HAL
open science

Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse

Guillaume Petitpas

To cite this version:

Guillaume Petitpas. Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1563 . tel-01138136

HAL Id: tel-01138136

https://pastel.hal.science/tel-01138136v1

Submitted on 1 Apr 2015

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.

ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par

Guillaume PETITPAS

le 23 octobre 2008

Étude du reformage d'hydrocarbures liquides assisté par plasma hors-équilibre pour la production de gaz de synthèse

Directeurs de thèse : Laurent FULCHERI et Rudolf METKEMEIJER

Jury :

M. Jean-Marie CORMIER ..... Président
M. Alain GLEIZES ..... Rapporteur
M. Pierre VERVISCH ..... Rapporteur
Mme Adeline DARMON-FERME ..... Examinateur
M. Hubert PIQUET ..... Examinateur
M. Vladimir SABELNIKOV ..... Examinateur
M. Laurent FULCHERI ..... Examinateur
M. Rudolf METKEMEIJER ..... Examinateur
M. Stéphane BISCAGLIA ..... Invité

À Papy, à Loïc. Vous laissez un grand vide dans nos vies.

À Anna et Oscar. Parce que les alternatives énergétiques, c'est surtout pour vous qu'on les développe…

Nous sommes tous de jeunes barbares que nos jouets neufs émerveillent encore. Nos courses d'avions n'ont point d'autre sens. Celui-là monte plus haut, court plus vite. Nous oublions pourquoi nous le faisons courir. La course, provisoirement, l'emporte sur son objet. Et il en est toujours de même. Pour le colonial qui fonde un empire, le sens de la vie est de conquérir. Le soldat méprise le colon. Mais le but de cette conquête n'était-il pas l'établissement de ce colon ? Ainsi dans l'exaltation de nos progrès, nous avons fait servir les hommes à l'établissement des voies ferrées, à l'érection des usines, au forage de puits de pétrole. Nous avions un peu oublié que nous dressions ces constructions pour servir les hommes. Notre morale fut, pendant la durée de la conquête, une morale de soldats. Mais il nous faut, maintenant, coloniser. Il nous faut rendre vivante cette maison neuve qui n'a point encore de visage. La vérité, pour l'un, fut de bâtir, elle est, pour l'autre, d'habiter.

Antoine de Saint-Exupéry, *Terre des hommes (1939)*

Sustainability stands opposite to overconsumption. Because it is not simple to teach rich people to live like poor, this forms a barrier for the smooth introduction of sustainability in our society.

Georgios Papaefthymiou, *Integration of Stochastic Generation in Power Systems* (2007)

What defines you is not what you think, but what you do.

Jeremy Wong (2005)

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu Laurent Fulcheri, Responsable de l'Équipe Plasma du CEP, qui a dirigé cette thèse. Tout au long de ces trois années, il a apporté des orientations très pertinentes à mes travaux, tout en me laissant l'autonomie nécessaire à mon apprentissage. Pour tout cela, son soutien et ses qualités humaines, je le remercie vivement.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Alain Gleizes et Pierre Vervisch, pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt qu'ils y ont porté . Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Jean-Marie Cormier, Hubert Piquet, Vladimir Sabelnikov et, en particulier, Adeline Darmon. Elle a suivi de près l'avancée de mes travaux, ce qui a permis de donner à ma thèse une dualité - académique/industrielle - que j'ai beaucoup appréciée. Cette thèse a bénéficié d'un financement de la part de Renault SAS et de l'ADEME : je remercie leurs représentants pour leur confiance.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements aux *Hommes de l'Ombre* de ces travaux : José Gonzalez-Aguilar, Maître assistant (HDR) de l'Équipe Plasma, et Noël Traisnel, technicien. José a apporté sa grande rigueur d'analyse et ses connaissances en modélisation, tandis que les compétences techniques de Noël m'ont plus d'une fois sortis d'impasses technologiques a priori insurmontables. J'ai conscience de l'importance de leurs apports dans cette thèse et leur en suis extrêmement reconnaissant. J'ai bien sûr une pensée pour Jean-Damien Rollier : son travail « exploratoire » (thèse EMP 2002-2006) a été fondamental dans l'obtention de mes résultats et l'avancée de mes travaux. Je remercie enfin Rudolf Metkemeijer, co-directeur de cette thèse, pour les discussions très intéressantes que nous avons eues sur l'application système de la technologie.

J'adresse mes remerciements respectueux à Messieurs Didier Mayer et Thierry Ranchin pour la bienveillance avec laquelle ils m'ont accueilli lors de leur mandat de Directeur du laboratoire du CEP Sophia-Antipolis.

Merci à toute l'équipe permanente du CEP Sophia-Antipolis qui contribue quotidiennement au bon fonctionnement du laboratoire et qui facilite grandement la vie du doctorant. Je pense en particulier à Christine, Roseline, Lyliane, Marie-Jeanne et Brigitte (secrétariat), Brigitte et Sylvie (bibliothèque) ainsi qu'à l'équipe informatique.

Je tiens à intégrer dans ces remerciements des personnes qui m'ont permis de me sentir bien au cours de ces 3 années, et donc, indirectement, ont participé au (très) bon déroulement de ma thèse. Ils ont fait de cette expérience un moment unique dans ma vie. J'ai donc une petite pensée pour : Amélie, Sapnaz, Guillermo, Franck et Sabine, Thomas (le Décroissant), Eduardo et Séverine et Locker, la colloc des Floralies mais aussi, last but not least, mes collocs de St Jean. Alex m'a beaucoup appris sur l'informatique, la rigueur de raisonnement et la vie en communauté. Je ne suis pas non plus peu fier de l'avoir « converti » à la conscience énergétique. Florian a été un très bon partenaire de randonnée ... lors de ses courts séjours à l'appart (et encore désolé pour l'appareil photo). Pooran a, elle, été notre petite maman, sa douceur et sa gentillesse ont beaucoup apporté à notre petite famille. On ne peut citer l'une sans l'autre, je veux bien sûr parler de Omid. Sa compagnie et les discussions que nous avons eues ont toujours été des plus agréables. Un merci spécial, aussi, au département des Alpes-Maritimes. Grâce à lui, j'ai pu effectuer de nombreuses activités, partagées entre mer et montagne, qui m'ont permis de travailler sereinement, après les grands bols d'air frais du weekend.

