par un réacteur parfaitement mélangé "PSR" soumis à la puissance "W" fournie par l'arc, ce qui nous permet d'évaluer la composition des espèces en sortie [Fig.153].
- Dans la "fraction froide", on considère que les espèces évoluent adiabatiquement sans subir de réaction.

La répartition a été effectuée en considérant que l'arc a un diamètre donné : d et que les fractions froide et chaude sont proportionnelles au rapport des sections

$$Q_{chaud} = a \cdot Q_{total} \quad [Eq. 49]$$

avec

$$a = \frac{S_{chaude}}{S_{totale}} = \left[\frac{d}{D}\right]^2 \quad [Eq. 50]$$

Avec Q_i le débit massique de la partie i et S_i la section de la partie i .

Dans la plupart des simulations nous avons considéré que la zone d'arc possédait un diamètre de 2 mm et une longueur de 150 mm⁴³. Dans ces conditions les températures obtenues en sortie du modèle PSR se situent dans la gamme 2000 K et 7000 K ce qui correspond au domaine estimé pour les arcs non thermiques par Benilov [117].

Par ailleurs nous avons également effectué des simulations hydrodynamiques à partir d'un modèle "source" développé dans l'environnement du logiciel FLUENT. Ce modèle considère que la puissance est uniformément injectée dans un cylindre central de 0.5 mm de diamètre et de 150 mm de longueur. Ces simulations ont permis de confirmer que la zone de température considérée (2000 K à 7000 K) correspond bien à un diamètre voisin de 2 mm [Fig.154].

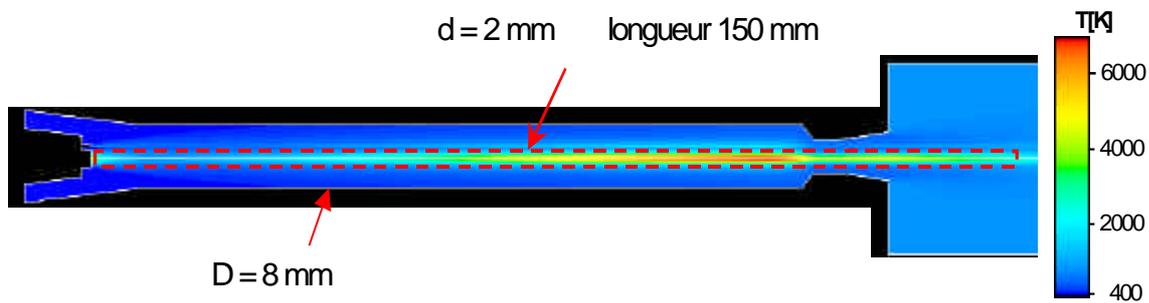


Fig.154 - Températures dans le réacteur pour un débit d'azote de 0.7 g/s

⁴³ Ce qui correspond à $a = 0.0625$ et un volume de 0.47 cm³.

- **Etape (2)**

Dans une seconde étape (2), nous considérons que les deux écoulements se mélangent “parfaitement” en sortie de torche.

La composition est calculée à partir des fractions massiques des espèces et de la conservation de la masse [Eq. 51].

$$Y_m = \mathbf{a} \cdot Y_{chaud} + (1-\mathbf{a}) \cdot Y_{froid} \quad [Eq. 51]$$

La température du mélange est calculée à partir des fractions massiques et du bilan d'énergie [Eq. 51].

$$H_m = \mathbf{a} \cdot H_{chaud} + (1-\mathbf{a}) \cdot H_{froid} = H(T_m) \quad [Eq. 52]$$

Y_m, H_m	fraction massique, enthalpie massique du mélange
Y_{froide}, H_{froide}	fraction massique, enthalpie massique de la partie froide
Y_{chaude}, H_{chaude}	fraction massique, enthalpie massique de la partie chaude

- **Etape (3)**

Dans la dernière étape (3), nous considérons l'évolution de la composition du mélange dans un réacteur adiabatique à écoulement piston (SENKIN) tel que décrit précédemment.

4.7.2 - Résultats

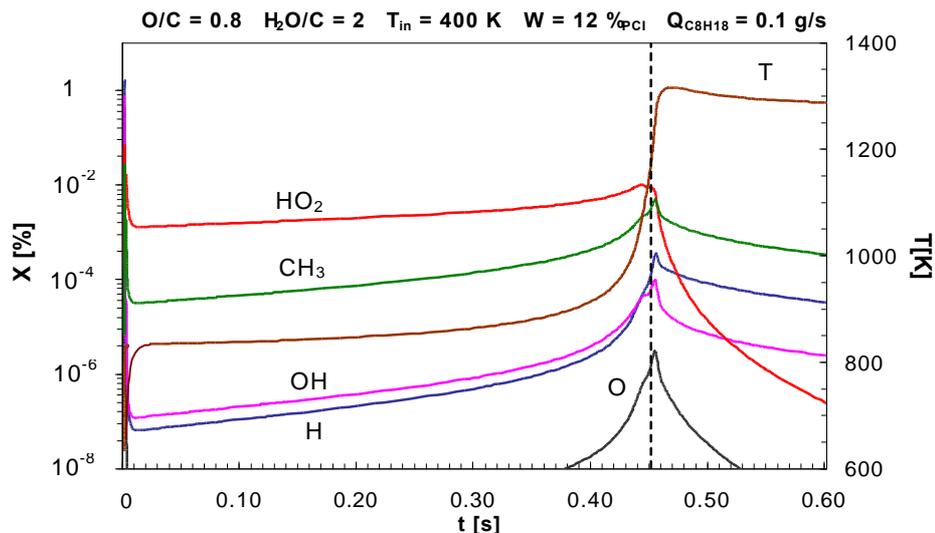


Fig.155 - Evolution temporelle des fractions molaires des principaux radicaux et de la température au cours de l'étape (3)

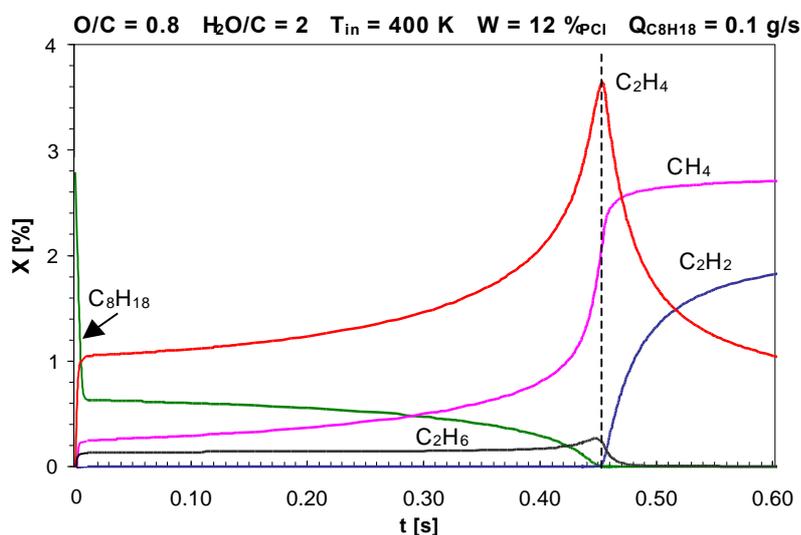


Fig.156 - Evolution temporelle des fractions molaires des principaux hydrocarbures au cours de l'étape (3)

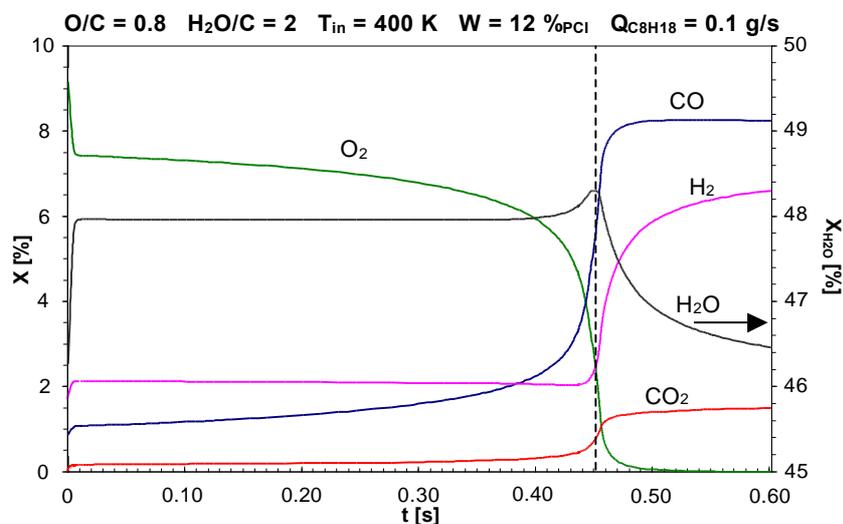


Fig.157 - Evolution temporelle des fractions molaires des principaux produits, de l'oxygène et de l'eau au cours de l'étape (3)

Les calculs présentés correspondent aux conditions suivantes : $O/C = 0.8$, $H_2O/C = 2$, $T_{in} = 400$ K, $W = 12$ %_{PCI}, $Q_{C_8H_{18}} = 0.1$ g/s. Les figures [Fig.155], [Fig.156] et [Fig.157] représentent l'évolution de la composition lors de la 3^{ème} étape du modèle de réacteur hétérogène.

On constate sur la figure [Fig.155] que l'évolution temporelle de la température présente deux sauts significatifs :

- Le premier saut apparaît pendant les tout premiers instants (de l'ordre du centième de seconde), la température passe de 650 K à 850 K. Ce comportement s'explique par la consommation des espèces radicalaires (H, OH, CH₃ et HO₂) avec l'oxygène et l'iso-octane. Ces radicaux ont été produits en quantité significative dans la "partie chaude". Même après mélange, leur concentration demeure suffisante (de l'ordre de 1 %), pour déclencher à 650 K l'oxydation exothermique d'une partie de l'iso-octane, alors que la température de déclenchement observée précédemment était de 900 K. Au cours de cette étape, l'oxygène et l'iso-octane sont partiellement consommés : l'oxygène et l'iso-octane diminuent respectivement de 9 à 7.5 % et de 2.8 à 0.6 %

Entre ces deux sauts l'iso-octane est consommé par l'oxygène en produisant des radicaux [Fig.155]. Il faut atteindre la température de 900 K et une concentration suffisante de radicaux pour déclencher le deuxième saut de température.

- Le deuxième saut apparaît à environ 0.36 s, la température passe de 900 K à 1300 K en 40 ms.

On constate que lors du deuxième saut les quantités de radicaux sont moins importantes que lors du premier saut de température. Les espèces radicalaires ne sont pas consommées simultanément et dans les mêmes proportions, HO₂ et O réagissent en premier suivis d'OH, de CH₃ et de H. Ces espèces interviennent à des instants distincts. Elles sont renouvelées lors des réactions en chaîne jusqu'à épuisement complet de l'oxygène.

On remarque par ailleurs que lors du second saut de température les maximums d'éthylène (C₂H₄) d'éthane (C₂H₆) d'eau et des radicaux ont lieu simultanément. Cet instant, situé à environ 0.45 s, correspond aux points d'inflexion des courbes d'oxygène, de monoxyde de carbone et de la température. Après cet instant, on constate la formation d'acétylène et d'hydrogène. Tous ces phénomènes mettent en évidence la grande complexité des mécanismes de réactions en chaîne.

Pour des temps supérieurs on constate une évolution similaire à celle décrite précédemment dans l'approche 2 [Fig.156].

4.7.3 - Conclusion :

Le plasma permet de générer en continu des espèces radicalaires à l'origine du déclenchement des réactions de reformage. Ces résultats préliminaires mettent en évidence le rôle "thermique" du plasma. La compréhension des mécanismes mis en jeu reste cependant très complexe et nécessitera encore de nombreux efforts de recherche pour pouvoir interpréter et exploiter pleinement le rôle catalytique du plasma.

5 - Plasma et Flamme

Dans cette partie, il nous est apparu intéressant d'effectuer une analogie entre les phénomènes caractéristiques des flammes et ceux du plasma.

Dans une flamme, la majorité des réactions a lieu dans un volume caractérisé par une grande surface et une épaisseur très faible : le front de flamme.

Le front de flamme apparaît comme une séparation entre les réactifs et les produits. Il est le siège de nombreuses réactions. Certaines espèces y sont consommées et reproduites lors des processus de réactions en chaîne. Ces espèces, les radicaux, n'apparaissent pas dans les bilans de réaction mais elles ont un rôle primordial dans la cinétique des réactions.

Le front de flamme est un phénomène complexe qui résulte d'un équilibre entre la chimie des réactions en chaîne et l'hydrodynamique. Par exemple, dans le cas des flammes de pré mélange, le front de flamme est stabilisé lorsque la vitesse du front de flamme est égale à la vitesse de l'écoulement du gaz [Fig.158]. La vitesse du front de flamme dépend de la composition du mélange. Au niveau du front de flamme, les espèces radicalaires sont consommées lors du déclenchement de l'oxydation des hydrocarbures et reproduites au cours des réactions qui succèdent. Les espèces radicalaires reproduites migrent dans le front de flamme par diffusion vers les réactifs pour être à nouveau consommées et reproduire le phénomène.

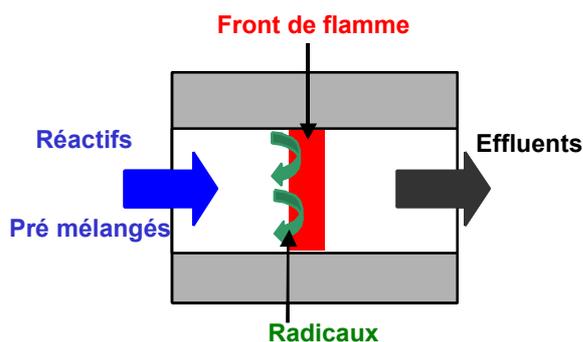


Fig.158 - Schéma d'une flamme de pré mélange

Pour des mélanges trop pauvres ou trop riches les espèces radicalaires ne sont pas suffisamment reproduites et la flamme n'est pas entretenue. Le domaine d'existence d'une flamme est appelé "zone d'inflammabilité". A pression atmosphérique ce domaine est caractérisé par deux valeurs de richesse qui correspondent aux limites d'inflammabilité du carburant considéré. Ce domaine caractérise les conditions dans lesquelles la flamme s'auto entretient. Le plasma, producteur d'espèces radicalaires, permet un apport d'espèces radicalaires aux réactifs et déclenche les réactions (comme l'étincelle dans le cas d'une flamme de briquet).

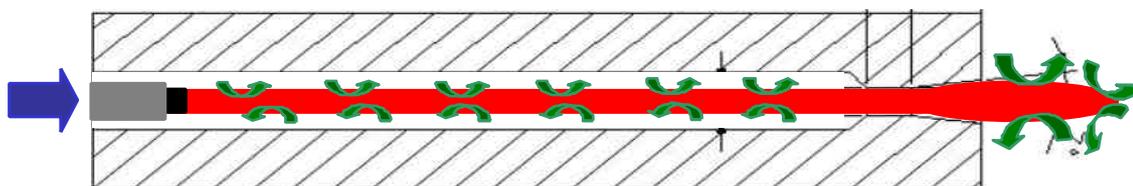


Fig.159 - Production et échange d'espèces radicalaires au niveau du plasma

Il peut également permettre de forcer le phénomène de flamme pour des compositions pour lesquelles la flamme ne pourrait pas subsister naturellement. Le front de flamme est recréé en continu à proximité du plasma. Dans le cas de mélanges pauvres cela correspond au domaine de la combustion assistée par plasma. Dans le cas de mélanges riches c'est le domaine du reformage assisté par plasma. Le plasma permet d'élargir le domaine d'inflammabilité du carburant.

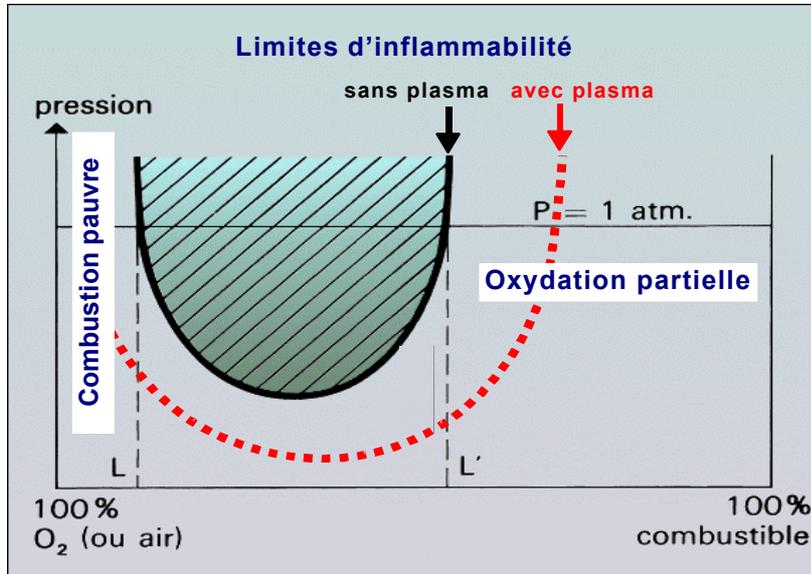


Fig.160 - Limite d'inflammabilité fonction du mélange air combustible et de la pression

6 - Conclusion

D'un point de vue thermodynamique, la présence d'eau dans les réactifs permet d'atteindre des rendements de conversion plus importants. Le rendement optimal général est obtenu dans le cas du vaporeformage pur.

La réaction de vaporeformage possède cependant une cinétique très lente. La première approche nous a montré que d'un point de vue cinétique le rendement de conversion optimal résulte d'une adéquation relativement complexe entre les différents paramètres de réaction.

L'étude de l'évolution temporelle de la composition effectuée dans la deuxième approche a confirmé le rôle primordial des espèces radicalaires dans la cinétique des réactions de reformage. La troisième approche a mis en évidence le rôle du plasma : celui-ci permet de générer en continu des espèces radicalaires à l'origine du déclenchement des réactions de reformage.

Dans la dernière partie de ce chapitre, il nous est apparu intéressant d'effectuer une analogie entre les phénomènes caractéristiques des flammes et ceux du plasma. D'un point de vue technologique, la problématique principale est alors de superposer les phénomènes de flamme et le plasma. Cela implique de confiner et stabiliser le plasma et de stabiliser la flamme.

Dans le chapitre suivant, nous présentons le banc de reformage assisté par plasma développé dans le cadre de cette thèse. Les résultats expérimentaux seront directement comparés aux résultats de la modélisation cinétique obtenue à partir du modèle de réacteur hétérogène.

Chapitre IV

Etude expérimentale du reformage assisté par plasma hors équilibre

- 1 - Banc d'essai
- 2 - Résultats expérimentaux
- 3 - Etude comparative des résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre
- 4 - Evaluation du système reformeur / pile à combustible
- 5 - Perspectives et évolution du système plasma

Table des matières du chapitre IV

1 - BANC D'ESSAI	
1.1 - DESCRIPTION	167
1.2 - SPECIFICATIONS	169
1.3 - LE REACTEUR PLASMA	170
1.4 - SYSTEME D'ALIMENTATION	171
1.4.1 - Alimentation électrique	171
1.4.2 - Système d'alimentation de gaz.....	171
1.5 - SYSTEME D'ANALYSE DES GAZ	172
1.5.1 - Baie d'analyse NDIR-TCD	172
1.5.2 - Chromatographie en phase gazeuse	173
1.5.3 - Comparaison des mesures NDIR-TCD et CPG	173
1.5.4 - Evaluation des rendements et des taux de conversion	173
1.6 – SYSTEME DE DIAGNOSTIC	175
1.7 - SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNEES.....	176
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	
2.1 - PREMIERE SERIE D'ESSAIS : PROTOTYPE 4	177
2.1.1 - influence du ratio O/C.....	181
2.1.2 - Influence de H ₂ O/C	182
2.2 - DEUXIEME SERIE D'ESSAIS : TUYERE DE SECONDE GENERATION	185
2.2.1 - Influence de H ₂ O/C :	188
2.2.2 - Influence de O/C	189
3 - ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE REFORMAGE ASSISTE PAR PLASMA HORS EQUILIBRE	193
4 - EVALUATION DU SYSTEME REFORMEUR PLUS PILE A COMBUSTIBLE	
4.1 - INTRODUCTION	197
4.2 - INTEGRATION D'UN REFORMEUR PLASMA.....	197
4.2.1 - Rendement du système de reformage “ η_{Ref} ”	197
4.2.2 - Rendement de l'étage pile à combustible “ η_{PAC} ”	198
4.2.3 - Rendement global du système reformeur pile à combustible	198
5 - PERSPECTIVES ET EVOLUTION DU SYSTEME PLASMA	
5.1 - ARCHITECTURE ACTUELLE	201
5.2 - EVOLUTION DE L'ARCHITECTURE DE LA TORCHE.....	201
5.3 - EVOLUTION DU SYSTEME POST DECHARGE	202
5.3.1 - Couplage plasma-catalyseur	202
5.3.2 - Injection étagée de l'eau	202
5.4 - AUGMENTATION DE L'ECHELLE	202
5.4.1 - Dispositif “multi-torches”	202
5.4.2 - Dispositif à “torche pilote”	203
6 - CONCLUSION	205

1 - Banc d'essai

1.1 - Description

Le schéma du banc d'essai est détaillé sur la figure [Fig.161]. Une photographie du dispositif expérimental est présentée en figure [Fig.162]. Ce dispositif est composé d'éléments suivants :

- Le "réacteur plasma" en est l'élément principal. Il est le siège des réactions de reformage.
- Le "système d'alimentation de gaz" fournit le réacteur en air, eau et essence. Il assure le contrôle de la température et du débit de chacun des réactifs.
- La "source électrique" permet l'alimentation de la décharge.
- Une vanne située en sortie du dispositif permet de contrôler la pression dans le réacteur.
- Le "système d'extraction" conditionne et évacue les produits de réaction vers l'extérieur.
- Une partie du reformat est refroidie à travers un cryostat et filtrée avant d'être envoyée vers le "système d'analyse".
- Le "système d'analyse" permet d'évaluer la composition chimique du reformat.
- L'ensemble du dispositif est équipé d'un "système de diagnostic" qui permet de suivre l'évolution des principaux paramètres : températures, débits, pression, paramètres électriques, ...
- Le "système d'acquisition" permet l'enregistrement continu des différentes mesures et leur stockage sous forme numérique.
- L'ensemble du dispositif est complété par des systèmes de sécurité et de supervision.