Un grand MERCI aux correcteurs de ce manuscrit : Mr et Mme LABROUSSE, A. Darmon et ma maman.

L'imprimante couleur IMPCEPC 1 m'a fait perdre un temps incroyable lors de l'impression du manuscrit : changement de cartouches (cyan, une couleur???), bourrage(s) papier(s), petites traces de mouches de couleur, erreur E81.108 - annulation de l'impression pour cause mystique, localisation 2 étages plus haut. Pour tout cela, je ne la REMERCIE vivement PAS. Dans le même ordre d'idée, le réseau ENVIBUS est un parfait exemple de ce qu'il ne faut pas faire en matière de transport public pour les salariés. Quotidiennement, il a mis à rude épreuve mes convictions citoyennes et ma patience.

Je ne peux faire abstraction de ma famille dans ces remerciements. Tout d'abord parce que, le cas échéant, ma mère me déshériterait, mais surtout parce qu'une grande partie des mes valeurs et idéaux s'appuient directement sur l'éducation de mes parents et le côtoiement de Cédric et Marie-Laure (frère et sœur, respectivement), et parce qu'ils m'ont toujours fait confiance et activement supporté dans mes choix. Ces remerciements dépassent donc largement la cadre de ma thèse. Kasia et Vincent, je pense aussi à vous ...

Merci, enfin, à Florence.

Table des matières

Remerciements **i**

Table des matières **iii**

Abréviations, Notations et Symboles Mathématiques **vii**

Introduction générale **1**

1 État de l'art - Contexte **7**
1.1 Généralités sur l'hydrogène 7
1.1.1 Problématique du stockage 9
1.1.2 Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures 12
1.2 État de l'art des dispositifs de reformage assisté par plasma hors–équilibre 15
1.2.1 Plasma thermique et hors-équilibre 15
1.2.2 Présentation des dispositifs existants 16
1.2.3 Étude comparative des performances 27
1.3 État de l'art de la simulation 33
1.3.1 Modélisation des réactions chimiques du reformage assisté par plasma 33
1.3.2 Modélisation de l'écoulement 37
1.3.3 Modèles d'arc 38
1.4 Conclusion du chapitre 41

2 Dispositifs expérimentaux et moyens d'analyse **43**
2.1 Système d'alimentation 43
2.1.1 Contrôle des débits 44
2.1.2 Pré-chauffage des réactifs 45
2.1.3 Source électrique 45

2.2 Système de décharge 47
2.2.1 Description du dispositif 47
2.2.2 Classification de la décharge 49
2.3 Le réacteur plasma 50
2.3.1 Estimation des pertes thermiques 52
2.4 Systèmes de diagnostics 52
2.4.1 Analyse des gaz 52
2.4.2 Analyse électrique 55
2.4.3 Analyse spectroscopique 56
2.4.4 Système d'acquisition de données 56
2.5 Conclusion du chapitre 57

3 Analyse du fonctionnement de la torche en milieu non-réactif 59
3.1 Cadre de l'étude 59
3.1.1 Conditions opératoires 59
3.1.2 Comparaison des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau et de l'air à hautes températures 61
3.2 Étude du mode de polarité du système de décharge 63
3.2.1 Domaines d'existence des trois régimes en fonction de la polarité 63
3.2.2 Autres aspects de la comparaison entre les deux modes de polarité 65
3.3 Étude de la géométrie de l'électrode cylindrique 66
3.3.1 Influence de la géométrie de la tuyère dans le cas de l'air 67
3.3.2 Influence de la tuyère dans le cas de l'eau 69
3.3.3 Rappel des principaux résultats de l'étude paramétrique 70
3.4 Influence du régime d'écoulement sur le comportement de la décharge 71
3.4.1 Caractérisation du régime quasi–continu dans le cas de l'air . . 71
3.4.2 Influence du régime dans le cas de l'eau 75
3.5 Étude de l'influence de la pression dans le cas de l'air 77
3.6 Mesure par spectroscopie d'émission 79
3.7 Conclusion du chapitre 81

4 Modélisation du réacteur de reformage assisté par plasma 83
4.1 Modélisation hydrodynamique du réacteur 84
4.1.1 Présentation de la modélisation CFD 84
4.1.2 Résultats : Étude de la zone de mélange – Modèle 3D 90
4.1.3 Influence de la géométrie du réacteur sur le champ des vitesses – Modèle 2D axisymétrique 92
4.2 Simulation des réactions de reformage : Modèle 0D 93
4.2.1 Présentation du modèle 94
4.2.2 Influence de la pression 94
4.3 Simulation des réactions de reformage : Modèle 1D 95
4.3.1 Présentation du modèle 95
4.3.2 Description des principales étapes de la réaction de reformage de l'isooctane 97
4.3.3 Du rôle du plasma dans l'activation de la réaction de reformage 99
4.3.4 Étude de sensibilité du modèle 1D dans le cas de l'essence . . . 103
4.4 Simulation des réactions de reformage : Modèle 2D axisymétrique . . . 112

4.4.1 Présentation générale du modèle 112
4.4.2 Calcul préliminaire : validation du modèle dans le cas de la combustion du méthane 115
4.4.3 Analyse du modèle 2D axisymétrique dans les conditions du reformage du méthane assisté par plasma 115
4.4.4 Utilisation du modèle comme outil de design et d'optimisation 124
4.5 Comparaison entre les modèles 1D et 2D axisymétrique 129
4.6 Conclusion du chapitre 130

5 Étude expérimentale du reformage assisté par plasma hors-équilibre 133
5.1 Cadre de l'étude 133
5.2 Influence de la géométrie 136
5.2.1 Étude paramétrique de l'influence de la tuyère 136
5.2.2 Étude de l'injection d'air en post-tuyère 139
5.3 Étude des paramètres chimiques 139
5.3.1 Influence du rapport O/C 140
5.3.2 Influence du rapport H_2O/C 143
5.3.3 Influence du débit total 146
5.3.4 Étude du cas du vaporeformage pur 146
5.3.5 Influence de la pression 149
5.3.6 Influence de la température du réacteur post-plasma 149
5.4 Aspect multi-carburant 150
5.5 Conclusion du chapitre 153

6 Modélisation versus expérimentation 155
6.1 Cas de l'arc en milieu non-réactif 155
6.1.1 Comparaison avec les modèles issus de la littérature 156
6.1.2 Élaboration d'un modèle d'arc 157
6.1.3 Cas du régime GlidArc d'un plasma d'air 159
6.1.4 Cas du régime quasi-continu d'un plasma d'air 163
6.1.5 Consistance des modèles 164
6.1.6 Utilisation du modèle 167
6.1.7 Cas d'un plasma d'eau 167
6.2 Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles 170
6.2.1 Méthane 170
6.2.2 Isooctane 172
6.2.3 E85 174
6.3 Conclusion du chapitre 175

Conclusion générale 177

Bibliographie 181

Annexe A : Technique de spectroscopie d'émission 191

Annexe B : Schéma de Smooke 193

Annexe C : Utilisation du modèle 1D pour l'évaluation de l'application dépollution Diesel **195**

Abréviations, Notations et Symboles Mathématiques

α	Rapport entre la section de l'arc et celle de la tuyère
A_{ij}	Fréquence de transition entre les états excités i et j
AC	Courant alternatif
Br	Nombre de Brinkman
Cp	Chaleur spécifique
D	Diamètre de tuyère
DC	Courant continu
e	Charge électronique (*1.602 176 487* 10^{-19} *C*)
E	Champ électrique
E/N	Champ réduit
E_{sp}	Énergie spécifique
η	Rendement énergétique
f_0	Fréquence de glissement du GlidArc
f_{ij}	Terme d'oscillation associée à la transition entre les états excités i et j
g_i	Niveau de dégénérescence de l'état i
GJ	Abréviation de "gigajoules"
I	Intensité du courant
$J_0(x)$	Fonction de Bessel d'ordre 0
Kn	Nombre de Knudsen
M	Masse molaire moyenne
Ma	Nombre de Mach
M_i	Masse molaire de l'espèce *i*
μ	Viscosité cinématique
Nm^3/h	Débit de gaz en mètres cube par heure, dans les conditions normales
Nu	Nombre de Nusselt
P	Pression

PCI	Abréviation pour : "Pouvoir Calorifique Inférieur" molaire ou massique
POx	Abréviation pour : "Partial Oxidation (ou Oxydation Partielle)"
PrOX	Abréviation pour : "Preferential Oxidation"
Q_{air}	Débit d'air
R	Constante des gaz parfaits (*8.314 472 J/mol.K*)
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Nombre de Reynolds
ρ	Masse volumique
r_c	Rayon de l'arc
σ	Conductivité électrique
Sc	Nombre de Schmidt
SR	Abréviation pour : "Steam Reforming (ou Vaporeformage)"
T	Température
τ	Taux de conversion
T_0	Température sur l'axe de l'arc
T_m	Température de mélange
U	Tension aux bornes de la décharge
V_e	Vitesse de dérive électronique
WGS	Abréviation pour "Water Gas Shift"
χ_m	Conductivité thermique du mélange
X_i	Fraction molaire de l'espèce *i*
Y	Rapport entre le rayon intérieur et le rayon extérieur dans le cas d'écoulements co–axiaux
$\%_{PCI}$ *ou %PCI*	Rapport entre la puissance électrique du plasma et la puissance thermique injectée (débit multiplié par le PCI de l'hydrocarbure)

Introduction générale

Contexte général

D'après certaines estimations [1], les ressources fossiles satisferaient encore en 2050 plus de 60 % des besoins mondiaux énergétiques (contre 85 % aujourd'hui), qui auront alors plus que doublé... Les émissions résultantes de CO_2 dépasseraient alors largement le seuil de concentration de 500 ppmv au-delà duquel l'augmentation moyenne de la température de l'air atteindra des valeurs inacceptables pour notre environnement [1]. Le complément de l'offre ne pourrait donc être fourni que par les énergies renouvelables et le nucléaire. Partant de ce constat, les solutions technologiques à mettre en place pour répondre à la demande en énergie doivent avoir un double objectif : limiter les émissions de CO_2 issues des énergies fossiles (séquestration, optimisation du rendement énergétique global...) et permettre l'émergence d'énergies non ou faiblement émettrices de CO_2 à grande échelle, notamment les énergies renouvelables.

Selon plusieurs scénarios, l'hydrogène pourrait se présenter comme une solution prometteuse pour la valorisation des énergies fossiles dans le cadre d'une limitation des émissions CO_2 : on parle de « décarbonisation » des hydrocarbures. En effet, la séquestration du CO_2 impose une transformation centralisée du combustible fossile, soit pour utiliser directement son énergie (à travers un cycle combiné ou une centrale de cogénération, par exemple), soit pour en extraire un nouveau combustible, l'hydrogène (opération appelée reformage). L'inconvénient de la première solution est de n'être performante énergétiquement qu'à condition de produire de la chaleur, difficilement exploitable du fait de l'éloignement géographique de la plupart des réservoirs géologiques de grande taille. La seconde solution a l'avantage de mettre à disposition un vecteur énergétique aussi performant que l'hydrocarbure dont il est issu, mais dont l'émission CO_2 est nulle. Un autre scénario envisagé par Muradov [2] propose de valoriser l'hydrocarbure par dissociation : le carbone serait exploité comme matière

[1] Le niveau actuel est de 370 ppmv

première (matériaux de construction, nanotubes, reconstitution des sols...) tandis que l'hydrogène atomique serait valorisé comme vecteur énergétique H_2. L'avantage de cette solution serait de s'affranchir de l'étape de séquestration du CO_2, pas encore maîtrisée à l'échelle industrielle. De plus, les fortes émissions CO_2 liées à l'industrie du ciment et de la métallurgie seraient réduites à travers l'utilisation de matériaux à base de carbone.