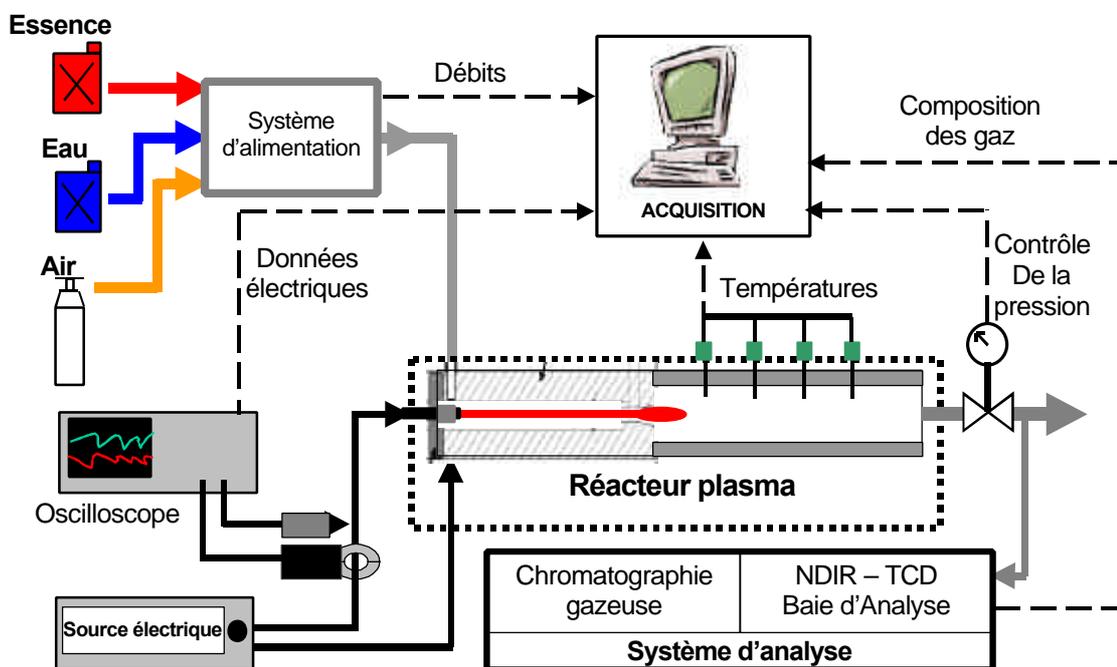


Fig.161 - Schéma de principe du banc d'alimentation

L'ensemble du dispositif a été conçu pour permettre une grande flexibilité opérationnelle. La plupart des éléments peuvent être utilisés indépendamment les uns des autres. Le dimensionnement de ce banc d'essai a été réalisé à partir de spécifications établies par le partenaire industriel.

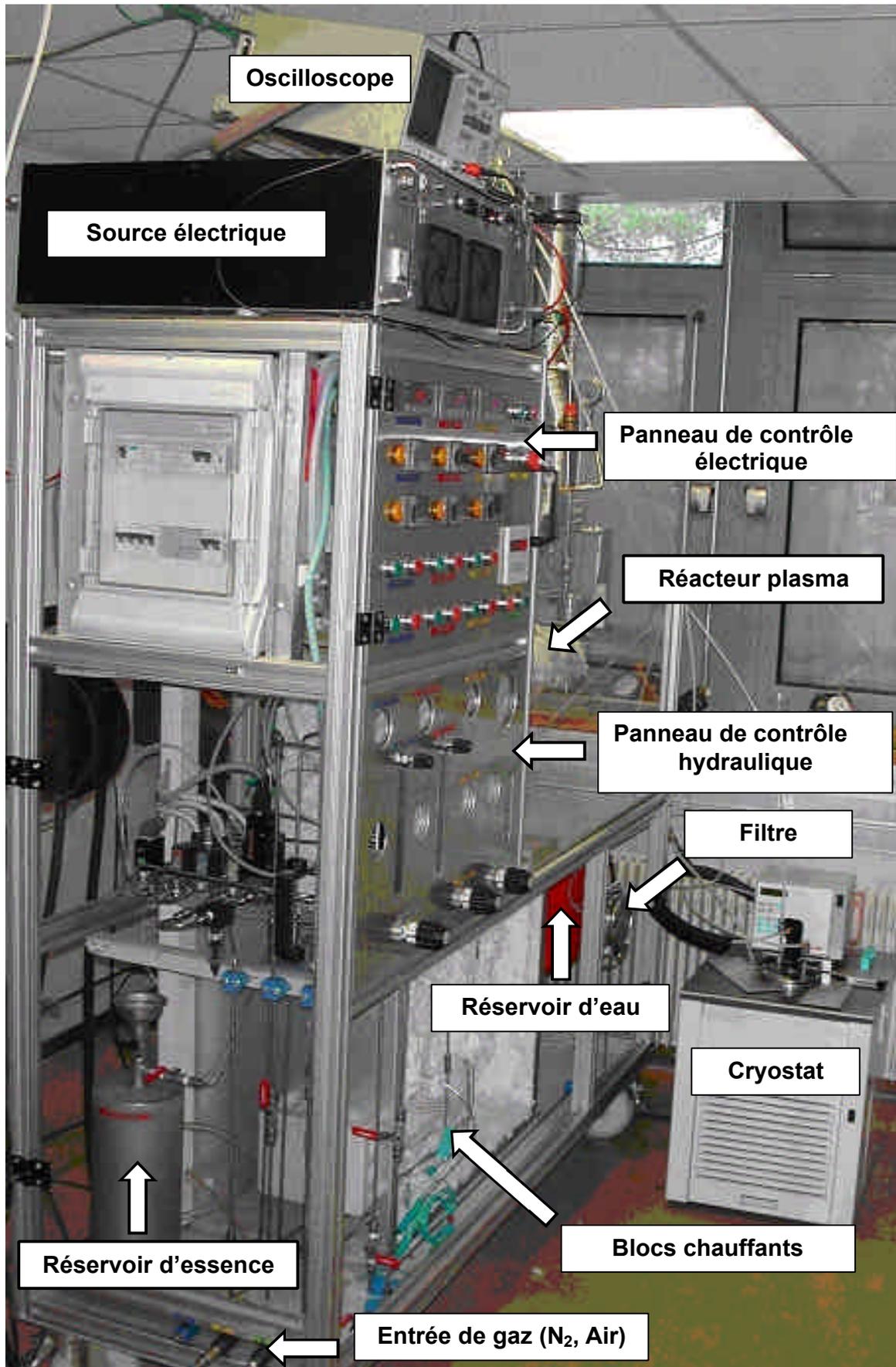


Fig.162 - Photographie du banc d'essai

1.2 - Spécifications

Le dimensionnement du dispositif expérimental a été établi à partir de spécifications fournies par le partenaire industriel. Ces spécifications résultent d'une analyse du système pile à combustible global et des objectifs attendus à long terme, après optimisation de chacun des composants en terme de rendement.

Ce dimensionnement a conduit à envisager un débit de carburant maximal de 0.31 g/s équivalent à une puissance calorifique d'environ 13 kW, ce qui correspond à une échelle d'environ un cinquième par rapport à un véhicule standard⁴⁴.

	Spécifications	Remarques
Nature du carburant	Essence ⁴⁵ C ₇ H ₁₃	modélisé par de l'iso-octane ⁴⁶
Débit de carburant	0,31 g/s	
Puissance thermique / de l'essence injectée	13,1 kW	Relatif au PCI
Température du carburant en entrée de reformeur	120 °C	Dans le système global, le préchauffage des réactifs pourra être réalisé "gratuitement" à partir de la chaleur récupérée dans le système ⁴⁷
Température d'entrée d'eau	120 °C	
Température d'entrée d'air	150 °C	Cette température correspond à la température de compression adiabatique de l'air de 1 à 3.5 bars. Il pourra également être chauffé "gratuitement" à partir de la chaleur récupérée dans le système ⁴⁷
Pression du reformeur	1-4 bars	Dans le système global l'objectif est d'alimenter la pile sous pression, pour des raisons d'efficacité et de compacité du système.
	Objectifs à long terme	Remarques
Rendement du système global	38 %	Valeur nécessaire pour concurrencer les moteurs à combustion interne
Rendement de la pile	44 %	
Rendement du reformeur	86 %	Valeur voisine du rendement théorique maximum (thermodynamique)

Table. 8 – Spécifications du dispositif expérimental et objectifs à long terme du système global

⁴⁴ véhicule de 80 chevaux

⁴⁵ PCI_{essence} = 42,8 kJ/g à 25 °C

⁴⁶ PCI_{iso-octane} = 44 kJ/g à 25 °C

⁴⁷ jusqu'à environ 450 °C

1.3 - Le réacteur plasma

Le réacteur est constitué de la torche plasma et d'une zone de post décharge. L'ensemble est présenté dans le figure [Fig.163].

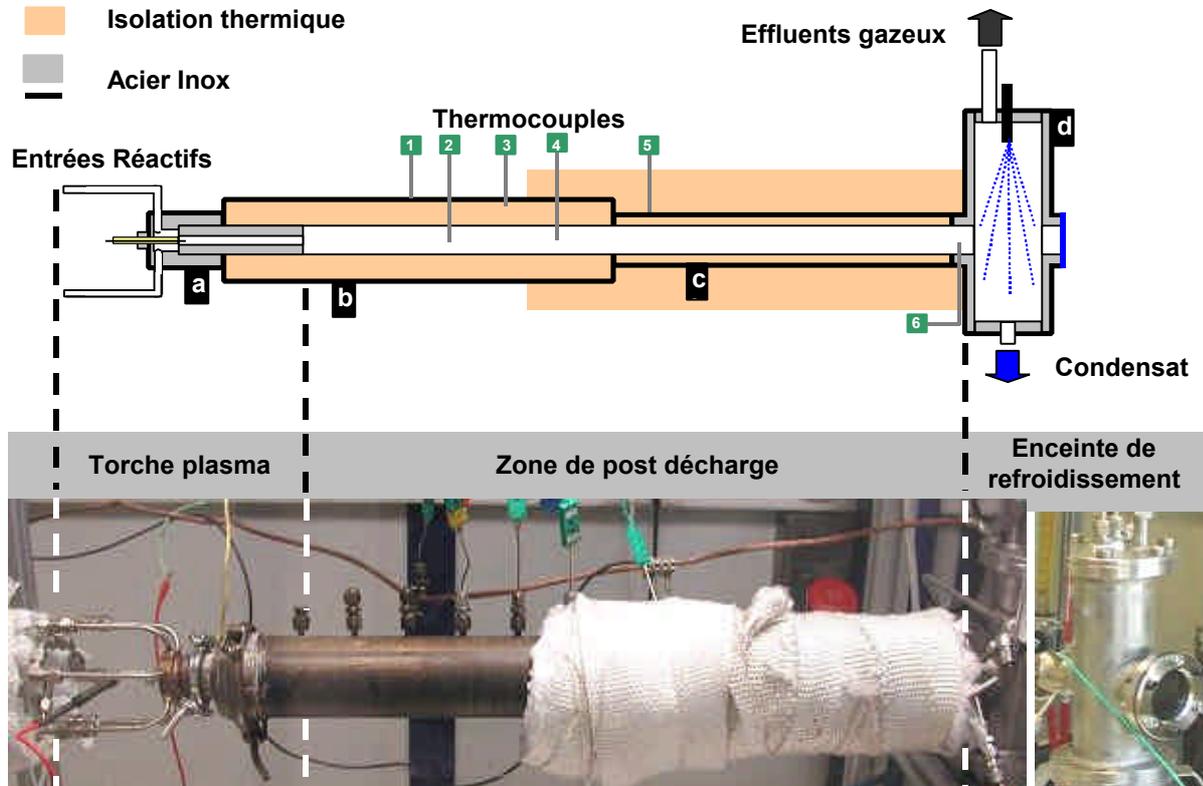


Fig.163 – Schéma de principe et photographie du réacteur plasma et de l'enceinte de refroidissement

La torche plasma (a) présentée précédemment dans le chapitre II, est alimentée en air, eau et essence. Chacun des réactifs est injecté par deux entrées tangentielles, diamétralement opposées, ce qui permet d'assurer un écoulement vortex quels que soient les débits. Les essais ont été effectués en utilisant différentes géométries d'électrode cylindrique de torche. La torche est introduite axialement dans le réacteur de post décharge.

Le réacteur de post décharge est constitué de deux enceintes en acier inoxydable de 2 mm d'épaisseur. L'enceinte principale (b) de 76 mm de diamètre extérieur et de 430 mm de longueur, est isolée thermiquement par une couche en matériau céramique réfractaire de 23 mm d'épaisseur située à l'intérieur. Cette enceinte est prolongée par une enceinte secondaire (c) de 40 mm de diamètre extérieur et de 250 mm de longueur isolée thermiquement par une couche en matériau céramique réfractaire de 5 mm d'épaisseur située à l'intérieur et par une laine réfractaire située à l'extérieur. Le volume total du réacteur est d'environ 350 cm³.

Six thermocouples de type "K" permettent de mesurer la répartition axiale des températures le long du réacteur [Fig.163]. Trois thermocouples (2, 4 et 6) situés sur l'axe du réacteur permettent de mesurer la température de l'écoulement gazeux. Deux thermocouples (1 et 6) permettent de mesurer les

températures de la paroi extérieure des enceintes (b) et (c). Un dernier thermocouple (3) permet de mesurer la température de la paroi de l'enceinte principale au niveau de l'interface avec l'isolant.

En sortie de réacteur l'écoulement gazeux est envoyé dans une enceinte de refroidissement composée d'un dispositif à douche liquide (eau).

1.4 - Système d'alimentation

1.4.1 - Alimentation électrique

L'alimentation électrique utilisée a été décrite dans le chapitre II paragraphe 2.5. Nous rappelons ci-après ses principales caractéristiques : Il s'agit d'une alimentation haute tension de type convertisseur à double résonance série (LLC-SCR) qui permet de réguler le courant moyen pour des valeurs de consigne allant de 0 à 660 mA. La tension maximale en sortie est réglable entre 0 et 15 kV. La puissance maximale est d'environ 10 kW. La haute tension (polarité positive) est reliée à l'électrode centrale de la torche plasma. La tuyère de la torche est reliée à la masse.

1.4.2 - Système d'alimentation de gaz

Le banc d'essai permet l'alimentation du réacteur en eau, air et essence. Deux débitmètres à flotteur (Brooks Sho-rate GT 1355) permettent de contrôler les débits liquides d'eau et d'essence entre 0- 0.31 g/s et 0-0.4 g/s respectivement. Le débit d'air est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks 5851S) entre 0 et 6 Nm³/h. Les réactifs sont préchauffés séparément par des blocs chauffants d'une puissance de 3.2 kW chacun, avant d'être introduits en phase gazeuse dans le réacteur plasma.

1.5 - Système d'Analyse des gaz

La composition des effluents gazeux est effectuée à partir de deux systèmes d'analyse : NDIR-TCD⁴⁸ et CPG⁴⁹.

1.5.1 - Baie d'analyse NDIR-TCD

La baie d'analyse ROSEMOUNT NGA 2000 permet l'évaluation en continu des fractions volumiques de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène dans les gammes indiquées ci-dessous :

Eléments	plage d'analyse [% volumique]
CO	0-30
CO ₂	0-20
CH ₄	0-10
H ₂	0-50

Table. 9 - plage de mesure de la baie d'analyse NDIR-TCD

Ce dispositif se compose d'un système de conditionnement des gaz, d'un analyseur et d'un système d'acquisition. Le système de conditionnement situé en amont de l'analyseur permet la filtration et le refroidissement des éléments condensables.

L'analyseur comporte trois voies d'analyse :

Les première et deuxième voies mesurent respectivement les fractions volumiques de monoxyde de carbone et de dioxyde carbone ainsi que la fraction volumique de méthane par NDIR.

La troisième voie effectue une mesure de la conductivité thermique du gaz par TCD. La fraction volumique d'hydrogène est évaluée à partir des 3 voies d'analyse.

Avant chaque expérience, le dispositif d'analyse est calibré : en effectuant la mise à zéro préalable de chacune des voies sous azote, puis en calibrant chaque voie à l'aide de gaz étalons appropriés⁵⁰ [Table. 10].

Eléments	Composition des gaz étalons [% volumique]
CO	CO 24 %, N ₂ 76 %
CO ₂	CO ₂ 16 %, N ₂ 84 %
CH ₄	CH ₄ 8 %, N ₂ 92 %
H ₂	H ₂ 45 % de H ₂ , N ₂ 55 %

Table. 10 – Composition des gaz étalons

⁴⁸ NDIR : Non Dispersive Infra Red, TCD : Thermal Conductivity Detector

⁴⁹ CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

⁵⁰ La composition des gaz étalons correspond à environ 80 % de la pleine échelle du composé

1.5.2 - Chromatographie en phase gazeuse

Des analyses complémentaires ont également été effectuées par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe de type "HP5890 series II" est constitué de deux colonnes "porapak Q 80 / 100 6 ft", d'un tamis moléculaire "5 A 6 ft" et d'un détecteur TCD. Le gaz vecteur utilisé est l'argon. Comme précédemment, le système est calibré avant chaque expérience à partir de gaz étalons.

1.5.3 - Comparaison des mesures NDIR-TCD et CPG

La figure [Fig.164] présente la comparaison des mesures obtenues par NDIR-TCD avec celles obtenues par CPG pour le méthane, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. On constate une très bonne corrélation entre les valeurs obtenues par ces deux systèmes d'analyse.

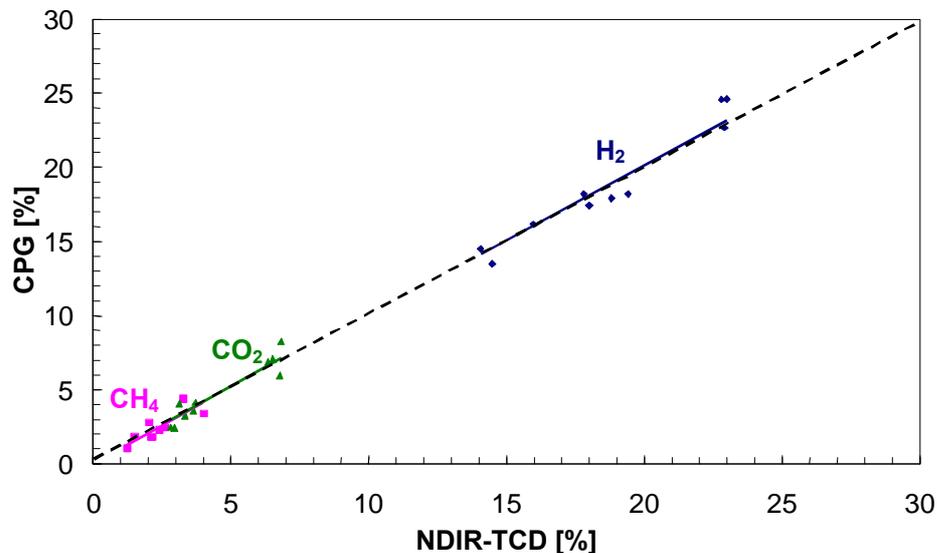


Fig.164 - Comparaison entre les analyses NDIR-TCD et CPG obtenues à partir de reformats expérimentaux

1.5.4 - Evaluation des rendements et des taux de conversion

Le système NDIR-TCD ne permet pas d'évaluer directement la fraction volumique d'azote. La fraction volumique d'azote est estimée en considérant que :

- l'Azote N₂ de l'air n'intervient pas dans les réactions (NO_x, NH_x et CN sont négligés)
- les espèces gazeuses autres que CH₄, H₂, CO, CO₂ et N₂ sont négligées (en particulier les C₂).

A partir de ces hypothèses, la fraction volumique d'azote est déterminée par :

$$X_{N_2} = 1 - (X_{H_2} + X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4}) \quad [Eq. 53]$$

Et le débit total de gaz en sortie de réacteur est évalué à partir du débit d'air en entrée " Q_{air} " et de la fraction volumique d'azote " X_{N_2} " :

$$Q_{tot} = \frac{0.79 \cdot Q_{air}}{X_{N_2}} = \frac{Q_{N_2}}{X_{N_2}} \quad [Eq. 54]$$

avec “ Q_{N_2} ” le débit molaire d’azote, “ Q_{tot} ” le débit molaire total de gaz en sortie de réacteur

Les débits molaires des effluents (CH_4 , CO , CO_2 , H_2) sont déterminés par :

$$Q_i = Q_{tot} \cdot X_i \quad [Eq. 55]$$

Avec : “ Q_i ” débit molaire de l’espèce i et “ X_i ” la fraction volumique de l’espèce i

La figure [Fig.165] présente la comparaison des valeurs de fractions volumiques d’azote calculées à partir des mesures NDIR-TCD [Eq. 53] à celles mesurées par CPG. On constate que les mesures obtenues par CPG sont inférieures à celles évaluées à partir des mesures NDIR-TCD. Cet écart s’explique vraisemblablement par la non prise en compte des hydrocarbures C_2 dans les mesures NDIR-TCD.

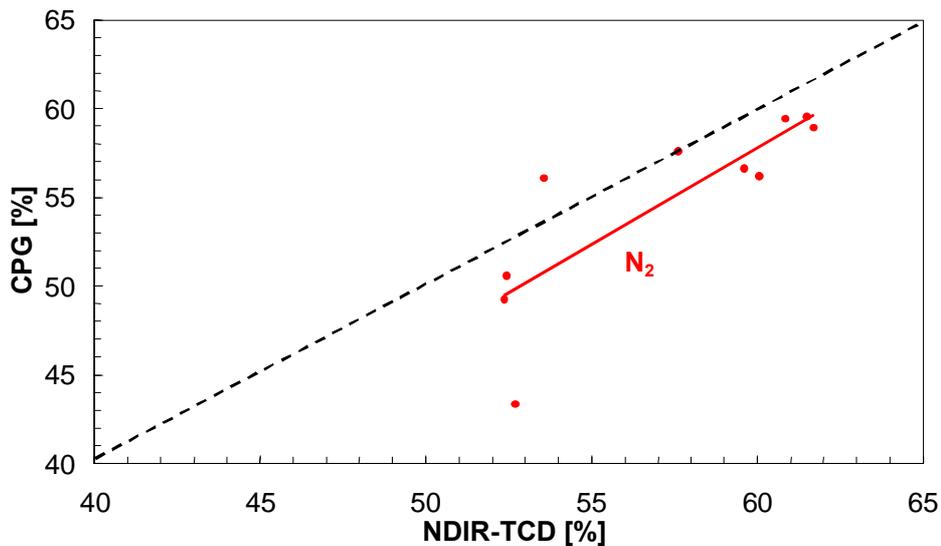


Fig.165 – Comparaison de la fraction volumique d’azote obtenue à partir des analyses NDIR-TCD et CPG

La figure [Fig.166] présente le résultat d’une analyse d’effluents effectuée par CPG. Cette analyse confirme la présence d’hydrocarbures C_2 , notamment éthylène et acétylène.

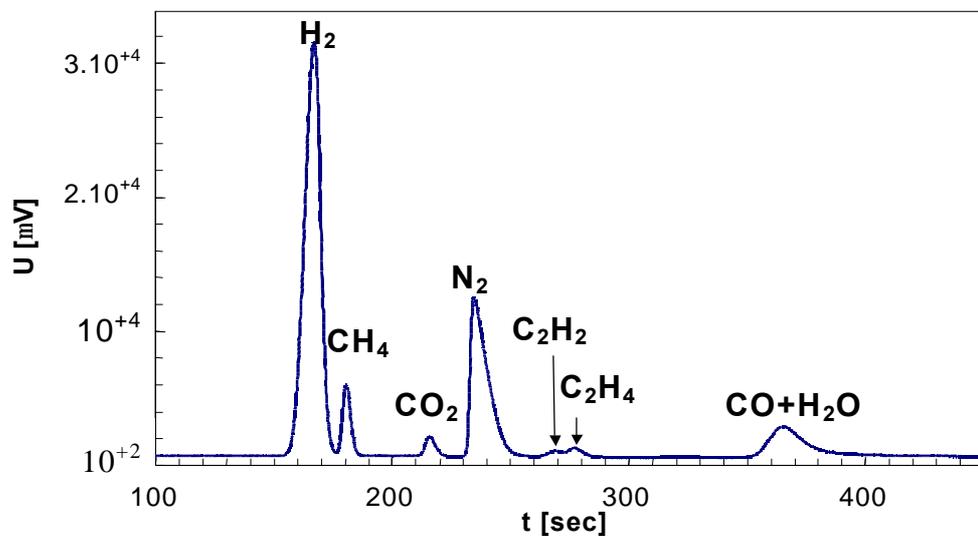


Fig.166 - Résultats d’une analyse par CPG

Dans la suite de cette étude, les valeurs expérimentales présentées proviennent des mesures effectuées avec l'analyseur NDIR-TCD. Comme nous venons de le voir la fraction d'azote calculée est sous estimée par rapport à la fraction réelle ce qui se répercute sur le débit total de reformat calculé et donc sur les débits des différentes espèces produites. Les rendements et les taux de conversion présentés sont donc sous estimés par rapport à ceux obtenus réellement.