L'hydrogène est aussi pertinent dans la valorisation des énergies renouvelables [1]. Soit celles-ci fournissent directement de l'électricité (photovoltaïque, éolien, géothermie) qui est utilisée simultanément ou transformée en hydrogène (par électrolyse de l'eau), soit elles fournissent de l'hydrogène directement (thermochimie) ou indirectement (transformation de la biomasse). L'électrolyse haute température pourrait aussi être directement réalisée à l'aide de la chaleur générée par les centrales nucléaires. Notons que l'hydrogène est le combustible idéal des piles à combustible, le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

Le choix de l'hydrogène comme vecteur énergétique du futur est supporté par de nombreux scientifiques, industriels et politiques, tant au niveau français (programme PACo, CNRT Pile à combustible), qu'européen (6ème PCRDT de l'Union Européenne, Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform, HyWays) et international (États-Unis, Japon, Canada...). Tous reconnaissent que des verrous subsistent mais font confiance aux chercheurs pour les lever à moyen terme. Jusqu'à présent, l'hydrogène n'a pas réussi à devenir un vecteur d'énergie, en raison notamment du coût de la filière énergétique qui reste dissuasif, si l'on considère la chaîne complète depuis la production à partir de diverses sources d'énergie primaire jusqu'à sa distribution aux utilisateurs (par exemple, un véhicule particulier équipé d'une pile à combustible).

Actuellement, l'industrie utilise l'hydrogène surtout pour ses propriétés chimiques, essentiellement dans les usines d'ammoniac (la moitié de la consommation mondiale) et les raffineries de pétrole, en particulier pour la désulfuration de l'essence et du gazole ainsi que pour la production de méthanol. Une petite partie sert néanmoins dans d'autres secteurs comme la soudure, l'industrie du verre, la fabrication de semi-conducteurs et d'aliments. L'hydrogène est très peu utilisé pour sa capacité énergétique, sauf dans des applications très particulières comme la propulsion des engins spatiaux.

Il existe cependant un consensus assez large au niveau européen et au-delà, pour admettre qu'un développement commercial significatif de l'hydrogène et des piles à combustible est possible d'ici 2010-2020 sur certaines niches de marchés prioritaires, comme la propulsion de véhicules de flottes captives, la production stationnaire d'énergie de haute fiabilité ou l'alimentation en énergie durable des appareils électroniques portables. Il est également largement admis que le début de la production commerciale de véhicules particuliers fonctionnant à l'hydrogène n'est pas envisageable avant 2020-2030, sachant que l'Europe a choisi de privilégier une vision où l'hydrogène est produit progressivement, à partir d'énergie non-fossile (nucléaire, renouvelable) ou même fossile si le carbone issu de la combustion est capturé et stocké.

Défis de l'application embarquée

Parmi les différents défis technologiques à relever concernant une utilisation de l'hydrogène à grande échelle, l'application embarquée est soumise à de fortes contraintes. Elle doit en effet proposer une sécurité, une facilité d'utilisation et une autonomie du même niveau que celles des véhicules à moteur à combustion interne actuels. De plus, le stockage de l'hydrogène à bord d'un véhicule repose sur l'existence d'un réseau de distribution dense, loin d'être établi à court et moyen termes.

Parmi les différentes options d'alimentation en hydrogène, l'utilisation de combustibles liquides ou facilement liquéfiables présente des avantages très intéressants vis-à-vis des problèmes de stockage et d'infrastructure de distribution. Une solution permettant de lancer les premières expériences de technologies hydrogène dans les transports résiderait donc dans le développement de reformeurs embarqués (production *in situ*) à partir de carburants commerciaux.

Le procédé spécifique le plus couramment utilisé pour la production d'hydrogène à grande échelle est la vaporeformage du méthane : d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés à l'intérieur d'un four. La réaction nécessite un apport continu d'énergie et la présence d'un catalyseur - généralement du nickel [1].

Le procédé de catalyse hétérogène pour la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures liquides est une solution difficilement applicable au cas des applications embarquées, à cause d'un certain nombre de limites : encombrement, temps de réponse, « empoisonnement » des catalyseurs dû à la présence de soufre dans certains carburants commerciaux, désactivation à cause de la cokéfaction...

Parmi les alternatives envisageables, le reformage par voie plasma suscite un intérêt croissant. Les systèmes plasma, en tant que générateurs d'espèces actives, s'affichent en effet comme des technologies prometteuses de par leur aptitude à réaliser des réactions qui s'apparentent à de la catalyse en phase homogène. Ils permettraient de répondre efficacement à la problématique du reformage embarqué : les réacteurs plasma sont des systèmes compacts, bénéficiant d'une bonne réactivité grâce à la nature des espèces qu'ils engendrent (les réactions impliquant des molécules ionisées sont jusqu'à 100 fois plus rapides que les réactions conventionnelles entre des molécules neutres [3]) et à leur température élevée, et présentant une sensibilité relativement faible aux sous-espèces (coke, soufre...). De plus, il serait possible d'être flexible quant à la nature du carburant précurseur (essence, éthanol, gazole), ce qui n'est pas le cas pour des réactions de catalyse hétérogène.

Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des recherches menées depuis une quinzaine d'années par l'équipe Plasma du Centre d'Énergétique et Procédés (CEP) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbures. Il concerne plus particulièrement la production de gaz de synthèse (mélange H_2 et CO) assistée par plasma hors équilibre à partir d'hydrocarbures liquides. Des travaux précédents, effectués dans le cadre d'une thèse intitulée « Étude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre »[4], ont permis notamment de montrer la faisabilité d'une telle application à

travers la mise en place d'une technologie type faible intensité/haute tension et du banc d'essai associé ainsi que la réalisation d'un modèle numérique.

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer notre connaissance de la technologie et de poursuivre son développement afin d'étudier les possibilités d'amélioration et de se rapprocher d'un système industriel. Une attention particulière sera notamment portée sur les points suivants : clarifier le rôle du plasma dans l'activation de la réaction de reformage, analyser l'interaction entre l'écoulement et l'arc plasma (stabilité, déroulement de la chimie), étudier la mise sous pression et la versatilité du réacteur (capacité à produire de l'hydrogène à partir de différents hydrocarbures), déterminer les conditions opératoires optimales de fonctionnement... L'optimisation du procédé repose sur différentes phases de tests expérimentaux mais ne peut avoir lieu sans une connaissance approfondie des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Pour cette raison, un travail de modélisation est effectué en parallèle (modélisation 1D et 3D) afin de mettre en place, à terme, un outil d'optimisation voire de conception de réacteur.

Ces travaux bénificient d'un co-financement de la part de Renault S.A.S. et de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).

Description du manuscrit

Le mémoire de thèse s'articule suivant 6 chapitres distincts :

Un état de l'art permet tout d'abord de décrire le contexte scientifique dans lequel s'inscrivent ces travaux (chapitre 1). Après une présentation de la problématique du stockage de l'hydrogène, les différents procédés de production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures assistée par voie plasma sont présentés et leurs performances évaluées afin notamment d'exposer les perspectives des reformeurs plasmas dans le domaine. Nous trouverons aussi dans ce chapitre une description des outils de modélisation à notre disposition pour la compréhension des phénomènes en jeu.

L'ensemble des moyens expérimentaux nécessaires à la réalisation des différents tests est ensuite présenté au chapitre 2. Sont successivement abordés : les systèmes d'alimentation, les différentes zones du réacteur plasma à arc faible courant/haute tension (zones de mélange, plasma et post-plasma) et les techniques d'analyse et de diagnostic utilisées tout au long de l'étude.

Vient ensuite la présentation des résultats issus de la caractérisation de la torche plasma dans des conditions non-réactives (air, eau), au chapitre 3. L'influence de la polarité, du régime, de la configuration de décharge et de la pression sur les conditions hydrodynamiques (stabilité de la décharge, importance du volume réactionnel) y est étudiée.

Le chapitre 4 s'intéresse aux travaux de modélisation du réacteur plasma, à travers des approches CFD (mélange) et thermo-cinétiques. Concernant l'approche cinétique, trois modèles de complexité croissante sont présentés : 0D, 1D et 2D axisymétrique (modèle physico-chimique). Ils permettent de comprendre et d'interpréter, dans les limites de l'étude, les mécanismes prépondérants associés au reformage assisté par plasma. La sensibilité d'un modèle au schéma cinétique y est aussi étudiée.

La description des tests expérimentaux permettant la caractérisation de la réaction de reformage assisté par plasma est abordée au chapitre 5. Un ensemble suffi-

samment large de cas a été traité : géométrie de la décharge, débit total, puissance plasma injectée, mélange initial (rapports O/C et H_2O/C). Cette étude paramétrique a notamment pour objectif d'améliorer l'efficacité de la réaction de production d'hydrogène. Certains aspects propres à l'application automobile seront abordés : fonctionnement du réacteur sous pression, capacité du système à utiliser différents carburants (SP95, éthanol, E85, gazole-caractère versatile) et inertie de la réaction.

Enfin, une comparaison entre les approches numériques et expérimentales a lieu dans le chapitre 6. Un modèle simple d'arc permettant d'accéder aux caractéristiques U-I pour le cas de l'air est présenté. Viennent ensuite la comparaison entre les modèles 1D et 2D axisymétrique et des résultats expérimentaux.

CHAPITRE 1

État de l'art - Contexte

La recherche et la mise au point de procédés alternatifs visant la production et l'utilisation de l'hydrogène est un sujet relativement récent [1], en phase avec la prise de conscience énergétique et le vif intérêt suscité par l'émergence de technologies « propres ». L'objet de chapitre est de présenter au lecteur une vision relativement large du contexte de la thèse, en mettant l'accent sur la problématique de l'hydrogène, les solutions à l'étude actuellement dans le domaine du reformage embarqué ainsi que les outils mis à notre disposition.

1.1 Généralités sur l'hydrogène

Le premier scientifique connu à avoir décrit la production de dihydrogène est le Suisse Paracelse (1493-1541). Il fait cette découverte en versant du vitriol sur de la poudre de fer, mais ne comprend pas la nature exacte du gaz dégagé au cours de l'expérience. Le chimiste anglais Henry Cavendish (1731-1810), recommençant les expériences de Paracelse avec plusieurs métaux différents, découvre en 1766 que le gaz ainsi produit est différent de l'air, est inflammable et a une faible densité. Il appelle ce gaz « air inflammable » et s'aperçoit que sa combustion produit de l'eau. Le chimiste français Antoine Lavoisier (1743-1794) ayant confirmé les expériences de Cavendish, propose le mot « hydrogène » pour remplacer l'expression « air inflammable ». Ce mot est formé avec le préfixe hydro (du grec *hudôr*, « eau ») et du suffixe gène (du grec *gennen*, « engendrer »). La production d'électricité à partir d'oxygène et d'hydrogène (effet « pile à combustible ») fut, quant à elle, découverte en 1839 par le Suisse

[1] Une rapide étude menée en mars 2008 sur la base de données *ScienceDirect* montre que 88 % des articles possédant l'expression clé « hydrogen reforming » ont été publiés après 1998, 60 % avec l'expression clé « hydrogen production »

Christian Schönbein. En 1902, Sabatier et Senderens [5] effectuent les premiers essais concernant la production de gaz de synthèse (CO + H_2) à partir d'une réaction entre du méthane et de l'eau.