Le rendement et le taux de conversion sont évalués à partir des équations suivantes établies dans le chapitre III paragraphe 2.3 :

Rendement de conversion

$$\eta_{conv} = \frac{(Q_{CO} + Q_{H_2}) \cdot PCI_{H_2}}{Q_{C_8H_{18}} \cdot PCI_{C_8H_{18}} + W} \quad [Eq. 39]$$

Avec : “ Q_i ” le débit molaire de l'espèce i , “ W ” la puissance nette fournie au système et “ PCI_i ” le pouvoir calorifique inférieur de l'espèce i

Taux de conversion

$$t_{conv} = \frac{Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4}}{8 \cdot Q_{C_8H_{18}}} \quad [Eq. 40]$$

Avec “ Q_i ” débit molaire de l'espèce i

1.6 - Système de diagnostics

En complément avec les analyses chimiques décrites précédemment, le dispositif expérimental est équipé des éléments suivants :

Mesures de températures :	3 Thermocouples de type K qui mesurent la température des réactifs en sortie des systèmes de préchauffage
	6 Thermocouples de type K, présentés précédemment, mesurent les températures dans le réacteur plasma
Mesures de pressions :	8 Manomètres
Mesures de débits :	1 Débitmètre massique (air)
	2 Débitmètres à flotteur (eau, essence)
Visualisation :	1 Hublot
	1 Caméra CCD

Par ailleurs, la tension et le courant sont respectivement mesurés à partir d'une sonde haute tension (Elditest, GE3830) et d'une pince ampère-métrique (LEM, PR 30) reliées à un oscilloscope numérique (HP-54615B).

Les valeurs efficaces de tension, courant, puissance sont calculées numériquement.

L'évolution temporelle des signaux électriques donne également une information sur le régime de décharge : filamentaire, glidarc, continu.

1.7 - Système d'acquisition de données

La figure [Fig.167] représente le schéma de principe du système d'acquisition. Les différents paramètres issus des mesures (températures, compositions des gaz, débits, pression, tension et courant efficaces) sont enregistrés sur un ordinateur par l'intermédiaire d'une boîte d'acquisition (HP-34970A) pilotée par le logiciel "HPVEE". Le logiciel permet également le suivi en temps réel de tous les paramètres.

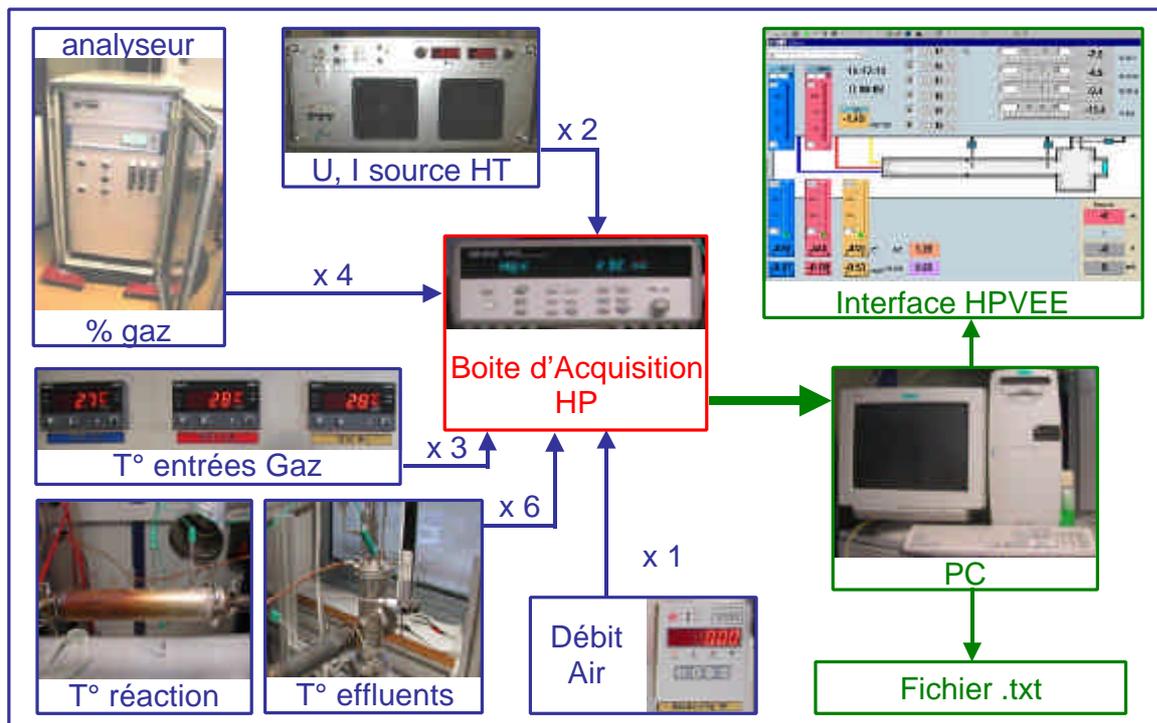


Fig.167 – Schéma de principe du système d'acquisition

2 - Résultats expérimentaux

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. La phase expérimentale s'est déroulée en deux étapes. Une première série d'essais a été réalisée d'août à octobre 2004 à partir du prototype 4 décrit dans le chapitre II, composé d'une tuyère de 15 mm de diamètre intérieur, possédant un col situé au niveau de l'électrode centrale.

La deuxième série d'essais s'est déroulée d'août à octobre 2005 à partir de la tuyère de seconde génération. Sauf mention contraire, les essais ont été réalisés en régime permanent dans les conditions suivante :

Nature du carburant	Essence sans plomb 95 ou Essence désulfurée ⁵¹
Débit du carburant	0.13 g/s correspondant à une puissance PCI de 5.7 kW
Pression	1 atmosphère

Table. 11 - Principales conditions opératoires

Le temps de démarrage du dispositif expérimental pour aboutir à un équilibre thermique est d'environ deux heures : ce temps est principalement lié au système de préchauffage. Une fois l'équilibre thermique établi, le temps d'établissement pour passer d'une condition opératoire à une autre est de l'ordre de quelques minutes.

2.1 - Première série d'essais : prototype 4

La figure [Fig.168] présente la géométrie de torche utilisée au cours de cette première série d'essais.

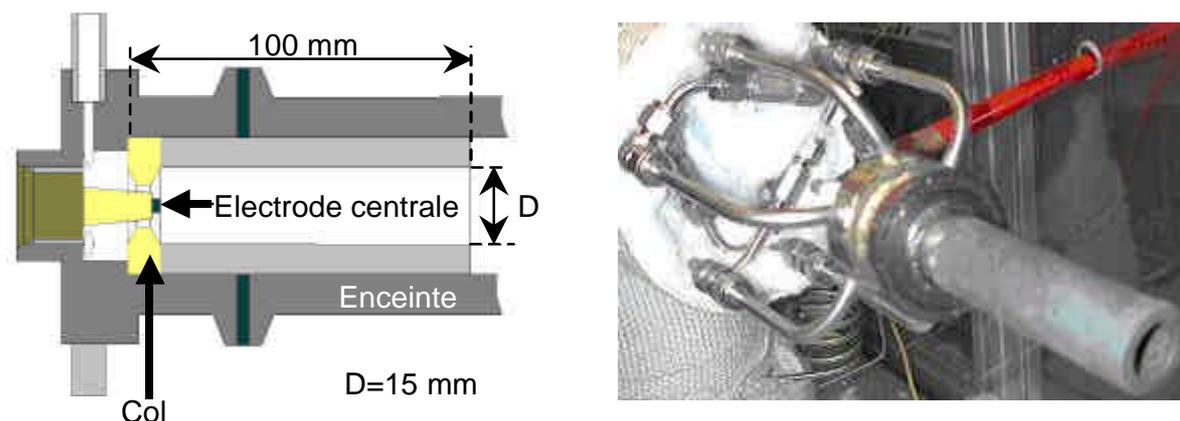


Fig.168 - Torche plasma utilisée lors de la première série d'expériences de reformage

⁵¹ California Gasoline-Syntroleum ($C_7H_{15,2}$), PCI = 44 kJ/g

Le diamètre intérieur D de la tuyère est ici égal à 15 mm. Plusieurs cols de différents diamètres et matériaux, ont été testés. Le diamètre du col influence la tension de claquage et la vitesse des gaz à proximité de l'électrode centrale. Nous avons utilisé un col en matériau isolant électrique en nitrure de bore résistant aux hautes températures pour le réglage des vitesses à proximité de l'électrode centrale. Cet élément était associé à une rondelle en acier inoxydable pour le réglage de l'espace inter-électrodes.

Nous avons montré que les taux et les rendements de conversion augmentaient avec la puissance injectée, mais nous avons observé qu'à puissance équivalente, le changement de col n'engendrait pas de modifications significatives de la composition du reformat et des bilans de réaction. Cependant, l'augmentation de la distance inter-électrodes est limitée car elle engendre des problèmes de stabilité de la décharge.

Nous avons également observé que pour de faibles vitesses à proximité de l'électrode centrale, des phénomènes de retour de flamme pouvaient apparaître. Dans certains cas, ces perturbations ont conduit à la détérioration de la céramique et au claquage de l'électrode centrale.

Ce phénomène est révélateur de l'instabilité de la flamme qui se propage le long de la tuyère. Cette instabilité a également été observée par des variations de pression dans le réacteur.

En dépit de ces limitations, le système s'est révélé très robuste, et pouvait fonctionner de manière continue. L'ensemble des résultats de cette première série d'expériences est détaillé en annexe. Nous présentons ci-après deux résultats caractéristiques des expérimentations relatives à cette première série d'essais.

Les figures [Fig.169] et [Fig.170] représentent respectivement l'évolution temporelle de la fraction volumique sèche⁵² du reformat ainsi que les taux et rendement de conversion correspondant au premier cas. Ce cas correspond à des ratios O/C et H₂O/C respectivement égaux à 0.8 et 0.43, et pour une puissance injectée de 500 watts⁵³.

Malgré de légères oscillations, la composition des produits reste stable au cours du temps. Le taux et le rendement de conversion oscillent respectivement autour de 52 % et 21 %.

⁵² sans vapeur d'eau

⁵³ correspondant à 9 % du PCI du carburant

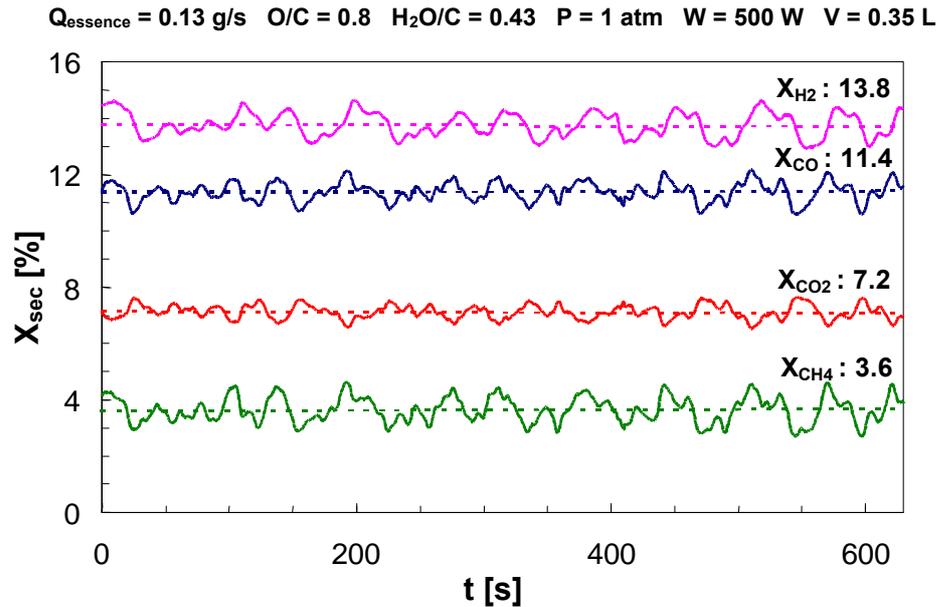


Fig.169 - Evolution temporelle de la composition du reformat (cas 1)

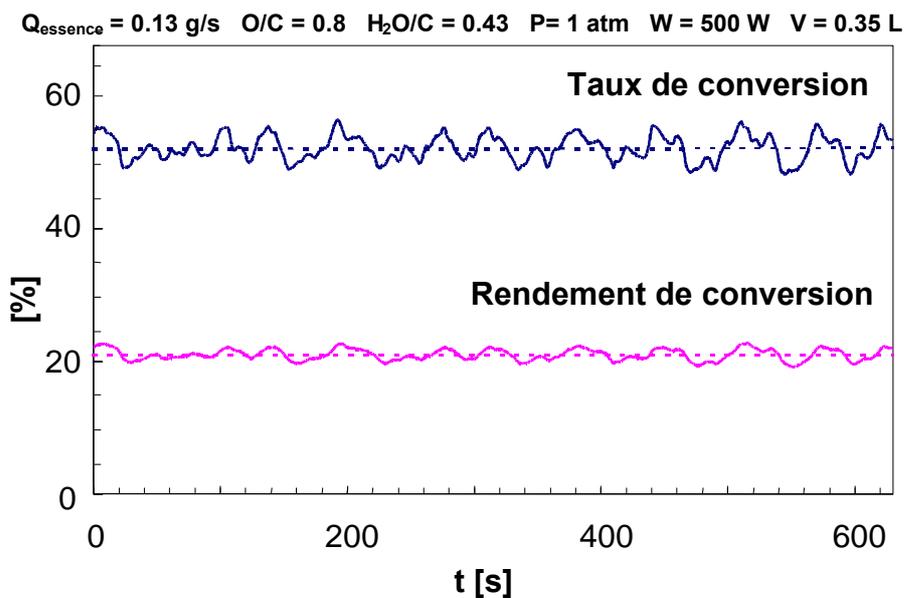


Fig.170 - Evolution temporelle du Rendement et du taux de conversion (cas 1)

Les figures [Fig.171] et [Fig.172] représentent respectivement l'évolution temporelle de la fraction volumique sèche du reformat ainsi que les taux et rendement de conversion correspondant au second cas. Ce cas correspond à des ratios O/C et H₂O/C respectivement égaux à 1 et 0.14 et à une puissance injectée de 460 watts⁵⁴.

⁵⁴ correspondant à 8 % du PCI du carburant

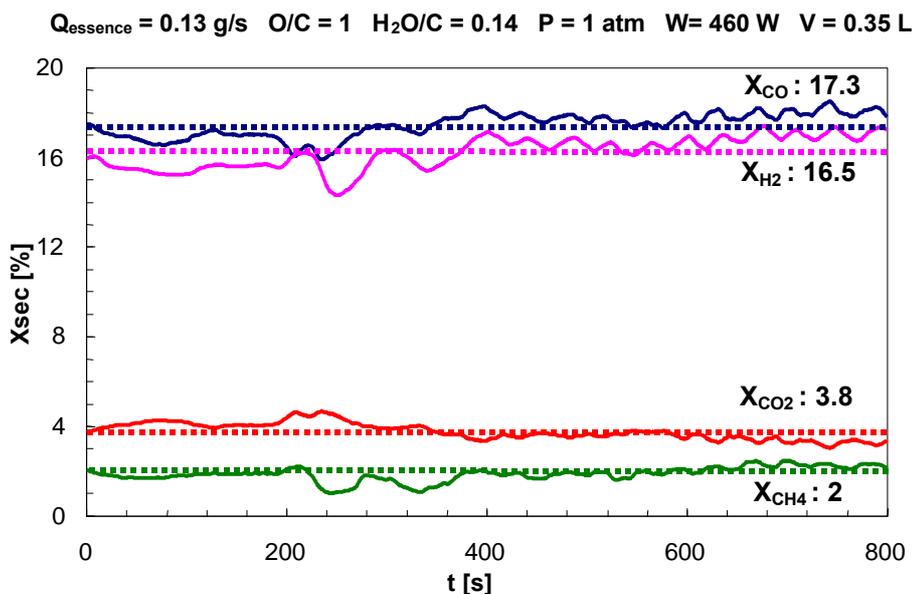


Fig.171 - Evolution temporelle de la composition du reformat (cas 2)

Cette composition est plus riche en hydrogène et en monoxyde de carbone que dans le cas précédent et possède des fractions volumiques de méthane et de dioxyde de carbone moins élevées. Cette différence, signe de meilleurs résultats, se répercute directement sur le bilan de réaction présenté en figure [Fig.172]. Le taux de conversion et le rendement de conversion atteignent alors respectivement 72 % et 37.3 %.

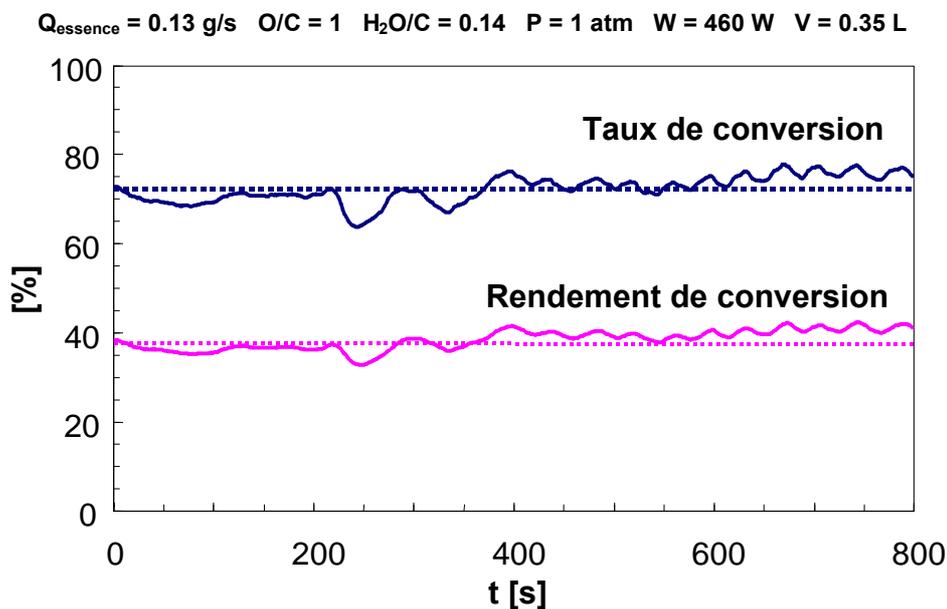


Fig.172 - Evolution temporelle du Rendement et du taux de conversion (cas 2)

En dépit d'une puissance injectée légèrement plus faible que dans le cas précédent (460 W contre 500 W), la différence de composition des réactifs permet d'obtenir des taux et des rendements de conversion beaucoup plus élevés [Fig.172]. Ceci confirme le fort impact des ratios O/C et H₂O/C sur le bilan du reformage.

Les résultats des deux cas caractéristiques de cette première série d'essais sont synthétisés dans la table ci-dessous [Table. 12] :

Cas	Réactifs					Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	Bilan	
	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	T _{essence} [°C]	T _{eau} [°C]	T _{air} [°C]	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]
1	0.8	0.43	140	130	210	13.8	11.4	7.2	3.6	850	500	21	52.2
2	1	0.14	120	110	230	16.5	17.3	3.8	2.0	900	460	37.3	72

Table. 12 - Résultats caractéristiques de la première série d'expériences
($Q_{essence} = 0.13$ g/s, $P = 1$ atm, $D_{tuyère} = 15$ mm)

La température des gaz est mesurée 15 cm en aval du plasma pour éviter les interférences électriques provoquées par l'arc et pour empêcher que l'arc ne vienne s'accrocher sur le thermocouple et le détériorer. Par ailleurs le thermocouple a été placé en aval d'une structure de type nid d'abeille en alumine, afin d'homogénéiser l'écoulement gazeux et protéger le thermocouple.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats expérimentaux de l'influence des paramètres O/C et H₂O/C.

2.1.1 - influence du ratio O/C

L'influence du ratio O/C est présentée ci-dessous [Fig.173] et [Fig.174]. Ce bilan a été établi en effectuant la moyenne des résultats expérimentaux détaillés en annexe. La figure [Fig.173] représente l'évolution des fractions volumiques sèches et de la température des produits en fonction du ratio O/C pour un H₂O/C égal à 0.43. L'augmentation du ratio O/C conduit à une augmentation de la température et de la fraction de dioxyde de carbone, et à une diminution des fractions d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane.

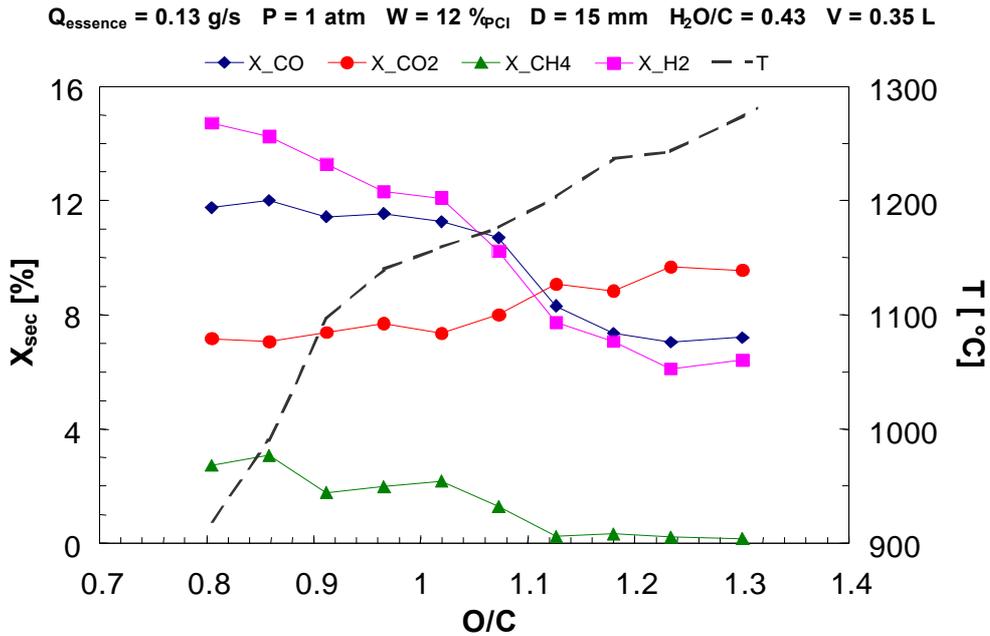


Fig.173 – Evolution de la composition et de la température du reformat en fonction du ratio O/C

La figure [Fig.174] représente l'évolution du rendement et du taux de conversion en fonction du ratio O/C pour une même valeur du ratio H_2O/C . L'augmentation du ratio O/C de 0.8 à 1.3 entraîne la diminution du rendement de conversion qui passe de 25 % à environ 16 %, le taux de conversion restant relativement constant autour de 55 %.

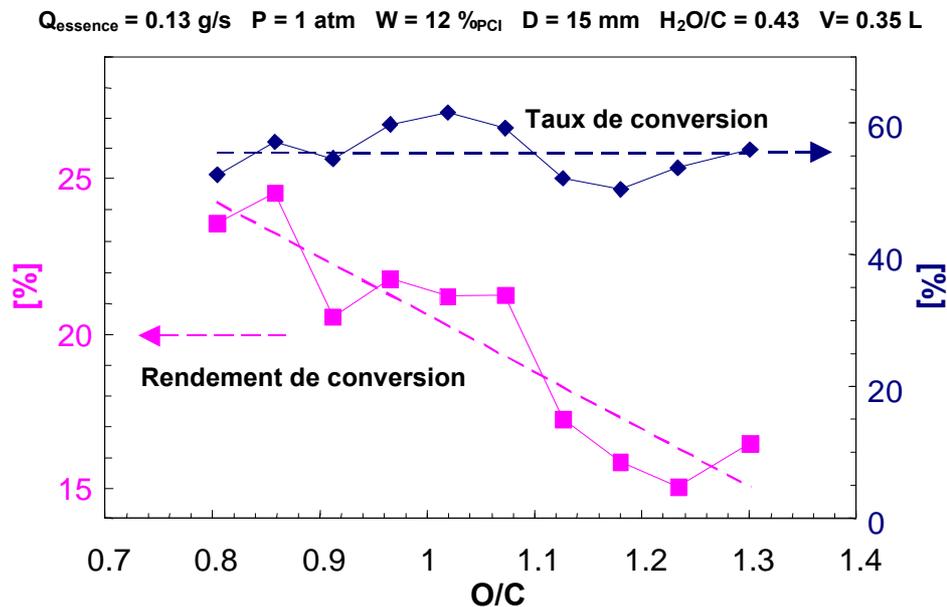


Fig.174 – Evolution des taux et rendements de conversion expérimentaux en fonction du ratio O/C

2.1.2 - Influence de H_2O/C

Dans ce paragraphe, nous présentons l'influence du ratio H_2O/C obtenue à pression atmosphérique pour un débit d'essence de 0.13 g/s, une puissance injectée correspondant à 10 % du PCI et un ratio O/C égal à 1. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats théoriques de deux des modèles cinétiques présentés au chapitre III :

- Le modèle de réacteur parfaitement mélangé correspondant à l'approche 1 présentée dans le chapitre III paragraphe 4.5.
- Le modèle de réacteur hétérogène correspondant à l'approche 3 présentée dans le chapitre III paragraphe 4.7.

Nous avons considéré qu'une flamme est entretenue à la sortie de la torche plasma. Nous supposons alors qu'il n'y a pas de délai d'inflammation du mélange. La composition retenue est celle qui correspond à un volume de 350 cm^3 à partir du deuxième saut de température⁵⁵. Le schéma réactionnel utilisé, est celui de la combustion de l'iso-octane.

La figure [Fig.175] présente l'évolution des compositions expérimentales et théoriques obtenues en utilisant le modèle de réacteur parfaitement mélangé (approche1), en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$.

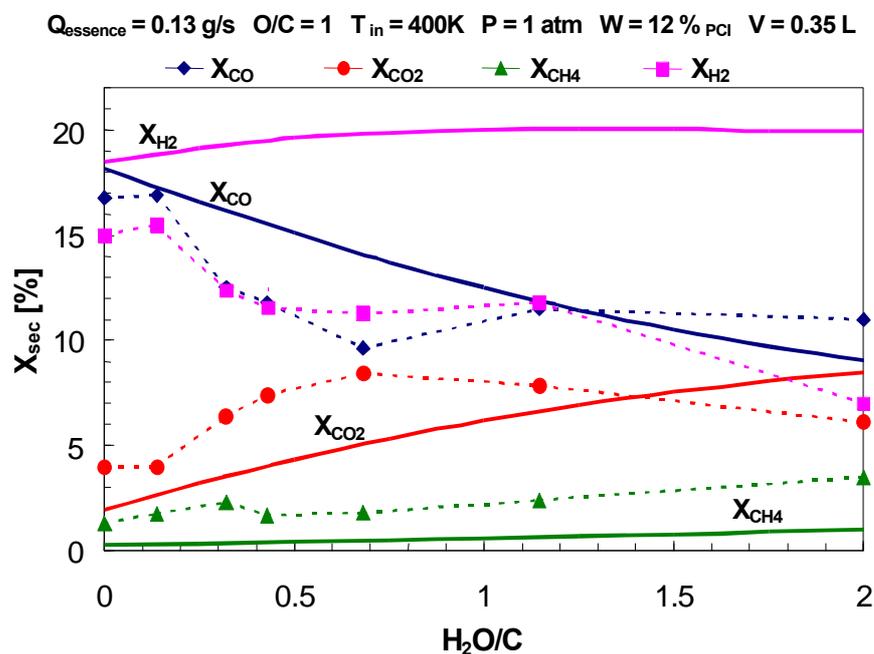


Fig.175 – Evolution de la composition expérimentale et théorique (approche 1) du reformat en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$

Les résultats théoriques issus de l'approche 1 (courbes en trait continu [Fig.175]) prédisent des évolutions monotones des compositions qui s'écartent très sensiblement des résultats obtenus expérimentalement (symboles et traits discontinus [Fig.175]). En particulier on observe que la fraction d'hydrogène est largement surestimée et très mal décrite par le modèle.

La figure [Fig.176] présente l'évolution des compositions expérimentales et théoriques obtenues en utilisant le modèle de réacteur hétérogène (approche3), en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$.

⁵⁵ défini comme l'instant où la température est égale à la moyenne entre les valeurs maximale et minimale de la température (cf. chap. III 4.7)

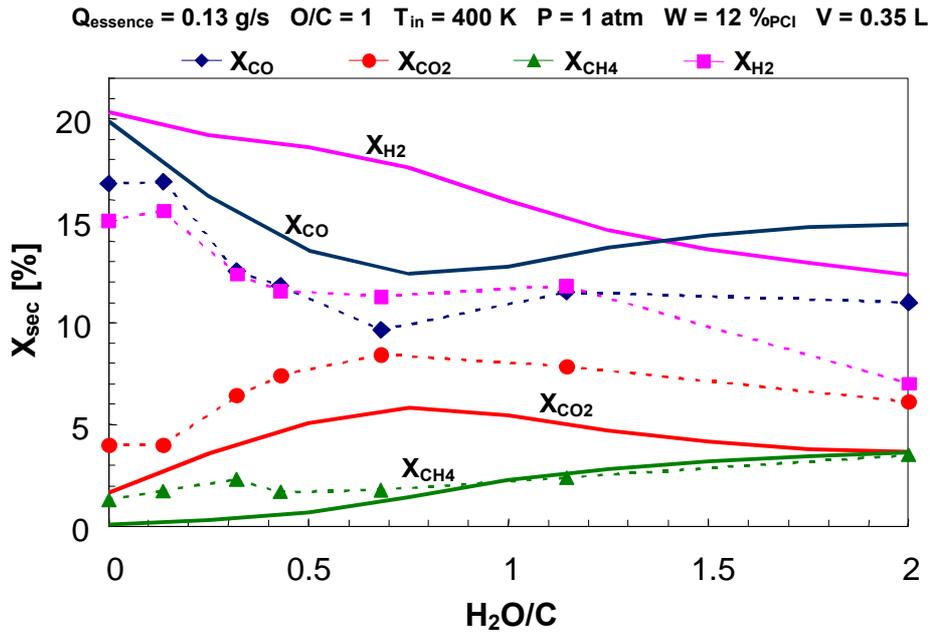


Fig.176 – Evolution de la composition expérimentale ($D=15 \text{ mm}$) et théorique (*approche 3*, $D=8 \text{ mm}$) du reformat en fonction du ratio H_2O/C

Nous constatons dans ce cas que bien que les valeurs issues du modèle trois soient différentes des valeurs expérimentales, les tendances sont remarquablement décrites. Le modèle a tendance à surestimer les fractions volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone et sous estimer les fractions volumiques de méthane. La fraction volumique de méthane est quant à elle relativement bien représentée par le modèle. Cette différence s'explique vraisemblablement de la façon suivante :

Dans l'approche 3, la fraction de gaz qui est soumise à l'arc est déterminée par le rapport des sections d'arc et de tuyère. La section d'arc étant par hypothèse considérée comme constante, la fraction volumique de gaz soumise à l'arc varie inversement proportionnellement au diamètre de la tuyère. Les calculs effectués avec un diamètre de tuyère de 15 mm conduisant à des températures supérieures à celles admissibles par le modèle, nous avons été amenés à considérer (modèle), un diamètre de tuyère de 8 mm au lieu des 15 mm (cas réel). Une approche envisageable pour palier ce problème pourrait consister à faire varier la section de l'arc.

La figure [Fig.177] présente l'évolution en fonction du ratio H_2O/C , des rendements et des taux de conversion expérimentaux et théoriques obtenus en utilisant le modèle de réacteur hétérogène (*approche3*) et les paramètres de la torche de 8 mm.

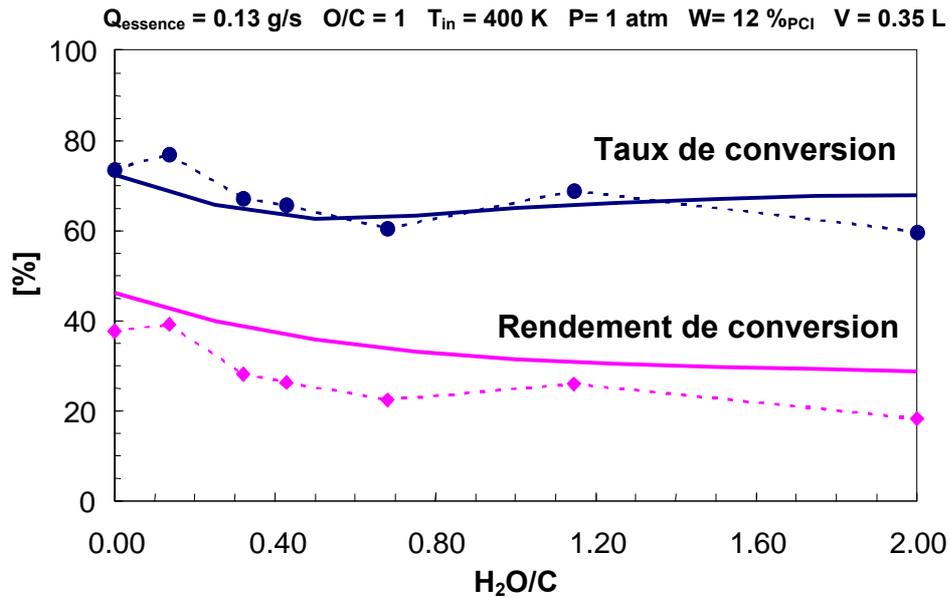


Fig.177 – Evolution des rendements et taux de conversion expérimentaux ($D = 15 \text{ mm}$) et théoriques ($D = 8 \text{ mm}$) en fonction du ratio H_2O/C

Comme précédemment nous pouvons remarquer, que les tendances sont très bien décrites par le modèle théorique. Nous constatons également que les valeurs théoriques du rendement de conversion issues du modèle 3 sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus.

Le très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales, obtenue avec le réacteur hétérogène, justifie le choix de ce modèle dans la suite de ce rapport.

2.2 - Deuxième série d'essais : tuyère de seconde génération

Nous rappelons ci-dessous [Fig.178] la géométrie de torche utilisée au cours de cette deuxième série d'essais.

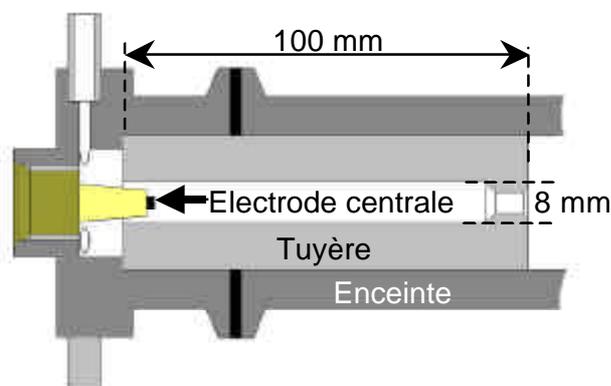


Fig.178 – Schéma de la torche plasma utilisé au cours de la deuxième série d'expériences

Le diamètre intérieur D de la tuyère est ici égal à 8 mm et il n'y a plus de col à proximité de l'électrode centrale.

La vitesse élevée des gaz dans l'électrode cylindrique empêche la flamme de remonter dans la tuyère et la stabilise au voisinage de son extrémité. Par rapport à la première série d'essais, l'utilisation de cette tuyère a conduit à une plus grande stabilité du système.

La figure [Fig.179] représente l'évolution temporelle des fractions volumiques sèches du reformat correspondant aux conditions suivantes : $O/C = 1$, $H_2O/C = 0$, puissance injectée $W = 750$ watts. On remarque que les fractions volumiques sèches moyennes de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de méthane sont respectivement voisines de 19.3 / 17.4 / 2.3 et 1.1.

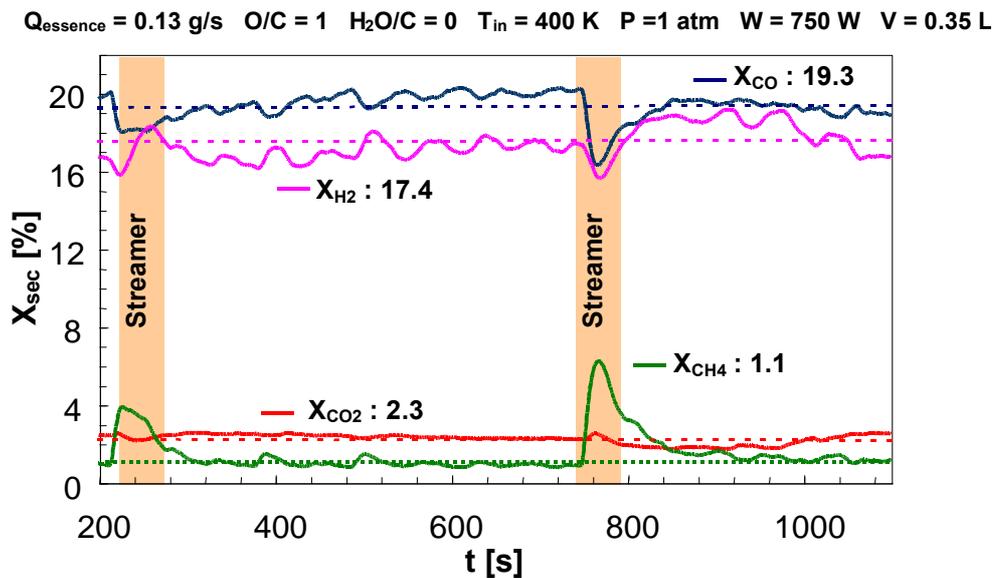


Fig.179 - Evolution temporelle de la composition du reformat à $O/C = 1$ et $H_2O/C = 0$ (cas 1)

Dans cette expérience, la composition reste relativement stable au cours du temps. Mais de fortes variations de la composition apparaissent néanmoins aux environs de 200 et 800 secondes. Ces variations correspondent à un changement de régime de la décharge. Le plasma qui, dans l'ensemble des expériences est soit en régime de glidarc soit en régime continu, passe ici en régime filamentaire. En régime filamentaire, à la différence des deux autres régimes, le plasma reste confiné à proximité de l'électrode centrale et sa puissance est faible. Du point de vue de la composition ce changement de régime se traduit par un pic de la fraction volumique de méthane et par la chute des fractions volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone [Fig.179]. En l'absence d'eau ($H_2O/C = 0$) la source est plus sollicitée et a tendance pour de faibles courants à passer en régime filamentaire.

La figure [Fig.180] représente l'évolution temporelle des fractions volumiques sèches du reformat correspondant au cas suivant : $O/C = 1$, $H_2O/C = 0.43$ et à une puissance injectée $W = 700$ watts.

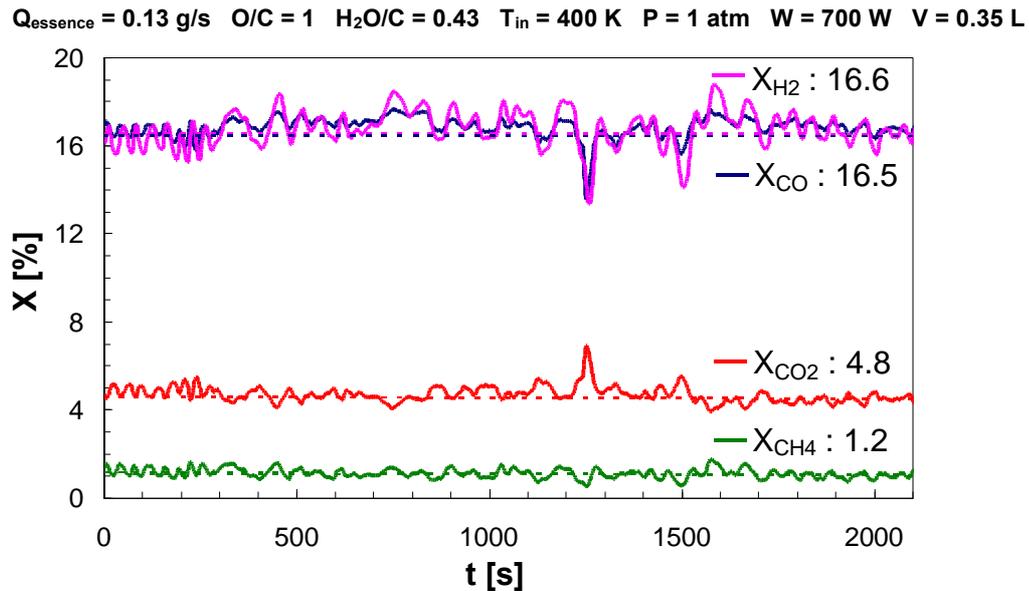


Fig.180 – Evolution temporelle de la composition du reformat à $O/C = 1$ et $H_2O/C = 0.43$ (cas 2)

On remarque que les fractions volumiques sèches de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont très voisines, autour de 16.5 %. Les fractions volumiques sèches de dioxyde de carbone et de méthane sont respectivement voisines de 4.6 et 1.2.

Les résultats de trois cas caractéristiques de cette deuxième série d'essais sont synthétisés dans le tableau ci-dessous [Table. 13]. Le cas 3 correspondant au meilleur rendement de conversion obtenu.

Cas	Réactifs					Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	Bilan	
	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	T _{essence} [°C]	T _{eau} [°C]	T _{air} [°C]	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]
1	1	0	130	-	170	17.4	19.3	2.3	1.1	1050	750	39	71
2	1	0.43	130	110	170	16.6	16.5	4.8	1.2	1140	700	35	70
3	0.96	0.43	130	110	140	23	20	2.9	1.6	1160	1000	48	84

Table. 13 – Résultats caractéristiques de la deuxième série d'expériences
($Q_{\text{essence}} = 0.13 \text{ g/s}$, $P = 1 \text{ atm}$, $D_{\text{tuyère}} = 8 \text{ mm}$)

Nous avons également pu observer, qu'avec la géométrie de tuyère utilisée, une trop forte proportion d'eau ($H_2O/C=1$), conduit également au passage en régime filamentaire. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par le fait que le courant de transition entre le régime filamentaire et le régime de glidarc augmente avec le débit total (cf. chapitre II 3.8.1).

2.2.1 - Influence de H_2O/C :

La figure [Fig.181] présente l'évolution des compositions expérimentales (symboles) et théoriques (courbes en trait continu) obtenues en utilisant le modèle de réacteur hétérogène (approche 3), en fonction du ratio H_2O/C . Ces expériences ont été effectuées pour un ratio O/C voisin de 1 et une puissance électrique correspondant à 12 % du pouvoir calorifique du carburant.

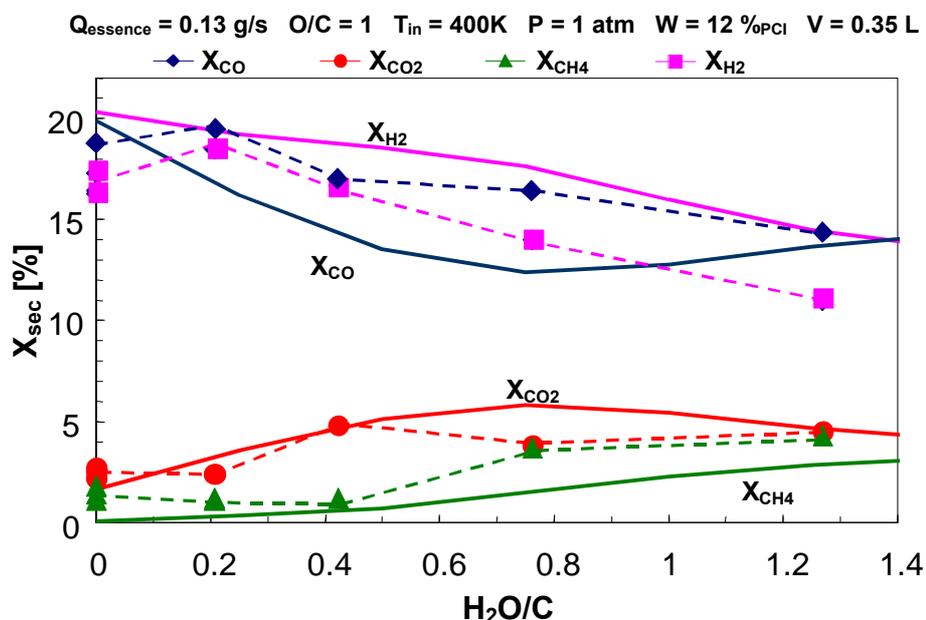


Fig.181 - Evolution des compositions expérimentale et théorique (*approche 3*) en fonction du ratio H_2O/C ($D = 8 \text{ mm}$)

Nous pouvons constater que les valeurs théoriques et expérimentales de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du méthane sont voisines et les tendances tout à fait similaires. Nous remarquons cependant que la théorie prévoit des valeurs d'hydrogène plus élevées que les valeurs obtenues expérimentalement, et qu'expérimentalement le monoxyde de carbone est majoritaire [Fig.181].

La figure [Fig.182] présente l'évolution des rendements et des taux de conversion expérimentaux (symboles) et théoriques (courbes en trait continu) associés aux compositions précédentes [Fig.181] en fonction du ratio H_2O/C .

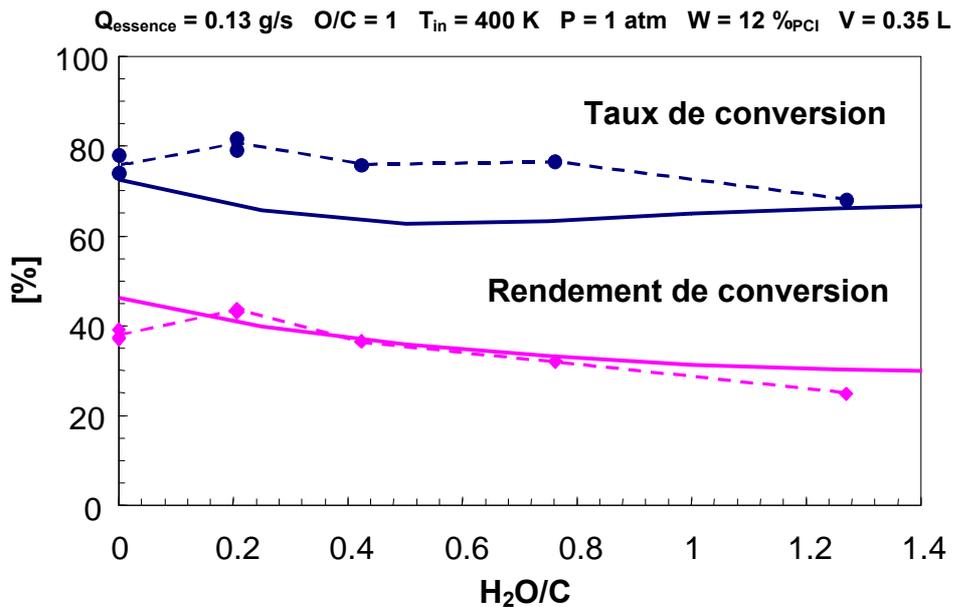


Fig.182 - Evolution des Rendements et taux de conversion fonction du ratio H_2O/C

Nous remarquons que les valeurs expérimentales du taux de conversion présentées dans la figure [Fig.182] sont supérieures aux valeurs théoriques. Ceci s'explique par des valeurs expérimentales de fractions volumiques de méthane et de monoxyde de carbone supérieures à celles prédites par les simulations [Fig.181].