Aujourd'hui, 96 % de l'hydrogène utilisé est produit à partir de matière fossile (pétrole, gaz naturel et charbon) – voir figure 1.1. La consommation mondiale d'hydrogène est aujourd'hui d'environ 550 milliard de Nm^3 par an, soit environ près de 130 Mtep, représentant moins de 2 % de la consommation mondiale d'énergie. Il est notamment utilisé comme matière de base pour la production d'ammoniac (51 %) et de méthanol (8 %) et pour le raffinage et la désulfuration des produits pétroliers (35 %) [6]. L'application énergétique développée (spatiale) ne représente que 1 % de l'utilisation actuelle de l'hydrogène.

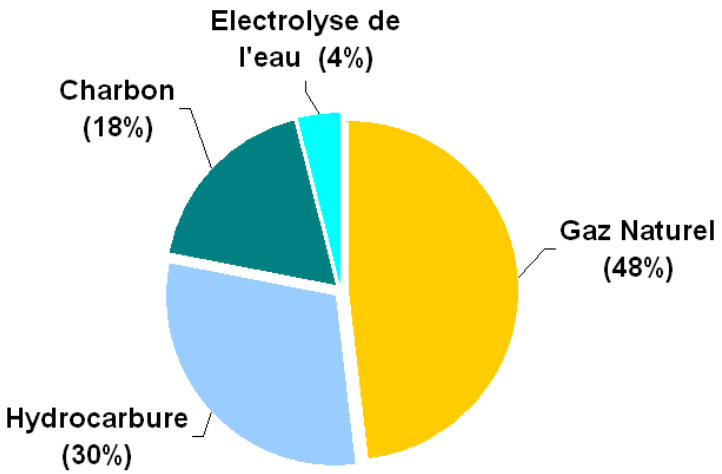


FIG. 1.1: *Principales origines de l'hydrogène dans le monde (2003, [6])*

Le coût de l'hydrogène « du puits au réservoir » est fonction du mode de production choisi. L'IFP [6] donne les ordres de grandeur suivants :

- Reformage du gaz naturel : 22 à 33 €/GJ,
- Gazéification du charbon : 32 à 37 €/GJ,
- Gazéification de la biomasse : 33 à 40 €/GJ,
- Électrolyse de l'eau : 25 à 70 €/GJ.

Compte tenu de ces fourchettes, le vecteur hydrogène reste en 2004 peu compétitif par rapport à l'essence, qui affiche un coût de 8 €/GJ, pour un prix du brut de référence à 25 $ le baril [6]. Cette affirmation mérite toutefois une reconsidération : en juillet 2008, le baril de brut avoisine 136 $ [2]...

Une alternative prometteuse à la double problématique que pose l'utilisation des ressources naturelles en tant que source d'énergie (réserves limitées et sources de pollution avérées - déchets pour le nucléaire, CO_2 (et NOx, HC...) pour les autres) réside sans doute dans la production de l'hydrogène grâce à l'électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité renouvelable (cas « idéal »). Bien que peu compétitive actuellement (de

[2] Soit 15 €/GJ, hors coûts de stockage, transport et distribution

30 à 70 €/GJ, suivant que l'on utilise une technologie éolienne ou photovoltaïque), il est possible que l'augmentation du prix des ressources fossiles et les évolutions technologiques permettent, à terme, d'accroître nettement la pertinence de la filière.

Il existe un consensus assez large au niveau européen et au-delà pour admettre qu'un développement commercial significatif de l'hydrogène et des piles à combustible est possible d'ici 2010-2020 sur certaines niches de marchés prioritaires, comme la propulsion de véhicules de flottes captives, la production stationnaire d'énergie de haute fiabilité ou l'alimentation en énergie durable des appareils électroniques portables [1].

1.1.1 Problématique du stockage

Le secteur des transports représente environ 30 % de la consommation mondiale d'énergie, et est basé à 98 % sur l'utilisation de ressources fossiles [6]. Il constitue donc l'un des secteurs clés de développement de solutions dites *alternatives*. Parmi celles-ci, la solution « hydrogène » présente de nombreux avantages.

En plus des questions d'utilisation, de fabrication et de coût, le stockage est au centre de trois problèmes que pose l'utilisation de l'hydrogène à bord d'un véhicule. La mise en place d'un réseau de distribution exigera d'abord l'émergence d'un mode de stockage standardisé. La sécurité, la fiabilité et la facilité d'utilisation des véhicules à hydrogène devront ensuite être du même niveau que celui des véhicules à moteur à combustion interne actuels. Enfin, le stockage de l'hydrogène, plus difficile et moins performant que celui des carburants classiques, devra idéalement assurer une autonomie similaire à celle des véhicules existants.

À ce jour, trois types de stockage d'hydrogène à bord d'un véhicule sont envisagés [1]. Le stockage sous forme liquide à 20 K (-253 °C) sous 10 bars (1 MPa) permet d'atteindre des densités d'énergie intéressantes mais nécessite des réservoirs à l'isolation thermique poussée afin de minimiser l'évaporation. Le stockage sur des substrats sous forme adsorbée, notamment sur des hydrures métalliques, présente une densité volumique séduisante mais une densité massique relativement faible. De plus, la cinétique, la température et la pression de cyclage restent, entre autres, des points durs à maîtriser. Le stockage sous forme comprimée, actuellement 350 bars, enfin, permet d'atteindre une densité massique satisfaisante avec des réservoirs composites ou métalliques. Une pression de 700 bars reste tout de même un objectif incontournable pour rendre cette technologie compétitive.