On remarque cependant que les valeurs théoriques et expérimentales des rendements de conversion sont en très bon accord. Les rendements de conversion diminuent sensiblement avec l'augmentation du ratio H_2O/C .

2.2.2 - Influence de O/C

La figure [Fig.183] présente l'évolution des compositions expérimentales (symboles) et théoriques (courbes en trait continu) obtenues en utilisant le modèle de réacteur hétérogène (approche 3), en fonction du ratio O/C. Ces expériences ont été effectuées pour un ratio H_2O/C voisin de 0.43 et une puissance électrique correspondant à 20 % du pouvoir calorifique du carburant injecté.

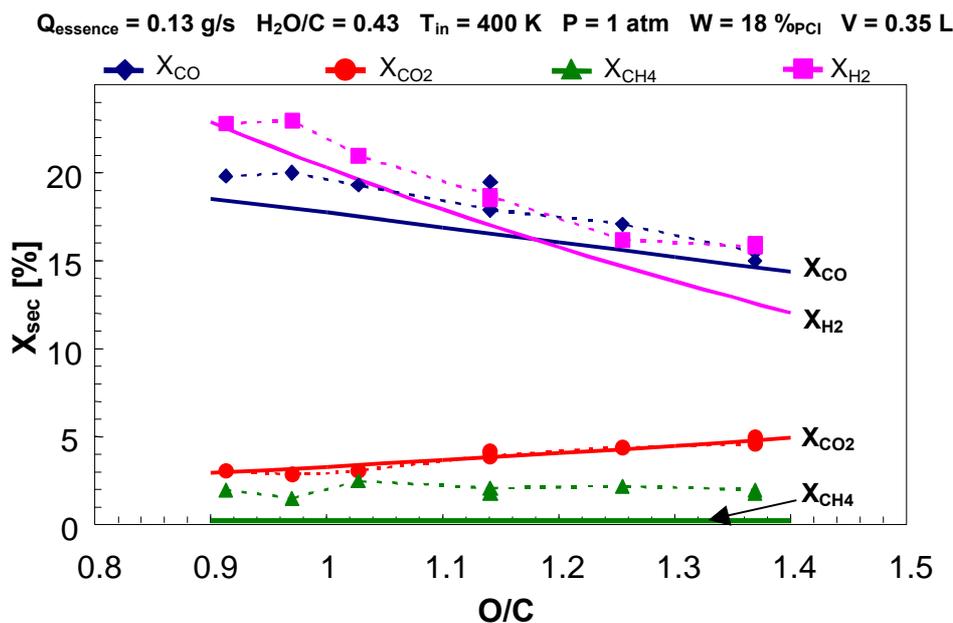


Fig.183 - Evolution des compositions expérimentale et théorique (approche 3) en fonction du ratio O/C

Nous constatons que les valeurs expérimentales des fractions volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone diminuent respectivement de 24 à 16 % et de 20 à 15 % lorsque le ratio O/C varie de 0.91 à 1.37. Nous remarquons également que la fraction expérimentale de dioxyde de carbone augmente légèrement de 3 à 5 % et que la fraction de méthane reste relativement constante autour de 2 % pour une même variation du ratio O/C.

Nous constatons là encore un bon accord entre les mesures expérimentales et les valeurs issues du modèle cinétique.

Les valeurs expérimentales des fractions volumiques sèches d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont légèrement supérieures d'environ 2 % à celles prévues par le modèle. Remarquons néanmoins que les courbes des fractions d'hydrogène et de monoxyde de carbone se croisent pour un même ratio O/C (proche de 1.2) dans le cas expérimental et dans le modèle.

Les fractions sèches de dioxyde de carbone, quant à elles suivent les résultats théoriques.

L'écart le plus significatif concerne la fraction volumique de méthane qui est de l'ordre de 2 % expérimentalement alors que le modèle prédit uniquement des traces.

La figure [Fig.184] représente l'évolution des rendements et des taux de conversion expérimentaux (symboles) et théoriques (courbes en trait continu) qui sont associés aux compositions précédentes [Fig.183], en fonction du ratio O/C. Nous constatons que les rendements de conversion expérimentaux diminuent d'environ 45 à 35 % et que les taux de conversion expérimentaux augmentent d'environ 75 à 95 % lorsque le ratio O/C varie de 0.91 à 1.37.

$Q_{\text{essence}} = 0.13 \text{ g/s}$ $H_2O/C = 0.43$ $T_{\text{in}} = 400 \text{ K}$ $P = 1 \text{ atm}$ $W = 18 \%_{\text{PCI}}$ $V = 0.35 \text{ L}$

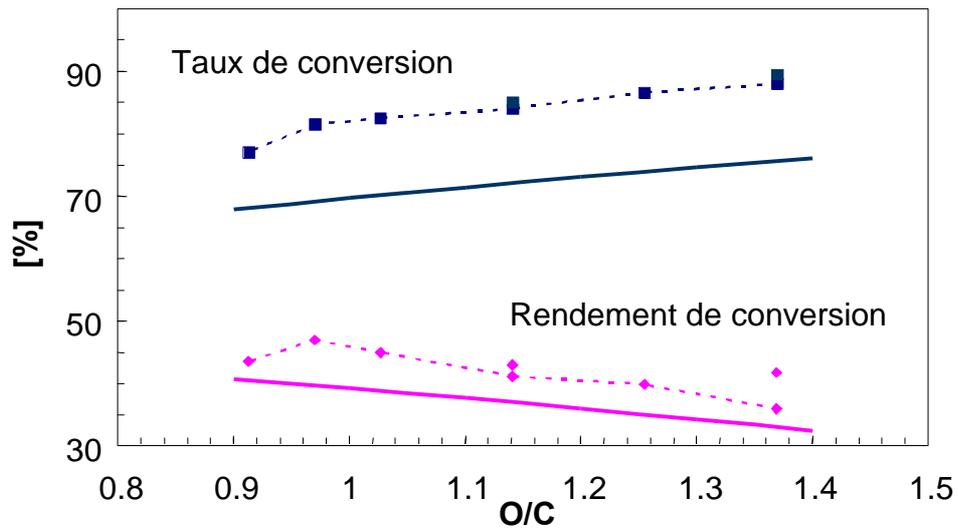


Fig.184 - Evolution des Rendements et taux de conversion fonction du ratio O/C

Les rendements et les taux de conversion expérimentaux évoluent dans le sens prédit par la modélisation. Ils sont cependant supérieurs aux valeurs du modèle théorique. Ce qui peut s'expliquer :

Pour le rendement de conversion, par des fractions expérimentales d'hydrogène et de monoxyde de carbone supérieures aux prédictions.

Pour le taux de conversion, par la présence de méthane dans les expériences non prévue par le modèle cinétique.

3 - Etude comparative des résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre issus de la littérature et des expériences effectuées au cours de cette étude. Cette comparaison a été complexe à réaliser compte tenu des différents procédés, des conditions opératoires et des paramètres propres à chaque auteur. Nous rappelons que chaque équipe et chaque dispositif sont présentés dans le chapitre I.5. Cette étude s'est intéressée aux rendements et aux taux de conversion, ainsi qu'aux coûts énergétiques relatifs à la production d'une mole d'hydrogène⁵⁶. Ce coût, exprimé en joules par mole, est un paramètre couramment utilisé dans la littérature, il est défini comme le ratio entre la puissance électrique du plasma, et la somme des débits d'hydrogène et de monoxyde de carbone produits.

$$\text{Coût } H_2 = \frac{W}{Q_{H_2} + Q_{CO}} \quad [Eq. 56]$$

Avec “ Q_i ” le débit molaire de l'espèce i et “ W ” la puissance électrique du plasma.

Les calculs ont été réalisés en utilisant pour les différents combustibles les propriétés fournies dans le tableau [Table. 14].

Combustible	Formule	Densité	Masse molaire [g/mol]	PCI [kJ/g]	Ref.
Méthane	CH ₄		16	50	[118]
Diesel	C _{13,2} H _{25,1}	0.84	183.5	41.5	[119]
Ethanol	C ₂ H ₅ OH		46	26.8	[118]
JP8	C _n H _{n,(1.94)}	0.8		43.2	[89]
Propane	C ₃ H ₈	0.5	44	46.4	[118]
Essence	C ₇ H ₁₃	0.73	97	42.8	[120]
Essence désulfurée	C ₇ H _{15,2}		100.4	44	[54]
Huile de soja	C _{18,76} H _{34,58} O ₂		292.2	43.2	[74]
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	0.77	84	43.5	[118]
Heptane	C ₇ H ₁₆	0.68	100	44.6	[118]
Toluène	C ₇ H ₈	0.87	92	40.6	[118]
Iso-octane	C ₈ H ₁₈	0.7	114	44	[118]

Table. 14 - Propriétés des différents combustibles utilisées dans l'étude comparative

L'ensemble des résultats issus de cette étude comparative est détaillée en annexe.

⁵⁶ En considérant que le monoxyde de carbone peut être converti en hydrogène sans apport d'énergie supplémentaire.

L'ensemble des résultats relatifs aux rendements de conversion est représenté sur la figure [Fig.189]. Chaque valeur correspond à une donnée expérimentale issue d'une publication. Une publication pouvant donner lieu à plusieurs valeurs. Chaque carburant est représenté par une couleur distincte.

On constate que les meilleurs rendements de conversion sont obtenus par les procédés à forte densité de puissance : arcs non thermiques ou plasma micro-ondes, et en couplant le système plasma à un système catalytique. Bien que le système développé dans le cadre de cette étude soit encore loin d'être optimisé, les résultats obtenus en terme de rendement de conversion sont extrêmement encourageants, et l'évolution par rapport aux travaux antérieurs [54] est tout à fait significative.

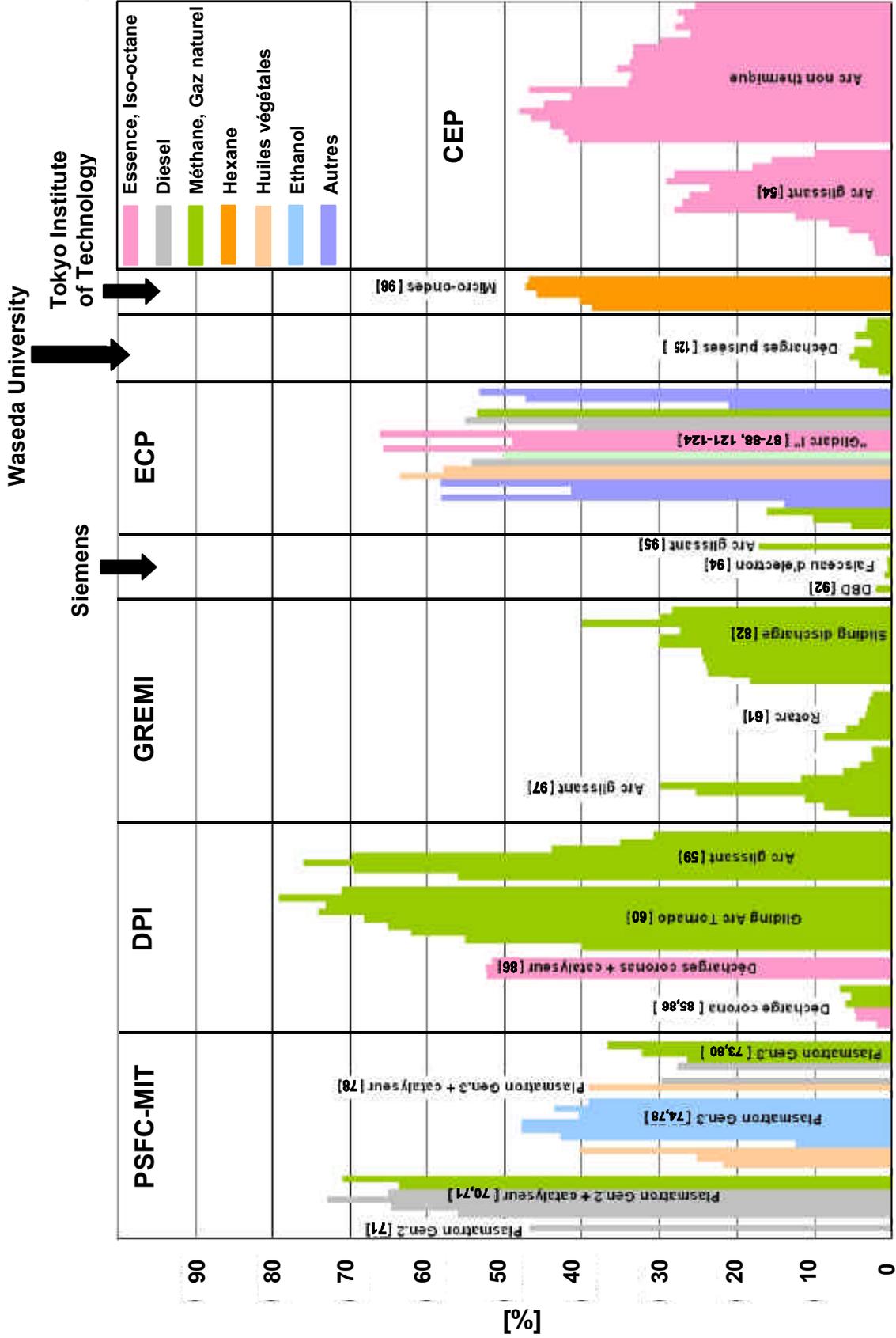


Fig.185 - Rendements de conversion des dispositifs de reformage assistés par plasma [125]

4 - Evaluation du système reformeur plus pile à combustible

4.1 - Introduction

Dans cette partie nous nous sommes intéressés de manière simplifiée à l'intégration du dispositif plasma dans un système embarqué global : reformeur plus pile à combustible. En particulier, cette étude prend en compte le rendement du dispositif de production d'électricité (pile à combustible) qui alimente la torche plasma.

4.2 - Intégration d'un reformeur plasma

De manière simplifiée le système de production d'électricité embarqué peut être schématisé par deux étages :

- Un étage de reformage qui convertit l'hydrocarbure en hydrogène. Cet étage correspond aux réacteurs : de reformage, de "water gas shift" et d'oxydation préférentielle.
- Un étage pile à combustible qui se compose de la pile à combustible et de ses auxiliaires.

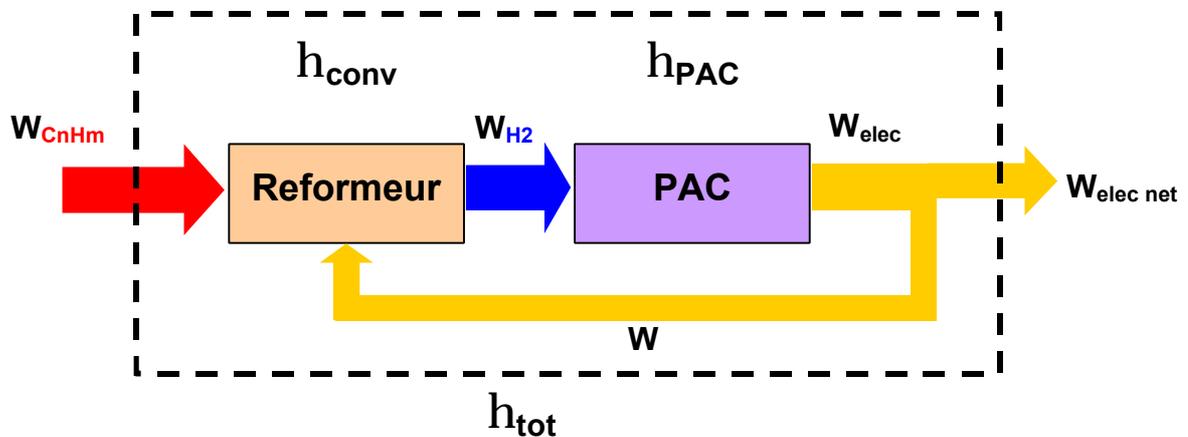


Fig.186 - Schéma de principe du système "Reformage plasma + Pile à combustible"

4.2.1 - Rendement du système de reformage " η_{conv} "

Il correspond au rendement de conversion utilisé précédemment et se définit comme le rapport entre le pouvoir calorifique de l'hydrogène produit " W_{H2} " et le pouvoir calorifique du carburant " W_{CnHm} " auquel s'ajoute la puissance électrique " W " prélevée en sortie de pile pour alimenter la torche.

$$\eta_{conv} = \frac{W_{H2}}{W_{CnHm} + W} = \frac{W_{H2}}{W_{CnHm}(1 + x_{pci})} \quad [Eq. 39]$$

Avec $x_{pci} = \frac{W}{W_{CnHm}}$ et $\%_{pci} = 100 \cdot x_{pci}$

Les calculs thermodynamiques présentés précédemment ont montré que les rendements théoriques maximums des systèmes de reformage se situent aux environs de 80 %. Dans la suite, nous confrontons la valeur de 80 %, annoncée par le constructeur NUVERA [127], correspondant à un reformeur catalytique semi-industriel, par rapport aux valeurs obtenues avec le reformeur plasma dans son stade actuel de développement (environ 50 %).

4.2.2 - Rendement de l'étage pile à combustible “ η_{PAC} ”

Il correspond au ratio de la puissance électrique produit par la pile sur le pouvoir calorifique de l'hydrogène en entrée de pile.

$$h_{PAC} = \frac{W_{elec}}{W_{H2}} \quad [Eq. 57]$$

Les piles à combustible alimentées en hydrogène pur se caractérisent par des rendements élevés, supérieurs à 50 %. Dans le cas d'une pile alimentée en gaz de reformat le rendement est plus faible. Cette différence est due au fait que dans ce cas une partie de l'hydrogène n'est pas consommée dans la pile pour ne pas détériorer les électrodes. Le rapport entre l'hydrogène consommé et l'hydrogène en entrée de pile définit le taux d'utilisation. Le rendement réel correspond alors au produit du rendement de la pile alimentée en hydrogène pur par le taux d'utilisation.

$$\eta_{PAC} = \eta_{PAC,H_2} \cdot \tau_{PAC} \quad [Eq. 58]$$

En considérant un rendement de pile de 50 % et un taux d'utilisation de 90 %, le rendement d'une pile alimentée en gaz de reformat est alors voisin de 45 %.

4.2.3 - Rendement global du système reformeur pile à combustible

Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique nette et le pouvoir calorifique du carburant. C'est une fonction des différents rendements et de la puissance électrique prélevée pour la torche plasma. Cette puissance est formulée comme une fraction de la puissance calorifique du carburant.

$$\eta_{tot} = \frac{W_{elec_net}}{W_{CnHm}} = \frac{W_{elec} - W}{W_{CnHm}} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm}} - x_{PCI} \quad [Eq. 59]$$

Avec $x_{PCI} = \frac{W}{W_{CnHm}}$ et $\%_{PCI} = 100 \cdot x_{PCI}$

$$\eta_{conv} \cdot \eta_{PAC} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm} + W} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm} \cdot (1 + x_{PCI})} \quad [Eq. 60]$$

Au final

$$\eta_{tot} = \eta_{conv} \cdot \eta_{PAC} - x_{PCI} \cdot (1 - \eta_{conv} \cdot \eta_{PAC}) \quad [Eq. 61]$$

La figure [Fig.187] représente l'évolution du rendement total en fonction du pourcentage⁵⁷ de puissance consommée par la torche dans le cas d'un reformeur catalytique, d'un reformeur plasma optimisé et du reformeur plasma dans son stade de développement actuel.

On constate que dans le cas d'un dispositif plasma optimisé possédant un rendement de conversion de 80 %, la part d'énergie électrique prélevée pour l'alimentation de la torche plasma ne doit pas dépasser 10 % pour assurer un rendement global du système de l'ordre de 30 %. Le rendement du système total, du dispositif plasma dans son stade de développement actuel, serait d'environ 15 % pour une puissance électrique de torche d'environ 10 % du PCI.

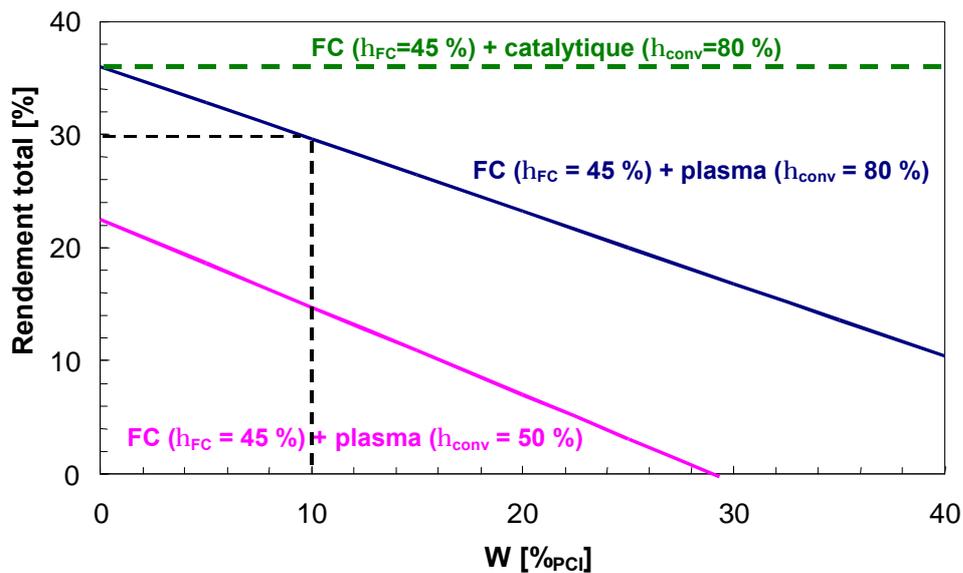


Fig.187 - Evolution du rendement total en fonction de la puissance fournie au plasma

Dans le cas d'un système embarqué, l'énergie électrique fournie à la torche subit les rendements de tous les étages de conversion du système (reformeur, WGS, prox., Pile à combustible et source haute tension), ce qui se répercute directement sur le rendement global.

⁵⁷ Relatif au PCI du carburant

5 - Perspectives et évolution du système plasma

Nous abordons ici quelques considérations concernant les perspectives de ce travail et les principales pistes d'évolution du dispositif plasma.

5.1 - Architecture actuelle

Dans son stade de développement actuel, la torche plasma est encore loin d'être optimisée. En particulier, le couplage plasma-écoulement réactif nécessitera encore d'importants efforts tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Alors que les essais en écoulement non-réactif ont été réalisés en visualisant le plasma, les essais en écoulement réactif ont été réalisés dans une enceinte totalement fermée et opaque. Dans un premier temps, il serait intéressant de visualiser les phénomènes en plasma réactif afin notamment d'agir sur la géométrie de la tuyère en vue de son optimisation.

Par ailleurs, nous avons montré dans le chapitre III 4.5.4 que l'augmentation de la pression pouvait s'avérer intéressante pour l'efficacité du système. Les essais en écoulement réactif effectués dans le cadre de cette étude ont tous été réalisés à pression atmosphérique. Il conviendra par la suite d'envisager la mise sous pression du système. Il s'agira d'une tâche complexe compte tenu du fort couplage entre les différents phénomènes : écoulement plasma, cinétique chimique, alimentation électrique, transferts thermiques, ...

Enfin, l'équipe du CEP envisage d'étudier l'utilisation de ce système pour le reformage de différents carburants (gaz naturel, diesel, huiles végétales, alcools, ...) associés à différents éléments oxydants, notamment le dioxyde de carbone.

Le dispositif développé pourra également être utilisé lors d'études concernant le traitement d'effluents gazeux ainsi que la combustion assisté par plasma.

5.2 - Evolution de l'architecture de la torche

Idéalement, la puissance injectée dans la torche doit favoriser le vaporeformage et la création d'espèces radicalaires sans chauffer inutilement l'azote présent dans l'air. Pour ce faire, il pourrait s'avérer intéressant d'injecter un mélange d'eau et d'hydrocarbure en entrée de torche et d'injecter l'air en sortie à proximité des espèces radicalaires issues du plasma en extinction⁵⁸.

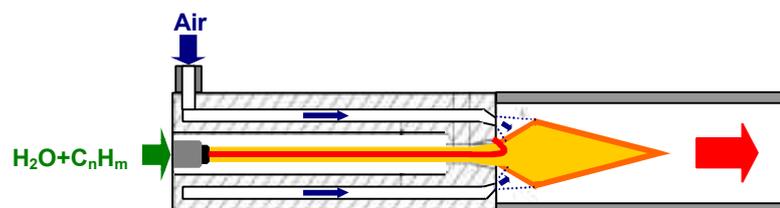


Fig.188 - Schéma de principe d'une torche à Injection d'air post Plasma

⁵⁸ cette configuration pourrait s'avérer intéressante vis à vis des émissions de NO_x

5.3 - Evolution du système post décharge

5.3.1 - Couplage plasma-catalyseur

Le plasma intervient principalement sur le déclenchement des réactions d'oxydation. Le vaporeformage des hydrocarbures légers (méthane, éthylène, acétylène...) encore présents dans la post décharge, pourrait être optimisé en utilisant des catalyseurs adaptés.

5.3.2 - Injection étagée de l'eau

Comme dans les reformeurs catalytiques classiques, les phénomènes thermiques jouent un rôle fondamental. L'eau, bien que réactif essentiel, apparaît cependant comme un tampon thermique qui influence fortement la température du réacteur. L'injection étagée d'eau pourrait s'avérer intéressante d'un point de vue thermique.

5.4 - Augmentation de l'échelle

Le système développé a été testé pour un débit de carburant de 0.13 g/s, qui correspond à une puissance calorifique de 5.7 kW. Dans les gammes de puissance plus élevées, l'augmentation d'échelle du système est favorable à la thermique, mais plus problématique pour ce qui est de la décharge :

- Du point de vue thermique, l'augmentation des dimensions du réacteur conduit à une diminution du rapport surface sur volume du réacteur et donc à une diminution des pertes thermiques.
- Du point de vue électrique, les paramètres de la décharge ne suivent pas l'évolution du facteur d'échelle. En particulier l'augmentation du courant entraînerait nécessairement le passage en régime thermique, et l'augmentation de la tension nécessiterait la mise au point d'alimentations électriques très complexes.

On peut alors envisager deux solutions pour les systèmes de plus forte puissance :

5.4.1 - Dispositif "multi-torches"

Dans cette solution, on utilise plusieurs torches plasma en parallèle. Ces torches alimentent un réacteur principal. Elle est cependant relativement complexe, surtout en ce qui concerne l'alimentation électrique car elle nécessiterait le contrôle de plusieurs décharges.

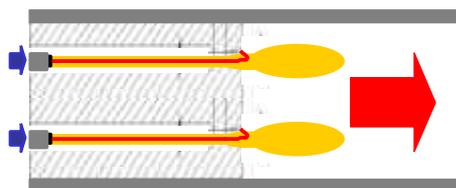


Fig.189 - Schéma de principe d'un dispositif "multi-torches"

5.4.2 - Dispositif à “torche pilote”

On peut également envisager d'utiliser la torche plasma comme “flamme pilote” en faisant passer une fraction seulement des réactifs dans la torche. Cette dernière correspondrait au “débit de ralenti”. L'autre fraction, le “flux principal”, serait directement injectée dans le réacteur de post décharge à proximité du plasma. Dans la torche, le plasma pourrait être stabilisé par un débit constant et une puissance injectée constante, alors que le flux principal pourrait varier.

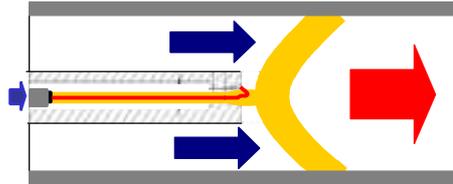


Fig.190 - Schéma de principe du dispositif à “torche pilote”

6 - Conclusion

Le chapitre quatre a été consacré à l'étude expérimentale du reformage assisté par plasma hors équilibre. La première partie de ce chapitre a concerné la description du dispositif expérimental. Le banc d'essai se caractérise par la modularité de ses composants. Son dimensionnement correspond à une échelle d'environ un cinquième par rapport à une application automobile standard.

Les analyses de la composition gazeuse du reformat ont été effectuées à partir de deux systèmes : NDIR-TCD⁵⁹ et CPG-TCD⁶⁰.

Les expériences se sont déroulées en deux séries d'essais. Elles ont permis de mettre en évidence la forte influence de la géométrie de la torche ainsi que de la composition des réactifs et notamment des ratios O/C et H₂O/C. La première série d'essais a conduit à des rendements de conversion maximums d'environ 40 %. La seconde série d'essais réalisée à partir d'une tuyère plus élaborée a conduit à une plus grande stabilité du système et a permis d'atteindre des rendements de conversion proches de 50 %.

Le comportement de la décharge s'est révélé être beaucoup plus instable dans le cas réactif que dans le cas non-réactif et le système s'est révélé particulièrement sensible vis à vis de la composition des réactifs.

Par ailleurs les résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats issus de modèles cinétiques présentés dans le chapitre III. Cette comparaison a montré un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de réacteur hétérogène tant au niveau des ordres de grandeurs qu'en ce qui concerne les tendances.

Certaines limites du modèle ont toutefois été identifiées. En particulier, l'amélioration du modèle passera vraisemblablement par une meilleure prise en compte de la fraction de gaz soumise au plasma.

Bien que préliminaires, les résultats obtenus au cours de cette étude sont extrêmement encourageants et l'évolution par rapport aux travaux antérieurs réalisés au CEP est tout à fait significative. Ce qui confirme le fort potentiel de cette technologie.

Cependant, la torche plasma est encore loin d'être optimisée et le couplage plasma écoulement réactif nécessitera encore d'importants efforts tant sur le plan théorique qu'expérimental.

⁵⁹ Infra Rouge Non Dispersif associé à un Détecteur de Conductivité Thermique

⁶⁰ Chromatographie en Phase Gazeuse associé à un Détecteur de Conductivité Thermique

Conclusion générale

Actuellement, l'hydrogène est presque exclusivement utilisé en tant que produit chimique et ses applications énergétiques sont extrêmement limitées. Néanmoins avec le développement des piles à combustible et la nécessité de réduire les émissions de dioxyde de carbone, son utilisation en tant que vecteur énergétique offre des perspectives largement supérieures aux utilisations actuelles.

La production industrielle d'hydrogène est maîtrisée et fait appel à des procédés matures et optimisés. Cependant, l'utilisation directe d'hydrogène comme vecteur énergétique pour des applications embarquées, doit faire face à l'absence d'infrastructure de distribution et à des difficultés technologiques liées au problème du stockage de l'hydrogène. Une étape transitoire probable avant le passage à une infrastructure "direct hydrogène", consiste à produire l'hydrogène à bord du véhicule à partir des carburants automobiles traditionnels. Les dispositifs de reformage embarqués sont des systèmes complexes et non optimisés qui sont aujourd'hui principalement basés sur des procédés catalytiques. Ces systèmes souffrent de certaines limites en terme notamment de compacité, de temps de réponse et d'empoisonnement des catalyseurs. Parmi les solutions alternatives, l'utilisation de plasma suscite un intérêt croissant. Les systèmes plasma, en tant que générateurs d'espèces actives, s'affichent en effet comme des systèmes prometteurs de part leur aptitude à réaliser des réactions qui s'apparentent à de la catalyse en phase homogène.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de recherches menées depuis une quinzaine d'années par le Centre d'Energétique et Procédés de l'école des Mines de Paris, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbure par voie plasma. Il concerne plus particulièrement la production de gaz de synthèse assistée par plasma hors équilibre à partir d'essence.

Les principaux objectifs de ce travail concernent : le développement d'une nouvelle technologie plasma non thermique et son évaluation par rapport aux systèmes existants, l'étude des réactions mises en jeu dans ce type de système afin de mieux comprendre le rôle catalytique du plasma, le développement de connaissances génériques dans le domaine de la combustion assistée par plasma.

Nous avons été amenés à développer une technologie plasma à arc non thermique originale qui est apparue particulièrement adaptée pour l'application visée. Différents prototypes de torches plasma fonctionnant à haute tension, et à faible courant, ont été développés. Ces différents prototypes ont conduit à la mise au point d'une géométrie de torche originale. Par ailleurs, pour répondre au besoin de contrôler en continu la puissance fournie dans la décharge, nous avons été amenés à spécifier et alimenter cette torche à partir d'une source électronique haute tension originale de type convertisseur à résonance.

Le système couplé a fait l'objet d'une caractérisation approfondie dans le cas "non réactif". Ce nouveau système a permis de mettre en évidence l'existence de différents régimes de fonctionnement : un régime filamentaire essentiellement gouverné par la source électrique ; un régime de glidarc gouverné à la fois par la source électrique et par les effets thermiques et hydrodynamiques et un régime continu principalement gouverné par les effets thermiques et hydrodynamiques.

En parallèle, ces travaux nous ont amenés à effectuer une étude théorique thermodynamique et cinétique du reformage assisté par plasma. Ces travaux ont montré que, d'un point de vue thermodynamique, la présence d'eau permet d'atteindre des rendements de conversion importants, le rendement optimal étant obtenu dans le cas du vaporeformage pur. Les études cinétiques ont été effectuées en utilisant des schémas réactionnels issus du domaine de la combustion. Ces études nous ont amenés à développer différents modèles de complexité croissante. La première approche a montré que d'un point de vue cinétique le rendement de conversion optimal résulte d'une adéquation complexe entre les différents paramètres de réactions. L'étude de l'évolution temporelle de la composition effectuée dans une deuxième approche a confirmé le rôle essentiel des espèces radicalaires dans la cinétique des réactions de reformage. Dans une troisième approche nous avons mis en évidence le rôle catalytique du plasma qui permet de générer en continu des espèces radicalaires à l'origine du déclenchement des réactions de reformage.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude expérimentale du reformage assisté par plasma hors équilibre. Les expériences se sont déroulées en deux séries d'essais. Elles ont permis de mettre en évidence la forte influence de la géométrie de la torche ainsi que de la composition des réactifs et notamment des ratios O/C et H₂O/C. La première série d'essais a conduit à des rendements de conversion maximums d'environ 40 %. La seconde série d'essais réalisée à partir d'une tuyère plus élaborée a conduit à une plus grande stabilité du système et a permis d'atteindre des rendements de conversion proches de 50 %. Le comportement de la décharge s'est révélé être beaucoup plus instable dans le cas réactif que dans le cas non-réactif et le système s'est révélé particulièrement sensible vis à vis de la composition des réactifs. Par ailleurs les résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats issus de modèles cinétiques présentés dans le chapitre III. Cette comparaison a montré un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de réacteur hétérogène tant au niveau des ordres de grandeurs qu'en ce qui concerne les tendances. Certaines limites du modèle ont toutefois été identifiées. En particulier, l'amélioration du modèle passera vraisemblablement par une meilleure prise en compte de la fraction de gaz soumise au plasma.

Bien que préliminaires, les résultats obtenus au cours de cette étude sont extrêmement encourageants et l'évolution par rapport aux résultats issus des travaux antérieurs réalisés au CEP est significative ce qui confirme le fort potentiel de cette technologie. Cependant, avant d'aboutir à l'intégration d'un système plasma dans un véhicule pour l'alimentation d'une pile à combustible, le système devra être optimisé ce qui nécessitera encore d'importants efforts de recherche tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Nomenclature

AC	Courant alternatif
ARMINES	Association pour la recherche et le développement des méthodes et processus industriels
atm	Atmosphère. 1atm = 1.01325 bar
ATR	Reformage autotherme
Biogaz	Mélange de méthane et de dioxyde de carbone provenant de la fermentation anaérobique de déchets organiques
CEP	Centre Energétique et Procédés de l'école des Mines de Paris
CHEMKIN	Logiciel de calcul de cinétique chimique
C_nH_m	Hydrocarbure
C_p	Chaleur spécifique à pression constante
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
C_s	Carbone à l'état solide
DA	Décharge autonome
DBD	"Dielectric Barrier Discharge" : décharge à barrière diélectrique
DC	"Direct current" : courant continu
DNA	Décharge non autonome
DPI	Drexel Plasma Institute
E	Champ électrique
ECP	Société "Etude Chimique et Physique" fondée en 1997 par A. Czernichowski.
E_n	Energie injectée au cour de l'itération n page 155
ENSIC	Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy
E_{tot}	Energie totale
F	Fréquence
FC	Fuel Cell : Pile à combustible
FCV	Véhicule à pile à combustible
GAT	Réacteur à arc glissant tornado développé par l'équipe du DPI
Glidarc	Réacteur à décharge glissante développé par A. Czernichowski
Glow discharge	Décharge luminescente
GN	Gaz Naturel
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
GREMI	Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés, CNRS université d'Orléans.
H	Enthalpie

H ₂ O/C	Ratio du nombre de molécules d'eau sur le nombre de carbone de l'hydrocarbure.
HFCV	Véhicule hybride à pile à combustible
HPVEE	Logiciel d'acquisition développé par HP
HT	Haute Tension
I	Courant
I _{cc}	Courant de court-circuit
I _{SG}	Courant de transition entre le régime filamentaire et le régime glidarc
I _{GC}	Courant de transition entre le régime glidarc et le régime continu
IGBT	Type de transistor
IR	Infrarouge
j	Densité de courant
JP8	Carburant utilisé dans l'aviation militaire
k _b	Constante de Boltzmann. $k_b = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
LEEI	Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle, CNRS
LPGP	Laboratoire de Physique des gaz et des Plasmas
MCFC	Piles à combustible à carbonates fondus
ME	Multiplication électronique
m _i	Masse de l'élément i
N	Densité moléculaire
NDIR	Détecteur à infrarouge non dispersif
n _e	Densité électronique
NO _x	Oxydes d'azote
O/C	Ratio de l'oxygène provenant de l'air sur le nombre de carbone de l'hydrocarbure.
OAUGP	Décharge luminescente à pression atmosphérique
P	Pression
PAFC	"Phosphoric Acid Fuel Cell", piles à acide phosphorique
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PEM / PEMFC	Proton Exchange Membrane : piles à combustible à membrane échangeuse de protons
Plasmatron	Torche plasma. Dans cette étude ce terme caractérise les torches plasma développées par l'équipe du PSFC-MIT
P _{moy}	Puissance électrique moyenne
POX	Oxydation partielle
PROX	Oxydation préférentielle
PSA	Peugeot Société Anonyme
PSFC-MIT	Plasma Science Fusion Center, Massachusetts Institute of Technology

PSR	Module de CHEMKIN II, simulant un réacteur parfaitement mélangé.
Q	Débit
Q_{CnHm}	Débit d'hydrocarbure
Q_i	Débit de l'espèce i
Q_{tot}	Débit total
R	Résistance de la source
R_b	Résistance de ballast
RF	Radio Fréquence
R_s	Résistance propre de l'étage de redressement et du transformateur
Rotarc	Rotating arc, désigne le réacteur à décharge tournante développé par l'équipe du GREMI
S	Surface
SENKIN	Module de CHEMKIN II, simulant un réacteur à écoulement piston adiabatique.
Sliding discharge	Réacteur à décharge glissante développé par l'équipe du GREMI
SOFC	Piles à combustible à oxyde solide
SP95	Essence sans plomb distribuée en France
Stack	Empilement des cellules de la pile
SYNGEN	Unité pilote de reformage assisté par plasma développé par la société ECP
T	Température
Taux d'H ₂	Taux d'hydrogène
TCD	"Thermal conductivity Detector", détecteur de conductivité thermique
TECHNIX	Société qui produit des alimentations électriques haute tension
THF	Tetrahydrofurane
T_{in}	Température à laquelle sont introduits les réactifs.
T&Twinner	Logiciel de calcul thermochimique
U	Tension
U_{arc}	Tension aux bornes de l'arc électrique
U_0	Tension maximale imposée par le générateur haute tension
UV	Ultra-Violet
v	Vitesse
v_i	Vitesse de l'élément i
V	Volume
W	Puissance électrique fournie au plasma
Water-Shift	Water Gas Shift
W_{elec}	Puissance électrique produite par la pile à combustible

W_{elec_net}	Puissance électrique net produite par le système pile à combustible reformeur
WGS	Water Gas Shift
X	Fraction molaire
Y	Fraction massique

Symboles

α	Rapport de la section froide et de la section totale de la tuyère
η_{tot}	Rendement global du système reformeur plus pile à combustible
η_{PAC}	Rendement net de la pile à combustible
η_{conv}	Rendement de conversion
t_{conv}	Taux de conversion
ΔH	Enthalpie de réaction
ρ_e	Résistivité électrique
ρ	Densité volumique
τ	Temps de séjour
λ	Conductivité thermique
μ	Mobilité

Indices

arc	d'arc
cc	de court circuit
conv	de conversion
e	électronique
eq.	à l'équilibre thermodynamique
gaz	du gaz
in	des réactifs
max	maximum
moy	moyenne
out	des produits
relative	relative

Annexes

Annexe 1

Acquisition électrique

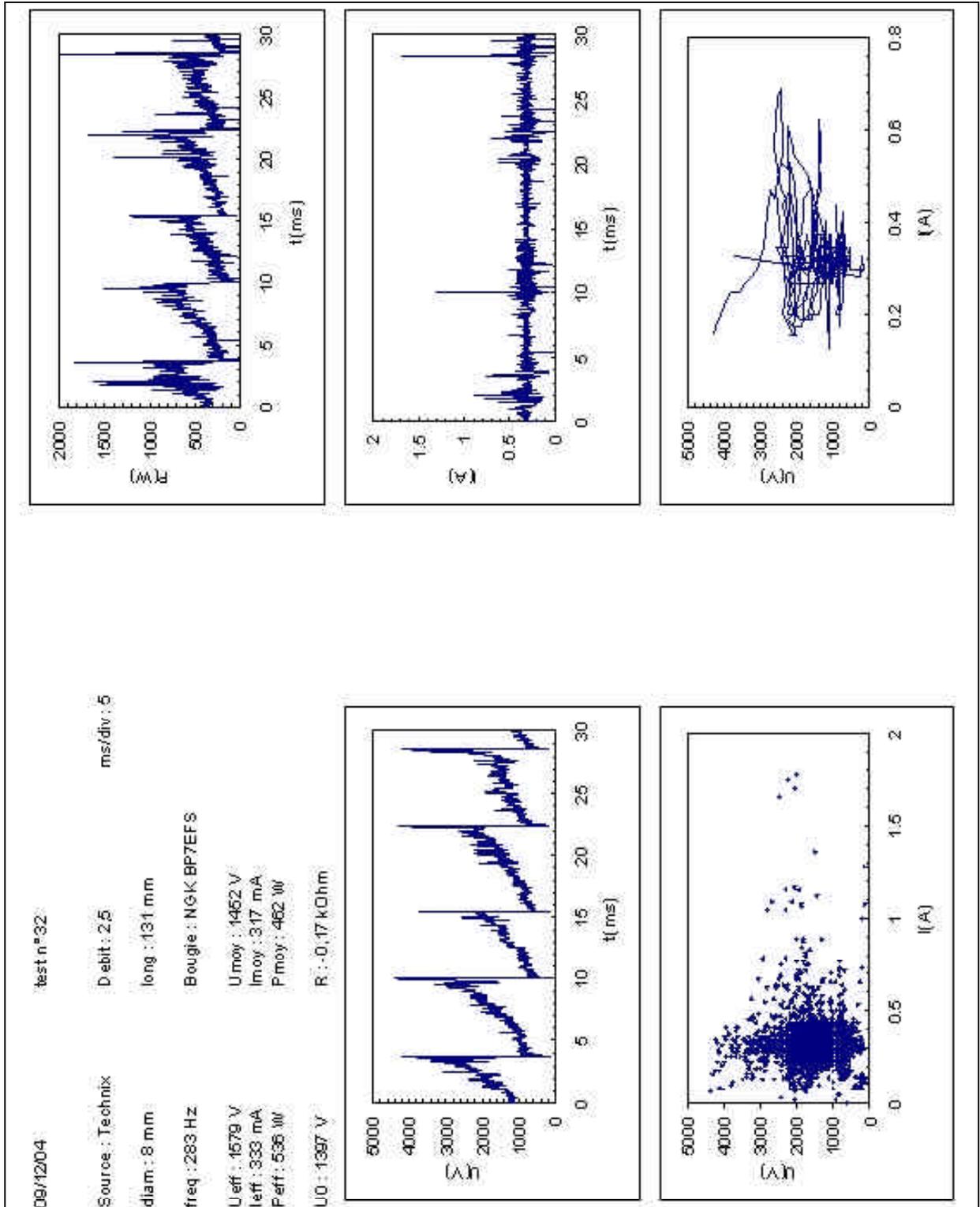


Fig. 191 - Représentation d'une acquisition des paramètres électriques de la décharge

Annexe 2

Résultats de la première série d'expériences

Réactifs			Composition (fractions sèches) du reformat				Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.07	0.43	9.5	10.1	8.0	3.3	500	20.1	62.3	96.1
0.13	1.02	0.43	12.4	11.1	7.6	3.0	500	24.1	63.1	80.1
0.13	0.97	0.43	13.2	11.5	7.2	3.3	500	24.5	61.9	78.8
0.13	0.91	0.43	13.4	11.0	7.5	2.9	500	22.5	56.2	85.6

Table. 15 - Résultats de reformage du 12/08/2004 15h

Réactifs			Composition (fractions sèches) du reformat				Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	0.86	0.32	12.5	11.5	6.4	4.4	510	20.9	55.3	93.9
0.13	0.86	0.43	13.8	11.7	6.5	4.3	510	22.7	57.1	86.4
0.13	0.86	0.49	14.4	11.5	6.8	4.1	510	23.3	57.3	84.4
0.13	0.86	0.55	15.0	11.5	7.0	4.0	510	24.1	58.2	81.5

Table. 16 - Résultats de reformage du 12/08/2004 18h

Réactifs			Composition (fractions sèches) du reformat				Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	0.86	0.43	13.6	11.3	7.3	3.4	500	22	55.2	87.7
0.13	0.80	0.43	13.8	11.4	7.2	3.6	500	20.8	52.2	92.5
0.13	0.80	0.55	13.6	10.6	7.7	3.4	500	19.8	50.4	97.4
0.13	0.83	0.55	13.0	10.0	8.0	3.1	500	19.2	50	100.6

Table. 17 - Résultats de reformage du 12/08/2004 16h30

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	0.97	0.55	14.8	12.6	7.5	2.0	869	500	27.9	63.9	69.2
0.13	0.99	0.55	13.8	11.7	8.0	1.6	866	500	25.7	61.1	74.9
0.13	0.99	0.61	13.9	11.1	8.3	1.5	871	500	25.1	59.7	76.8
0.13	0.97	0.61	14.5	11.1	8.2	1.3	867	500	25.3	57.9	76.2
0.13	0.97	0.55	12.9	10.0	8.7	1.3	865	500	21.9	54.4	88.1
0.13	0.94	0.55	12.8	10.1	8.6	1.5	854	500	21.3	53.3	90.7
0.13	0.94	0.43	11.6	9.9	8.4	1.9	858	500	19.6	52.3	98.4
0.13	0.94	0.32	8.2	9.7	8.0	2.9	851	500	15.6	51.1	123.4
0.13	0.91	0.32	12.3	11.2	7.6	1.6	845	500	21	51.9	91.7
0.13	0.97	0.32	11.7	10.7	7.9	1.1	875	500	21	52.4	92.0
0.13	0.97	0.43	12.8	11.1	7.7	1.0	917	500	22.8	53.6	84.8
0.13	0.91	0.43	14.5	11.7	7.5	1.2	947	500	24.2	53.6	79.6
0.13	0.86	0.43	15.2	11.9	7.4	1.4	933	500	24.1	52.2	80.2
0.13	0.80	0.43	15.7	12.2	7.2	1.8	919	500	23.4	50.5	82.4