Une façon d'estimer les capacités et les limitations des différentes technologies pour l'application embarquée est de comparer leur densité d'énergie volumique respective (notion d'encombrement). Pour ce faire, nous avons pris comme référence l'énergie contenue dans un litre d'essence (environ 8.8 kWh) et nous nous sommes intéressés au volume équivalent nécessaire à l'obtention de cette quantité d'énergie, en fonction du mode de stockage considéré (voir figure 1.2). Nous avons ajouter les trois formes standards de batterie pour le stockage d'électricité (plomb, lithium-ion et lithium polymère [7]) afin d'avoir une vue d'ensemble du stockage embarqué d'énergie. La représentation en échelle logarithmique souligne les différences de capacité importantes entre les modes de stockage. À rendement énergétique équivalent (hypothèse discutable mais donnant un bon ordre de grandeur), un réservoir d'hydrogène **5.5** à **14** fois plus volumineux qu'un réservoir d'essence est nécessaire pour atteindre

l'autonomie d'une voiture « traditionnelle »... Notons que ces volumes n'incluent pas l'appareillage auxiliaire (échangeur thermique pour le stockage cryogénique, détendeurs et valves pour les réservoirs sous pression, emballage métallique pour les hydrures métalliques). Il est aussi important de se rendre compte que ces technologies permettent un gain considérable par rapport à la densité volumique de l'hydrogène dans les conditions atmosphériques (facteur voisin de **3000**!!!). Enfin, bien que des ordres de grandeurs importants apparaissent dans la comparaison entre le stockage embarqué d'énergie à l'aide d'essence et à l'aide d'hydrogène, le stockage d'hydrogène reste tout de même compétitif par rapport à l'énergie électrique dont les supports ont, eux, des facteurs d'équivalence compris entre **35** et **73**... À titre d'information, la batterie Ni-MH, qui équipe la Toyota Prius, présente une densité d'énergie maximale de 140 Wh/l [8], soit un facteur d'équivalence égal à **63**.

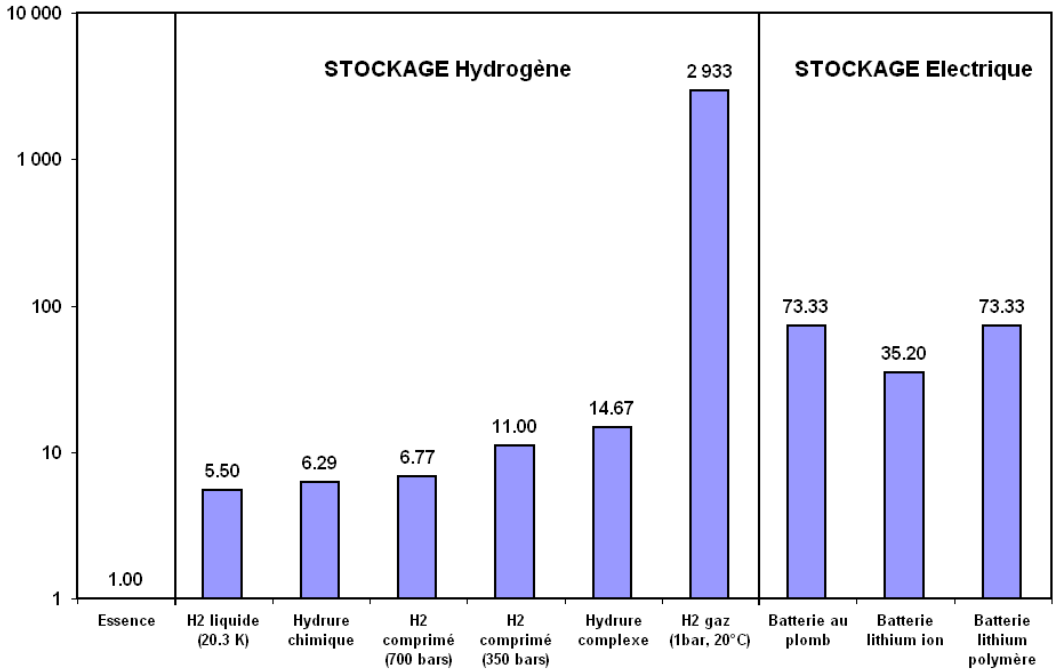


FIG. 1.2: *Volume des différents dispositifs présentant une énergie équivalente à celle contenue dans un litre d'essence en fonction de la technologie de stockage*

Le coût de stockage du kilowattheure est aussi un facteur important pour l'évaluation des technologies actuellement en considération. Des chiffres publiés en 2003 par le *Department of Energy (DOE)* américain [9] permettent d'estimer ces coûts (exprimés en dollars sur la figure 1.3). L'hydrogène liquide présente le coût de stockage le plus faible. Toutefois, le coût du remplissage devrait lui aussi être pris en compte : le coût de liquéfaction de l'hydrogène est probablement plus élevé que celui de sa compression, même à 700 bars.

Par voie de conséquence, les solutions adoptées par les pôles de recherche des grands constructeurs automobiles pour l'utilisation de l'hydrogène s'intéressent majoritairement au stockage haute pression (en général 350 bars) : la *Sequel* de General Motors, la *Mr Wagon FCW* de Suzuki, la *Tucson FCEV* de Hyundai, *Hydro-Gen* de PSA, la *FCX-V4* de Honda. La *Honda FCX Clarity* est supposée intégrer le mar-