Table. 18 - Résultats de reformage du 10/08/2004 17h

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.07	0.43	7.9	9.5	9.4	1.6	837	450	17.3	57.6	100.9
0.13	0.97	0.43	9.5	10.5	8.9	1.8	851	450	18.7	55.8	93.7
0.13	0.97	0.43	12.3	12.0	8.1	2.1	894	510	23.8	61.8	82.6
0.13	0.86	0.43	15.1	13.9	6.8	3.0	891	510	26.9	62.6	73.0

Table. 19 - Résultats de reformage du 09/08/2004 15h40

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CO_2} [%]	X_{CH_4} [%]	T_{out} [°C]	W [W]	h_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.29	0.00	7.6	11.3	6.6	1.9	586	400	22.6	66.1	69.4
0.13	1.18	0.00	9.4	12.2	6.4	1.7	608	390	24.4	64.1	62.7
0.13	1.18	0.22	9.9	12.0	6.6	1.5	608	400	24.8	63.7	63.2
0.13	1.07	0.32	12.4	12.5	6.4	2.3	626	420	26.9	64.2	61.0
0.13	1.07	0.43	12.8	12.0	6.9	2.4	609	450	26.9	65	65.2
0.13	1.02	0.43	13.0	12.0	6.8	2.7	590	450	26	62.9	67.4
0.13	1.02	0.55	12.7	11.3	7.2	2.6	593	470	24.6	61.1	74.1
0.13	0.97	0.55	12.6	11.3	7.1	3.3	593	460	23.5	60.2	76.0
0.13	1.02	0.68	11.5	10.4	7.7	3.1	603	460	22.1	60.4	80.8
0.13	1.07	0.68	11.3	9.6	8.4	1.8	609	510	21.4	57.8	91.6
0.13	0.91	0.68	11.8	10.3	7.6	3.5	598	470	20	54.8	91.0
0.13	0.91	0.55	13.3	12.1	6.7	3.9	581	540	23.7	60.7	87.2
0.13	0.94	0.55	13.8	12.2	6.8	3.3	589	550	25.1	61.7	83.8

Table. 20 - Résultats de reformage du 17/08/2004 15h20

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CO_2} [%]	X_{CH_4} [%]	T_{out} [°C]	W [W]	h_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.16	1.02	0.37	4.6	5.3	10.7	0.1	1271	360	8.7	38.9	133.9
0.16	0.98	0.37	7.8	8.5	9.0	0.2	1272	360	14.7	43.8	79.5
0.16	0.94	0.37	8.7	9.0	8.7	0.3	1244	370	15.5	43.4	77.2
0.16	0.90	0.37	10.0	10.1	8.2	0.4	1217	370	17.3	44.4	69.1
0.16	0.86	0.37	11.5	11.2	7.6	0.7	1190	370	19.3	45.7	62.0

Table. 21 - Résultats de reformage du 05/10/2004 18h

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.23	0.43	4.9	5.8	10.3	0.2	1230	320	11.4	47.8	111.7
0.13	1.18	0.43	7.1	7.3	8.8	0.3	1236	320	15.1	47.6	84.0
0.13	1.13	0.43	9.1	8.8	7.8	0.4	1228	330	18.6	48.9	70.3
0.13	1.15	0.43	9.7	9.6	7.1	0.5	1216	330	20.7	50.9	63.4
0.13	1.15	0.43	9.8	10.0	7.6	0.5	1202	330	21.5	54.3	60.9
0.13	1.07	0.43	10.3	10.7	7.6	0.5	1182	340	21.5	53.3	62.6
0.13	1.02	0.43	10.8	10.7	7.7	0.9	1159	340	21.3	52.9	63.2
0.13	1.07	0.43	9.0	9.2	8.5	0.4	1171	340	18.1	49.9	74.2
0.13	1.13	0.43	7.7	8.3	9.1	0.2	1203	340	16.4	50.1	81.9
0.13	1.18	0.43	7.8	8.6	8.8	0.2	1223	340	17.6	52.3	76.4
0.13	1.23	0.43	7.4	8.3	9.0	0.2	1256	340	17.5	53.9	77.1
0.13	1.29	0.43	7.6	8.4	8.9	0.2	1267	340	18.7	56.7	71.9
0.13	1.31	0.43	5.2	6.0	10.2	0.1	1281	340	12.7	51.1	106.1
0.13	0.97	0.43	13.7	12.7	6.7	1.8	1140	360	26.6	59.4	53.4
0.13	0.91	0.43	11.9	11.6	7.2	1.3	1096	360	21.3	50.6	66.7
0.11	1.32	0.46	8.0	8.3	9.1	0.3	1103	350	19.4	59.1	83.3
0.11	1.24	0.46	10.9	11.1	7.5	0.4	1087	350	26.1	63.2	62.0
0.11	1.16	0.46	11.4	11.5	7.3	0.6	1058	350	25.8	61.1	62.8

Table. 22 - Résultats de reformage du 05/10/2004 14h50

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.18	0.43	8.6	10.8	7.6	1.9	1187	326	21.9	63.3	59.8
0.13	1.18	0.22	9.8	11.5	7.3	0.8	1218	389	24.0	61.6	63.9
0.13	1.13	0.22	9.1	12.7	6.1	3.2	1124	376	24.1	67.8	62.0
0.13	1.18	0.43	7.4	10.7	8.1	1.0	1129	326	20	60.3	65.6

Table. 23 - Résultats de reformage du 07/10/2004 9h50

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.29	0.55	1.9	5.3	6.3	2.0		450	7.3	39	238.7
0.13	1.21	0.82	6.0	8.0	10.0	1.4	780	500	15	59.2	128.4
0.13	1.15	0.82	8.6	9.6	9.0	1.0	900	510	19.3	59	102.0
0.13	1.15	1.15	9.3	8.5	9.6	0.4	940	520	18.7	55.4	106.9
0.13	1.07	1.15	11.0	10.0	9.0	1.2	950	570	21.4	59.1	101.8
0.13	1.13	1.15	9.0	10.5	8.0	2.8	900	540	20.8	64.9	99.6
0.16	1.02	0.87	9.0	8.0	10.0	0.8		580	16.0	49.9	114.4
0.16	0.98	1.47	9.0	8.0	10.0	1.3	1000	600	15.4	49.6	122.3
0.13	1.13	1.15	6.5	8.0	9.0	3.5		600	14.6	59.7	155.9
0.13	1.13	1.15	7.9	9.0	9.0	3.2		650	17.4	63.5	140.7
0.13	1.07	0.43	14.5	14.0	6.5	0.5		650	30.6	65.5	80.2

Table. 24 - Résultats de reformage du 15/11/2004

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.07	0.43	16.5	17.3	4.0	2.0	965	460	37.3	71.9	47.9
0.13	1.07	0.43	16.9	17.1	5.0	3.0	970	460	41.8	87.1	42.8
0.13	1.07	0.55	15.0	14.5	6.0	3.4	1000	370	34.9	78.7	41.8
0.13	1.07	1.15	12.6	13.0	6.7	3.6	1000	480	28.4	73.1	65.5
0.13	1.07	2.15	7.0	11.0	6.1	3.5	980	540	17.5	57.2	118.4

Table. 25 - Résultats de reformage du 16/11/2004

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.07	0.14	14.0	16.0	4.5	1.5	800	420	33.6	69.1	48.8
0.13	1.07	0.14	17.0	17.8	3.5	2.0	890	460	41.5	78.5	43.0
0.13	1.07	0.00	15.0	16.8	4.0	1.3	930	450	36.1	70.7	48.5

Table. 26 - Résultats de reformage du 19/11/2004

Annexe 3

Résultats de la deuxième série d'expériences

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1	0.43	16.7	16.9	4.8	1.2	1140	700	34.8	69.5	75.1
0.13	1	0	15	18.3	2.9	1.3	980	700	34.2	67.7	76.6
0.13	1	0	16	18.8	2.5	1.3	1050	750	36.1	69.2	77.2
0.13	1	0	16.4	18.7	2.7	1.4	1020	750	36.7	70.5	75.7
0.13	1	0	16.3	18.4	2.6	1.8	1055	750	36.2	70.4	76.7
0.13	1	0	17.3	19.3	2.2	1.1	1050	750	39	71.2	71.4
0.13	1	0.21	17	19	2.6	1.2	1020	1000	36.6	71.2	97.5
0.13	1	0.21	18.5	19.5	2.4	1.2	950	1000	39.9	74.4	89.6
0.13	1	0.21	18.8	19.7	2.4	1.1	1000	1000	40.7	75.2	87.8
0.13	1	0.76	18	19	2.5	1.5	1050	1000	38.4	73.3	93.0
0.13	1	0.76	18.2	18.9	3.5	3	990	1000	40.3	84.7	88.6
0.13	1	0.76	14	16.3	3.8	3.7	1010	1000	29.8	71.9	119.7
0.13	1	1.27	11	14.2	4.5	4.3	1030	1000	23.4	65.5	152.7

Table. 27 - Résultats de reformage du 24/08/2005

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
Q _{essence} [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CO2} [%]	X _{CH4} [%]	T _{out} [°C]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1.37	0.43	15.8	15.5	4.6	2	1270	1000	42.3	91.7	84.4
0.13	1.26	0.43	16.2	17.1	4.4	2.2	1190	1000	42.8	93.4	83.5
0.13	1.14	0.43	18.7	17.9	3.9	2.1	1150	1000	44.5	89.2	80.2
0.13	1.03	0.43	21	19.3	3.1	2.5	1130	1000	47	89.1	76.0
0.13	0.97	0.43	23	20	2.9	1.6	1160	1000	48.2	84.2	74.2
0.13	0.91	0.43	22.8	19.8	3.1	2	1150	1000	45.4	81.5	78.7
0.13	1.37	0.43	16	15	5	1.8	1240	1000	41.8	90.3	85.4
0.13	1.14	0.43	18.5	19.5	4.2	1.8	1200	1000	47.4	97.6	75.4

Table. 28 - Résultats de reformage du 19/10/2005

Réactifs			Composition (fractions sèches) et température du reformat					Plasma	bilan		
$Q_{essence}$ [g/s]	Ratio O/C	Ratio H ₂ O/C	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CO_2} [%]	X_{CH_4} [%]	T_{out} [°C]	W [W]	h_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]
0.13	1	1.25	18	14.9	6.6	1.9	1240	1000	34.4	75.1	103.9
0.13	1	1.25	17.6	15	6.5	2	1190	1000	33.9	75	105.3
0.13	1	1.25	18.8	14.9	6.6	2.2	1230	1000	35.9	77.5	99.5
0.13	1	1.25	18	14.6	6.8	2	1240	1000	34.1	75.1	104.8
0.13	1	1.25	17.5	14.9	6.5	2.2	1180	1000	33.7	75.3	106
0.13	1	1.25	17.4	15	6.4	2.3	1190	1000	33.7	75.6	106
0.13	1	1.25	16	14	6.8	2.4	1200	1000	30.2	71.7	118.2
0.13	0.96	1.25	13.4	14.3	6	4.1	1030	1000	26.2	70.8	136.4
0.13	0.96	1.25	15	14.1	6.5	3.9	1100	1000	28.3	73.1	126.3
0.13	0.96	1.25	13.8	14.5	5.9	4.3	1050	1000	27.1	72.5	132
0.13	0.96	1.25	14.7	14.2	6.3	4	1107	1000	28	72.7	127.8
0.13	0.96	1.25	13.5	13.8	6.4	3.8	1060	1000	25.7	69.3	139

Table. 29 - Résultats de reformage du 19/10/2005

Annexe 4

Résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre issus de la littérature

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [kW]	W [W]	η_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Coût H ₂ [kJ/mol]	Références	
PSFC-MIT	Plasmatron Gen.2	POX ⁶¹	Diesel	1.32		10.8	270	46.7	80.9	12.6	[71]	
		POX +Catalyseur		1.51		19.9	190	56	93.8	4	[70]	
				1.21		14.1	230	64.6	94.8	6		
		ATR ⁶² +Catalyseur	1.24	1.8	12.9	150	72.9	100	3.8			
		SR ⁶³ +Catalyseur	1.40	4	9.1	110	64.9	100	4.4			
		ATR +Catalyseur	Méthane	1.46	4.1	11.0	210	63.6	100	7.1		
				1.72	3.4	9.6	210	70.9	100	7.3		
		Plasmatron Gen.3	POX	Huile de soja	1.08		16	700	21.7	56.5	9.3	[74]
					1.47		21.6	200	25.1	69.2	8.8	
					1.66		21.6	200	40.3	100	5.5	
	2			15.6	200		42.7	93.7	7.1			
	2			15.6	0		12.3	35.6	0			
	2.5			15.6	200		47.8	100	6.4			
	Ethanol			2.5	15.6		0	48.5	100	0		
				1.73	24.2		200	40.4	77.5	4.9		
	1.56			24.2	200		43.5		4.5			
	1.73			24.1	200		39.1	56.3	5.1	[78]		
	POX + Catalyseur		Huile de soja	1.08	16	700	39	73.7	8.6			
				Diesel	1.2	33.2	200	29.7	82.4	4.8		
			1.1		33.2	250	27.6	56.5	6.5	[73]		
			Méthane	1.43	22.5	375	26.3	54.1	15			
		1.63		22.5	375	32.3	64.4	12.2	[80]			
		1.83		22.5	375	36.7	73.4	10.7				

⁶¹ POX oxydation partielle

⁶² ATR reformage autotherme

⁶³ SR vaporeformage

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [W]	W [W]	η_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Cout H2 [kJ/mol]	Références	
Drexel Plasma Institute	Décharges coronas	ATR	Iso-octane	1	1.13	18.7	2.2	1.9		1343	[86]	
				1	1.13	18.7	4.2	4.5		977		
				1	1.13	18.7	7.6	4.9		1428		
		ATR + Catalyseur		1	1.13	45.3	2.2	52.3		21.2		
				1	1.13	72.0	2.7	52.4		16.6		
				1	1.13	98.7	3.8	51.6		17.2		
		DR ⁶⁴ (CO ₂ /CH ₄ =1)	Méthane	0		44.4	10	5.9	48.5	748	[85]	
				DR/POX (CO ₂ /CH ₄ =1)		0.34	24.1	10	5.3	27.6		1328
				DR (CO ₂ /CH ₄ =1)		1	33.1	10	6.6	38.9		841
	Gliding Arc Tornado "GAT"	POX	Méthane	1			200	40		12.9	[60]	
				1.1			200	55		8.5		
				1.1			200	62		9.7		
				1.1			200	65		10.9		
				1.2			200	68		8.5		
				1.2			200	74		8.5		
				1.3			200	73		8.9		
				1.3			200	79		8.5		
				1.4			200	71		8.9		
				Arc glissant "glidarc"			POX	Méthane		2		
	1.6	1333	50		69.4	12.5						
	1.33	1520	50		75.8	10.1						
1.14	1590	50	69.8		10.5							
1	2067	50	43.9		12.9							
0.8	1837	50	35		18.1							
0.67	1968	50	30.7		19.4							

⁶⁴ DR reformage à sec

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [kW]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Coût H2 [kJ/mol]	Références	
GREMI	Arc glissant	POX	Méthane	1.79		4.6	35	5.6	11.5	32.3	[97]	
				1.79		4.6	42	8.8	19.6	24.5		
				1.79		4.6	52	11.1	22.4	24		
				1.79		4.6	70	25.2	48.4	14.2		
				1.79		4.6	75	29.7	57.2	12.9		
				2.02		3.4	50	11.7	23.9	29.9		
				1.58		4.1	50	6.1	10.2	46.8		
				1.33		4.7	50	4	4.6	63.3		
				1.15		5.3	50	2.5	2.4	91.78		
				0.93		6.1	50	2.6	3.4	75.48		
	Rotarc	SR	Méthane		4.50	4.5	630	8.7		338.69	[61]	
					4.50	7.2	600	5.8		322.56		
					4.50	10.1	570	4.2		306.43		
					4.50	12.8	570	3.3		306.43		
					4.50	14.3	270	3.1		145.15		
					4.50	15.5	555	2.8		298.37		
					4.50	18.5	420	2.4		225.79		
	Sliding discharge	ATR	Méthane		0.50	2.08	2.7	830	20.8	18.4	273.36	[82]
					0.67	2.00	2.7	830	23.6	20.9	240.34	
					0.80	1.93	2.7	830	24	22.2	237.13	
					1.00	1.83	2.7	830	24.3	22.5	233.95	
					1.33	1.67	2.7	830	24.6	22.5	231.03	
		SR	Méthane			2.33	2.7	700	30	25.4	165.77	
						2.33	2.7	720	29.9	24.8	170.16	
						2.33	2.7	820	27.2	23.5	207.02	
						2.33	2.7	860	39.9	33.5	146.44	
						2.33	2.7	960	30	26.5	211.29	
						2.33	2.7	1000	28.3	25.2	230.77	

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [W]	W [W]	h_{conv} [%]	t_{conv} [%]	Cout H2 [kJ/mol]	Références
SIEMENS	DBD	SR	Méthane		2	596	260	2		3736	[92]
	Faisceau d'électrons	DR CH ₄ /CO ₂ =1	Méthane			3	0.5	0.8	6.7	4076	[94]
		POX		1		2	0.3	0.4	4	6908	
		SR			2	3	0.4	0.6	1.6	5023	
Arc Glissant	POX	Méthane	0.25		1268	70	17	38	74	[95]	

Waseda University	Décharges pulsées	POX	Méthane	1.00	4	5	1.7	45	7761	[125]
				1.00	4	5	4.1	41	3255	
				1.00	4	5	5.3	39	2522	
				1.00	4	5	4.8	35	2803	
				1.00	8	5	2.6	19	3616	
				1.00	0.2	5	4.7	50	4937	
				0.20	11	5	3.3	16	2311	
				2.00	6	5	3.1	15	3539	

Tokyo Institute of Technology	Micro-ondes	SR	n-Hexane (C ₆ H ₁₄)		2	3140	1700	38.7	58	218	[98]
							1800	40.3	60	217	
							2100	45.8	67	210	
							2250	47.2	70	212	
							2500	46.8	72	227	

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [kW]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Cout H2 [kJ/mol]	Références	
ECP / Czernichowski	Glidarc	DR CO ₂ /CH ₄ =0,56	Méthane			20.9	3000	5.3		572.6	[121]	
		DR CO ₂ /CH ₄ =1,14				15.2	3000	10.1		391.8		
		DR CO ₂ /CH ₄ =2,18				10.2	3000	16.1		338.4		
		DR CO ₂ /CH ₄ =1.9	4.7			540	13.8	178.8				
	Glidarc I	POX		Cyclo-hexane	1.00		7.8	330	58.2	96.8	16.8	[122]
				Heptane	0.90		7.6	370	41.4	99.5	26.8	
				Toluène	1.20		7.0	330	58.3	100	18.5	
				Huile de colza	1.11		17.1	180	63.5	91.4	3.9	[123]
					1.20		8.6	84	57.8	96.3	4	
				Diesel	1.40		12.0	280	54.3	100	10.1	
				Gaz naturel	1.30		16.4	790	50.1	100	22	
				Essence SP 95	1.20		11.5	440	65.6	100	13.5	[88]
					1.30		6.2	350	49.1	95.8	26	
					1.11		11.4	440	66.0	98.9	13.5	
				Diesel	1.50		6.4	450	40.5	90.2	38.7	
					1.40		11.7	280	55.1	99.8	10.2	
				Gaz naturel	1.25		15.2	790	53.6	97.9	22.1	
				Propane	1.40		40.0	170	21.1	98.5	4.8	
				JP8	1.37		3.2	130	47.2	92.6	20	[124]
					1.29		6.0	130	53.2	95.4	9.6	

Equipe	Système	Procédé	Combustible	O/C	H ₂ O/C	Combustible [kW]	W [W]	h _{conv} [%]	t _{conv} [%]	Cout H2 [kJ/mol]	Références
Centre d'Energetique et Procédés	Arc glissant	ATR	Essence désulfurée	0.25	2.5	10.0	1000	2.2	1.2	992	[54]
				0.5	2.5	10.0	1000	2.3	1.9	949	
				0.5	2.5	10.0	1000	3	10.5	727	
				0.8	2.5	10.0	1000	5.5	4.2	397	
				0.5	2.5	10.0	1000	8	3.2	273	
				1	2.5	10.0	1000	12.3	5.4	177	
		SR	Essence désulfurée	1	10.0	1000	28	60	78		
				2	10.0	1000	27	60	81		
				3	10.0	1000	26	60	84		
				4	10.0	1000	23.5	60	93		
				5	10.0	1000	29	60	75		
				3	7.0	1000	28	60	107		
				3	11.0	1000	18	60	111		
				3	15.0	1000	15.5	60	97		
	3	18.0	1000	10	60	126					
	Torche Plasma	ATR	Essence désulfurée	1.37	0.43	5.7	1000	42.3	91.7	84.4	2 ^{ème} série d'essais, résultats des expériences du 19/10/2005
				1.26	0.43	5.7	1000	42.8	93.4	83.5	
				1.14	0.43	5.7	1000	44.5	89.2	80.2	
				1.03	0.43	5.7	1000	47.0	89.1	76.0	
				0.97	0.43	5.7	1000	48.2	84.2	74.2	
				0.91	0.43	5.7	1000	45.4	81.5	78.7	
				1.37	0.43	5.7	1000	41.8	90.3	85.4	
				1.14	0.43	5.7	1000	47.4	97.6	75.4	
				1	1.25	5.7	1000	34.4	75.1	103.9	
				1	1.25	5.7	1000	33.9	75	105.3	
				1	1.25	5.7	1000	35.9	77.5	99.5	
				1	1.25	5.7	1000	34.1	75.1	104.8	
1				1.25	5.7	1000	33.7	75.3	106		
1	1.25	5.7	1000	33.7	75.6	106					
1	1.25	5.7	1000	30.2	71.7	118.2					
0.96	1.25	5.7	1000	26.2	70.8	136.4					
0.96	1.25	5.7	1000	28.3	73.1	126.3					
0.96	1.25	5.7	1000	27.1	72.5	132					
0.96	1.25	5.7	1000	28	72.7	127.8					
0.96	1.25	5.7	1000	25.7	69.3	139					

Références bibliographiques

- [1] Association Française de l'Hydrogène, AFH2, Les données de base sur l'hydrogène, fiche n° 2.1, Rev.0-mars 2001, www.afh2.org.
- [2] E. Feund, L'hydrogène comme vecteur énergétique : concurrence ou complémentarité avec les combustibles fossiles, extrait de la lettre n°20 Energies et Matières premières, publication Ministère de l'Economie des finances et de l'industrie, second trimestre 2002.
- [3] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, Le reformage catalytique : Application à la production embarquée d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ou d'alcools, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26 (4), pp.93-106, 2001.
- [4] J.P. Jonchère, Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles, Association Française de l'Hydrogène, AFH2, Mémento de l'hydrogène, fiche 3.1, www.afh2.org.
- [5] J.R. Rolstrup-Nielsen, Activity of Ni catalyst for steam reforming of Hydrocarbons, *J. Catal.* 31, p. 173, 1973.
- [6] D. Duprez, A. Miloudi, G. Delahay, R. Maurel, Selective Steam Reforming of Aromatic Hydrocarbons, *J. Catal.* 90, p. 292, 1994.
- [7] D.C. Grenoble, The chemistry and catalysis of the Water/Toluene reaction, *J. Catal.* 51, p. 203, 1978.
- [8] C.N. Sutterfield, Heterogenous Catalysis in industrial practice, Mc Graw-Hill (Ed.), New York 1991.
- [9] J.R. Rolstrup-Nielsen, Steam reforming Catalysts, Teknisk Falag, Copenhagen, 1975.
- [10] C. Raimbault, l'hydrogène industriel : synthèse, purification, l'actualité Chimique, pp. 17-23, Mai 1997.
- [11] P. Marty, M. Falempe, D. Grouset, Autothermal reforming of liquid fuels, Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec, 2000.
- [12] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni, *Int. J. of Hydrogen Energy* 31, pp. 555-561, 2006.
- [13] J.-B. Donnet, R. Chand Bansal, M.-J. Wang, *Carbon Black*, 2nd ed, rev. & expanded, Science and Technology, marcel dekker ed.
- [14] D. Duprez, Selective Steam Reforming of aromatic compounds on metal catalysts, *J. Appl. Catal. A General*, 82, p. 111, 1992.

- [15] J.P. Euzen, P. Trambouze, Les grandes installations chimiques, Evolution progressives ou sauts technologiques, l'actualité chimique, pp. 33-41, Janvier-Février 1996.
- [16] L. Fulcheri, Y. Schwob, From methane to hydrogen, carbon black and water, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 20, No. 3, pp. 197-202, 1995.
- [17] L. Fulcheri, Y. Schwob, G. Flamant, Comparison between New Carbon Nanostructures Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades J. Phys. III France, 7, pp. 491-503, 1997.
- [18] L. Fulcheri, Y. Schwob, Comparison between two carbon nanostructures : furnace and acetylene blacks, High Temp. Chem. Processes, 3, pp. 575-583, 1998.
- [19] Brevet Armines : Procédé pour la fabrication de suies carbonées à microstructures définies, BF 9301554 du 05/02/1993. Extension PCT / WO94 / 17908 : Europe (EP 0 682 561 B1), Norvège, US 6,099, 696, Canada, Japon.
- [20] Armines Patent : Device and method for converting carbon containing feedstock into carbon containing materials, having a defined nanostructure, du 19/09/2000, PCT / EP01 / 10835, WO 02/24819.
- [21] N. Muradov, Emission-free fuel reformers for mobile and portable fuel cell applications, Journal of power Sources 118, pp. 320-324, 2003.
- [22] M. Steinberg, H.C. Cheng, Int. J. Hydrogen Energy, 14, p. 797, 1989.
- [23] R. Aiello, J.E. Fiscus, H. Conrad Zur Loye, M.D. Amiridis, Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂ : catalysts deactivation and regeneration, Appl. Catal. A : General, 192, pp. 227-234, 2000.
- [24] A.-S. Corbeau, Histoire de la pile à combustible, <http://www.annso.freesurf.fr>.
- [25] L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie, Clefs CEA n° 50, 2004-2005.
- [26] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of alloys and compounds, Vol. 293-295, pp. 877-888, 1999.
- [27] www.ovonic-hydrogen.com.
- [28] P. Bénard, R. Chahune, Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons, Int. J. of Hydrogen Energy 26, pp. 849-855, 2001.
- [29] A.C. Dillon and al. : Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature, Vol. 386, pp. 377-379, 1997.
- [30] D. Langohr, Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés, rapport de thèse, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [31] H. Lee and al., Nature, 434, 743, 2005.

-
- [32] R. Westerholm, L.J. Petterson, Multi-Fuel Reformers for automotive Fuel Cell Applications, KFB, 1999.
- [33] M. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal Plasmas fundamentals and applications, Vol. 1, Plenum press, plenum publishing corporation, 1994, ISBN 0-306-4460-3.
- [34] A-M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, Plasmas froids de décharge, Techniques de l'Ingénieur, D 2 830, 1998.
- [35] J. Reece Roth, Industrial Plasma Engineering, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001, ISBN 0-7503-0318-2.
- [36] Plasmas Froids, génération, caractérisation et technologie, publications de l'Université de Saint-Etienne, ISBN 2-86272-39-8.
- [37] P. Tardiveau, E. Marode, Mécanismes d'amorçage à une pression supérieure à la pression atmosphérique, communication, Ecole thématique du Réseau "Plasmas froids", 2002.
- [38] A. Bourdon, Propagation d'un streamer dans l'air, Dépollution par plasmas non thermiques, communication, Ecole thématique du Réseau "Plasmas froids", 2002.
- [39] J.-M. Pouvesle, Génération de plasmas non thermiques à la pression atmosphérique, communication, Ecole thématique du Réseau "Plasmas froids", 2002.
- [40] A. Bourdon, K. Hassouni, E. Marode, P. Ségur, J. Paillol, Modélisation des décharges filamenteuses à la pression atmosphérique, communication, Ecole thématique du Réseau "Plasmas froids", ECOMOD 2003.
- [41] N. Yu Babaeva, G.V. Naidis, Simulation of stepped propagation of positive streamers in SF₆, J. Phys. D : Appl. Phys. 35, pp. 132-136, 2002.
- [42] K. Hassouni, A. Bourdon, Etudes des écoulements hors équilibre thermochimique, 3èmes Journées du réseau "Plasmas Froids", communication, Bonascre 2004.
- [43] R. J. Heaston, Investigation of methane and Methane steam Reactions in an Argon Plasma. Dissertation, Ohio State Univ, Columbus, 1964.
- [44] C.H. Leigh and E.A. Dancy, Etude de la reformation du gaz naturel par un arc plasma. Proc. of Int. Study and application of transport Phenomena in Thermal Plasmas, Odeillo, France, Paper I.5, 1975.
- [45] T. Fujii, Y. Aoki, N. Yoshioka, M. Rea, Removal of NO_x by DC corona reactor with water, Journal of Electrostatics 5152, p.814, 2001.
- [46] J. Ekchian, V. Nowak, and J. Rush, a compact corona discharge device for non-thermal plasma, Litex Inc, www.litexcorp.com.
- [47] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, Sable glow plasma at atmospheric pressure, J. Phys. D : Appl. Phys. 21, pp. 838-40, 1998.

- [48] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. moriwaki and S. Okazaki, The mechanism of the stabilization of a glow plasma at atmospheric pressure, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 23, pp.1125-1128, 1990
- [49] R. Ben Gadri, One atmosphere glow discharge structure revealed by computer modeling *IEEE Trans. Plasma Sci.* 27, pp. 36-37, 1999.
- [50] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps and al. , Mechanisms of a glow discharge at atmospheric pressure controlled dielectric barrier, *J. Appl. Phys.* 83, pp. 2950-2957, 1998.
- [51] P.P. Woskov, K. Hadidi, Large Electroless Plasmas at atmospheric pressure sustained by a microwave Waveguide, *IEEE Transactions on plasma science*, Vol. 30, N° 1, pp. 156-157, February 2002.
- [52] A. Czernichowski, M. Czernichowski, Further development of plasma sources : Glidarc-III, publication interne, ECP- Glidarc Technologies, www.glidarc-tech.com.
- [53] A.A Fridman, A. Petrousov, J. Chapelle, J.-M. Cormier, A. Czernichowski, H. Lesueur, J. Stevefelt, Modèle physique de l'arc glissant, *J. Phys. III France*, vol. 4, pp. 1449-1465, 1994.
- [54] T. Paulmier, L. Fulcheri, Use of non thermal plasma for hydrocarbon reforming *Chemical Engineering Journal*, 106, pp. 59-71, 2005.
- [55] J.-M. Cormier and I. Rusu, Syngas production via methane steam reforming with oxygen : plasma reactors versus chemical reactors, *J. Phys. D Appl. Phys.* 34, pp. 2798-2803, 2001.
- [56] E. Hnatiuc, Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants, chapitre 10 : procédés basés sur les décharges électriques, édition Tec & Doc.
- [57] A. Ranaivosoloarimanana, Caractérisation électrique et énergétique des arcs glissants. Quelques applications en plasma-chimie de composés azotés carbonés et soufrés, Rapport de Thèse, Université d'Orléans, Physique des Plasmas, 1997.
- [58] L.Delair, J.L. Brisset et B.G. Chéron, Amorcage et développement d'un arc glissant atmosphérique, communication, 5^{ème} Journées d'Etudes sur les Fluctuations des Arcs, Toulouse (France), 13-14 mars 2001.
- [59] K. Iskenderova, P. Porshnev , A. Gutsol, A. Saveliev, A. Fridman, L. Kennedy, T. Rufael, Methane conversion into syn-gas in gliding arc discharge, proceedings, 15th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC 15, Orléans, 2001.
- [60] C.S. Kalra, A.F. Gutsol and A.A. Fridman, Gliding Arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxydation, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 33, 1, pp. 32-41, 2005.
- [61] J.-M. Cormier, P. Lefauchaux and al. , the use of plasmas in catalysis : catalyst preparation and hydrogen production, Elsevier Paris, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26 (4), pp. 69-77, 2001.
- [62] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Plasma catalytic reforming of methane, *Int. J. of Hydrogen Energy* 24, pp. 1131-1137, 1999.

-
- [63] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Plasma reforming of diesel fuel, MIT internal publishing, PSFC/JA-99-4, 1999.
- [64] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Plasma Catalytic reforming of natural gas, MIT internal publishing, PSFC/JA-99-JA-16, 1999.
- [65] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Experimental Evaluation of SI Engine Operation Supplemented by Hydrogen Rich Gas from a compact Plasma Boosted Reformer, SAE Technical Paper Series 2000-01-2206.
- [66] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., System optimization and cost analysis of plasma catalytic reforming of hydrocarbons, MIT internal publishing, PSFC/JA-99-17, 1999.
- [67] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, After treatment of diesel vehicle emissions using compact plasmatron fuel converter-catalyst systems, MIT internal publishing, PSFC/RR-00-1, 2000.
- [68] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Fuel converters for reforming of liquid hydrocarbons, Status report, MIT communication August 18, 2000.
- [69] L. Bromberg, A. Rabinovich, N. Alexeev and D.R. Cohn, Emissions reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters, International Journal of Hydrogen Energy 26 , pp. 1115-1121, 2001.
- [70] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Hydrogen manufacturing using low current, non thermal plasma boosted fuel converters, MIT internal publishing, PSFC/RR-01-1, 2001.
- [71] L. Bromberg, D.R. Cohn and al., Homogeneous charge compression ignition control by the use of plasmatron fuel converter technology, MIT internal publishing, PSFC/JA-01-18, 2001.
- [72] L. Bromberg, A. Rabinovich, J. Heywood and D.R. Cohn, Onboard plasmatron generation of hydrogen rich gas for diesel engine exhaust after treatment and other application, MIT internal publishing, PSFC/JA-02-30, 2002.
- [73] L. Bromberg, S. Crane, A. Rabinovich, Y. King, D. R. Cohn, J. Heywood, N. Alexeev and A. Samokhin, Hydrogen generation from plasmatron reformers: A promising technology for Nox adsorber regeneration and other automotive applications, MIT internal publishing, PSFC JA-03-27, 2003.
- [74] L. Bromberg, D.R. Cohn, K. Hadidi, Plasmatron Reformation of Renewable Fuels, MIT internal publishing, PSFC/JA-05-3, 2005.
- [75] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, and al., Onboard Plasmatron Hydrogen for Improved Vehicles, MIT internal publishing, PSFC JA-06-3, 2006.
- [76] L. Bromberg, K. Hadidi, D.R. Cohn, Experimental investigation of plasma assisted reforming of propane, MIT internal publishing, PSFC/JA-05-15, 2005.

- [77] Dancy, E. Terence, A. Edana, Arc reforming hydrocarbons, granted to Sidbec-Dosco Ltd., Hydro-Québec, Canadian Patent, No. 1059065, issued 790724, Class 204-100, 1979.
- [78] L. Bromberg, D.R. Cohn, K. Hadidi, J. B. Heywood and A. Rabinovich, Plasmatron fuel reformer development and internal combustion engine vehicle applications, MIT internal publishing PSFC/JA-05-22, 2005, Diesel emission reduction (DEER) Workshop 2004, Coronado CA.
- [79] N. Margarit Bel, J.B. Heywood, L. Bromberg, Simulation of hydrogen generation from methane partial oxidation in a plasma fuel reformer, MIT internal publishing, PSFC/RR-05-1, 2005.
- [80] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, and al., Onboard Plasmatron Hydrogen for Improved Vehicles, MIT internal publishing, PSFC/JA-06-3, 2006.
- [81] J.-M. Cormier, I. Rusu and A. Khacef, On the use of a magnetic blow out glidarc reactor for the syngas production by steam reforming, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC16, Taormina, 2003.
- [82] F. Ouni, A. Khacef and J.-M. Cormier, Methane Steam reforming with oxygen in a sliding discharge reactor, 17th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 17, Toronto, 2005.
- [83] A.A. Fridman and al., electrical discharges in the reverse vortex flow – tornado discharges, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.
- [84] K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel, Decomposition of iso-octane using a Dielectric Barrier Discharge reactor, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.
- [85] O. Mutaf-Yardimci, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L. A. Kennedy, Employing plasma as catalyst in hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 12, pp. 1109-1111, 1998.
- [86] M.G. Sobacchi, A.V. Saveliev, A.A. Fridman, L.A. Kennedy and al., Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels, Int. J.of Hydrogen Energy 27, pp. 635-642, 2002.
- [87] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, GlidArc-assisted reforming of carbonaceous feedstocks into synthesis gas. Detailed study on Propane, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.
- [88] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, Non catalytical reforming of various fuels into syngas, France-Deutschland Fuel Cell Conference on "Materials, Engineering, Systems, Applications" proceedings, Forbach (France) – Saarbrücken (Germany), 2002.

-
- [89] A. Czernichowski, P. Czernichowski and K. Wesolowska, "Plasma-assisted reforming of some liquid fuels into synthesis gas", 6th European SOFC Forum proceedings, 2004.
- [90] A. Czernichowski, Glidarc Assisted Preparation of the synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases, Oil & Gas Science and Technology - Rev, IFP, Vol.56, No. 2, pp. 181-198, 2001.
- [91] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, Glidarc-assisted reforming of propane into synthesis gas, www.glidarc-tech.com.
- [92] T. Kappes, W. Schiene and T. Hammer, Energy balance of a Dielectric Barrier Discharge reactor for hydrocarbon steam reforming, 8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry proceedings, HAKONE 8, Estonia, 2002.
- [93] W. Schiene, T. Kappes, T. Hammer, Non-thermal plasma induced steam reforming of methane, 15th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 15, Orléans, 2001.
- [94] T. Kappes, T. Hammer and A. Ulrich, Methane reforming with low energy electron beams, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.
- [95] M. Vega, T. Kappes, G. Lins and F. Dinkelacker, Plasma Reforming Enhanced Methane Combustion, 17th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 17, Toronto, 2005.
- [96] O. Aubry, C. Met, A. Khacef, J.-M. Cormier, On the use of non thermal plasma reactor for ethanol steam reforming, Chemical Engineering Journal 106, pp.241-247, 2005.
- [97] C. Met, E. El Ahmar, O. Aubry, J.-M. Cormier and A. Khacef, On the use of a non thermal plasma for hydrogen fuel enrichment, 17th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 17, Toronto, 2005.
- [98] H. Sekigushi, Y. Mori, Steam plasma reforming using microwave discharge, Thin Solid Films 435, pp. 44-48, 2003.
- [99] S. Kado, K. Urasaki and Y. Sekine, Direct conversion of methane into valuable products with DC pulse discharge, 15th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 15, Orléans, 2001.
- [100] Y. Sekine, K. Urasaki, S. Kado, S. Asai, M. Matsukata and E. Kikuchi, Steam reforming of hydrocarbons and alcohols using non-equilibrium pulsed discharge, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.
- [101] Y. Sekine, S. Akai, K. Urasaki, S. Kado, E. Kikuchi, M. Matsukata, Development of liquid fuel reformer using low energy pulse discharge at room temperature, 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.

- [102] H. Okutsu, S. Akai, K. Urasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata, S. Kado, F. Haga and Y. Sekine, Hydrogen production from biomass- ethanol at ambient temperature with novel diaphragm reactor, 17th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 17, Toronto, 2005.
- [103] Club E.D.F Arc électrique, L'arc électrique et ses applications, éditions du CNRS, 1984.
- [104] A.-M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, Plasmas froids de décharge, Techniques de l'ingénieur, D-2830.
- [105] H. Foch, H. Piquet, Hautes tensions alternatives, Génération de plasmas non thermiques à la pression atmosphérique, Réseau Plasmas Froids, Ecole du CNRS 2002.
- [106] H. Foch, Dualité dans les convertisseurs statiques, Techniques de l'ingénieur, D 3 154-1.
- [107] J.-P. Salanne, H. Piquet, Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation, rapport de thèse, école doctorale GEET, spécialité génie électrique, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [108] F. Richard, J.-M. Cormier and al. Physical study of a gliding arc discharge, J. Appl. Phys., 79, pp 2245-2250, 1996.
- [109] J.-M. Cormier and al., H₂S destruction in 50 Hz and 25 kHz gliding arc reactors, J. Appl. Phys. 84, pp 1215-1221, 1998.
- [110] V. Dalaine, J.-M. Cormier, P. Lefauchaux, A gliding discharge applied to H₂S destruction, J. Appl. Phys., 83, pp 2435-2441, 1998.
- [111] E.W. Kuipers, C. Scheper, J.H. Wilson, H. Oosterbeek, Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis, J. Catal., 158, pp. 288-300, 1996.
- [112] www.petrole-gaz.info.
- [113] B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, J. Aubreton, Logiciel de calculs d'équilibres chimiques complexes : TEM, Dossier de valorisation ANVAR n° 52. 356, 1986.
- [114] P.A. Glaude, V. Warth, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, G.M. Côme, Mécanisme d'Oxydation du n-octane, Int. J. Chem. Kinetics 30, 949, 1998.
- [115] K.J. Hugues, T. Turanyi, A.R. Clague, M.J. Pilling. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. Int. J. Chem. Kinetics 33, pp.513-538, 2001.
- [116] M.S. Benilov and G.V. Naidis, Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels, Int. J. of Hydrogen Energy, 31, pp. 769-774, 2006.
- [117] M. S. Benilov, G. V. Naidis, Simulation of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels, Proc. 16th International Symposium on Plasma Chemistry proceedings, ISPC 16, Taormina, 2003.

- [118] Handbook of Chemistry and Physics, 79th edition CRC Press 1998-1999.
- [119] J.C. Amphlett, R.F. Mann and al., Simulation of a 250 kW diesel fuel processor / PEM fuel cell system, J. of Power Sources, 71, pp. 673-678, 1996.
- [120] Spécifications du partenaire industriel RENAULT.
- [121] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chappelle, Electrically Assisted Partial Oxidation of Methane, Int. J. Hydrogen Energy; 19(2), pp.139-144, 1994.
- [122] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, Glidarc-assited production of synthesis gas from biogas, rapport interne de la société ECP, www.glidarc-tech.com.
- [123] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, Glidarc-assited production of synthesis gas from rapeseed oil, rapport interne de la société ECP, www.glidarc-tech.com.
- [124] A. Czernichowski, M. Czernichowski And P. Czernichowski, Partial oxydation of fossil and renewable fuels into the synthesis gas, rapport interne de la société ECP, www.glidarc-tech.com.
- [125] T. Nozaki, A. Hattori and K. Okazaki, Partial Oxydation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor, Catalysis Today N° 98, pp. 607-616, 2004.
- [126] G.Petitpas, J.D. Rollier, communications internes au CEP.
- [127] www.nuvera.com/markets/star.php.

Etude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre

Résumé

L'utilisation directe d'hydrogène comme vecteur énergétique pour des applications embarquées doit actuellement faire face à l'absence d'infrastructure de distribution et à des difficultés technologiques liées au problème du stockage de l'hydrogène. Une étape transitoire possible avant le passage à une économie « direct hydrogène » consiste à produire l'hydrogène à bord du véhicule à partir des carburants automobiles traditionnels. Le reformage assisté par plasma hors équilibre constitue une alternative au reformage catalytique qui, bien que largement utilisé à l'échelle industrielle, reste peu adapté aux contraintes des systèmes embarqués. Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherches menées depuis une quinzaine d'années par le Centre Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbures par voie plasma. Il a conduit à la réalisation et à la caractérisation d'un banc d'essai de reformage assisté par plasma hors équilibre.

Le développement du dispositif expérimental, constitué d'une torche plasma et de son alimentation électrique, s'est appuyé sur la mise au point de deux types de générateurs : un générateur conventionnel basé sur un transformateur haute tension et un générateur électronique original de type convertisseur à résonance qui permet le contrôle continu du courant de décharge dans des conditions de haute tension-faible courant. La caractérisation électrique du système convertisseur / torche plasma, en fonctionnement non réactif à l'air, a permis de distinguer différents régimes de décharge fortement dépendants des régimes thermiques et des paramètres d'écoulement du gaz. La modélisation du reformage de l'octane a montré, au travers d'une étude thermodynamique et d'une étude cinétique basée sur trois approches de complexité croissante, l'influence des principaux paramètres opératoires et a permis de mettre en évidence le rôle du plasma sur les réactions de reformage. Les résultats expérimentaux, en accord avec les résultats théoriques obtenus, ont été comparés aux résultats issus de la littérature. Dans une dernière partie, l'utilisation d'un procédé de reformage plasma comme composant du système global : reformeur / pile à combustible a été étudiée et quelques perspectives d'évolution de la technologie plasma ont été présentées.

Mots clés : Hydrogène – gaz de synthèse – reformage – plasma hors équilibre – arc non thermique – caractérisation électrique – convertisseur à résonance – thermodynamique – cinétique chimique

Theoretical and experimental study of non-thermal, plasma-assisted gasoline reforming

Abstract

The direct use of hydrogen as an energy vector is currently made difficult due to both the lack of distribution infrastructure, and to technical limitations concerning hydrogen storage. Before the attainment of a “direct hydrogen” economy, a possible transitional step could be the production of onboard hydrogen synthesis from conventional car fuels. Non-thermal, plasma-assisted reforming provides an alternative to conventional industrial catalytic reforming, which has limitations when applied to an onboard system. This study is the fruit of fifteen years of research in the field of plasma hydrocarbon conversion, initiated at the Center for Energy and Processes at the *Ecole des Mines de Paris*. The work involved the development and characterization of a non-thermal, plasma-reforming test bench.

The experimental system, composed of a plasma torch and its individual power supply, was developed using two power supplies : a conventional one, based on a high-voltage transformer system, and an original electronic converter, based on resonant converter technology, which allows the continuous control of the mean discharge current under high-voltage, low-current conditions. The non-reactive, electrical characterization of the system composed of the plasma torch and the resonant converters revealed three discharge regimes that were highly dependent on thermal regimes and gas flow. Based on a thermodynamic study and on three chemical kinetics models, the octane-reforming modeling made clear both the main operating parameter influences and the role of plasma activity on reforming reactions. Experiment results were in line with theoretical results and compared with published work. Lastly, a study of the plasma reforming device as component of a global fuel cell / reformer system was presented, as well as outlooks of the current plasma technology.

Key words : Hydrogen – syngas – reforming – non-thermal plasma – non thermal arc – electrical characterization – resonant converter – thermodynamic – chemical kinetics

Laboratoire d'accueil : Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris
Rue Claude Daunesse – B.P. 207 – F-06904 Sophia-antipolis Cedex

Thèse présentée par : Jean-Damien ROLLIER le 27 juin 2006

Discipline : “Energétique” - Ecole des Mines de Paris