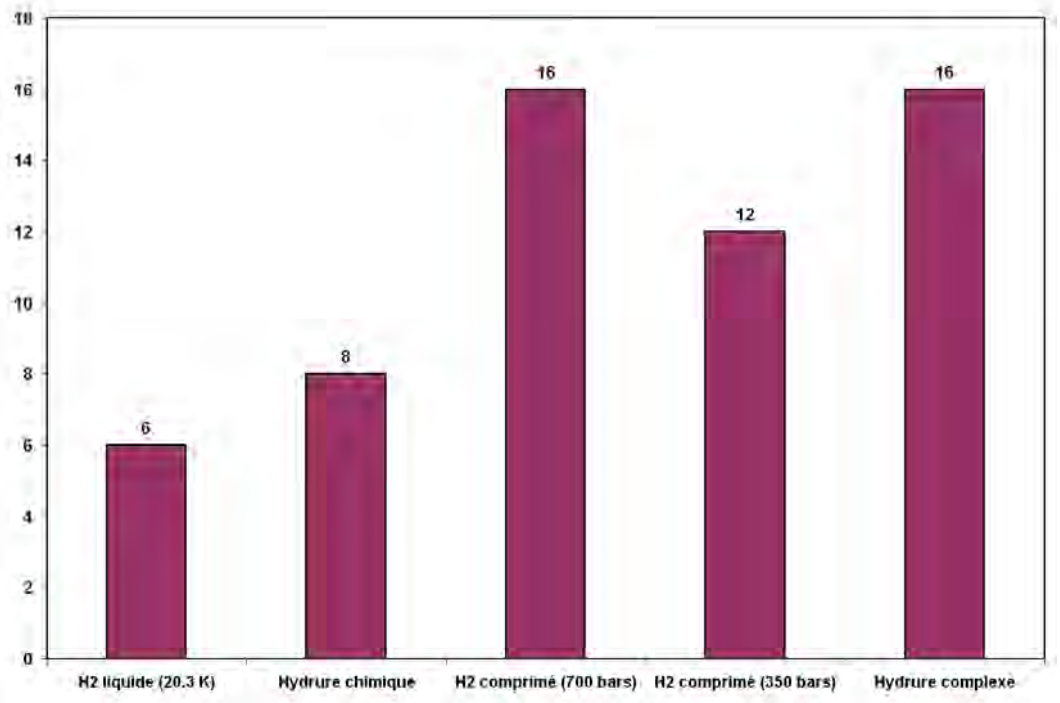


FIG. 1.3: *Coût du stockage d'hydrogène (pour 1 kWh) en dollars.*

ché en 2008 en Californie, avec une pile à combustible de puissance égale à 100 kW et un réservoir d'hydrogène haute pression (350 bars). La marque BMW s'est orientée vers le stockage liquide pour des applications de combustion interne. Notons le projet *GM/Opel Hydrogen3*, dont le véhicule concept, basé sur une Opel Zafira, a parcouru 10 000 km en 2002-2003 à travers l'Europe. En l'absence de réseau de distribution d'hydrogène, l'approvisionnement en carburant était réalisé par un camion d'hydrogène liquide, équipé d'une station mobile de distribution. Enfin, Daimler a construit, à ce jour, le plus grand nombre de véhicules utilisant une pile à combustible (60). Renault SAS, tout comme Volkswagen, se distingue en choisissant la solution reformage–production d'hydrogène à bord du véhicule, à partir d'hydrocarbures. Cette solution apporte une alternative intéressante à la problématique du stockage et se positionne comme stratégie de mise en place, sur un court ou moyen terme, d'une utilisation à grande échelle de véhicules hydrogène. En effet, cette solution de transition profiterait d'un réseau de distribution déjà existant et dense.

Enfin, en fonction notamment des différentes contraintes évoquées, le DOE a aussi établi en 2003 un cahier des charges des réservoirs pour 5 kg d'hydrogène (correspondant à une autonomie d'environ 500 km, eu égard aux habitudes acquises par les véhicules à moteur thermique), s'échelonnant sur une dizaine d'années [10] et reporté sur le tableau 1.1. En terme de capacités de stockage (systèmes complets), aucune technologie ne satisfait aujourd'hui les objectifs fixés par la DOE pour 2015.

TAB. 1.1: *Cahier des charges du DOE pour des réservoirs de 5 kg d'hydrogène*

Paramètre		**2005**	**2010**	**2015**
Capacité massique	*(kWh/kg)*	1.5	2.0	3.0
Masse du système	*(kg)*	111	83	55.6
Capacité volumique	*(kWh/l)*	1.2	1.5	2.7
Volume du système	*(litres)*	139	111	62
Coût du système de stockage	*(dollars/kWh)*	6	4	2
Coût du système	*(dollars)*	1000	666	333
Débit de remplissage	*(l H_2/min)*	0.5	1.5	2.0
Temps de remplissage	*(min)*	10	3.3	2.5

1.1.2 Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

L'opération qui consiste à produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures est appelée reformage. En pétrochimie, ce terme désigne, à l'origine, le procédé thermique ou catalytique de traitement de fractions légères de pétrole en vue d'obtenir une essence ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques et un indice d'octane plus élevés que la charge, servant de base pour la fabrication des carburants pour l'automobile (définition du Journal Officiel, du 18.01.73 ; Arrêté du 12.01.73). L'hydrogène est dans ce cas un sous-produit de l'opération, utilisé pour l'épuration des produits par désulfuration. Des publications récentes font usage du terme « reformage » pour faire référence à la production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures, ce qui représente une déviation du sens original. Le CEA propose la définition suivante, en accord avec l'évolution récente du terme [1] :

> Opération de craquage chimique d'une molécule d'hydrocarbure ou d'alcool pour la transformer en ses composants majeurs.

De plus, nous pouvons rajouter que cette réaction a lieu en milieu oxydant. Nous distinguons trois principaux modes d'oxydation, caractérisés par les réactions suivantes :

Le vaporeformage (ou *Steam Reforming - SR*)

$$\mathrm{C_nH_m} + n\mathrm{H_2O} \rightarrow n\mathrm{CO} + (n + \frac{m}{2})\mathrm{H_2} \tag{1.1}$$

La réaction de **vaporeformage** présente une enthalpie positive (réaction dite *endothermique*) pour la plupart des hydrocarbures (méthane : 206 kJ/mol ; octane : 1301 kJ/mol). Son taux de production d'hydrogène est important puisqu'une partie de l'hydrogène produit provient de l'eau. Pour cette raison, elle représente le procédé spécifique le plus couramment utilisé pour la production à grande échelle : 80 % de la production d'hydrogène aux États-Unis en 2005 est issue du vaporeformage du méthane [11]. Puisque la réaction est endothermique, des températures supérieures à 800 °C sont nécessaires, températures imposant l'utilisation d'alliages métalliques coûteux

afin d'éviter une détérioration importante du métal à cause de la présence de CO, notamment [12]. Le mélange gazeux circule dans des tubes chauffés (nombre de tubes compris entre 10 et environ 500, de 10 cm de diamètre et 11 m de long) suffisamment épais pour résister aux hautes températures et pressions (supérieures à 20 atm [12]), et contenant le catalyseur (en général, Ni [1]). Ces conditions imposent une consommation importante d'énergie. Bien que la stœchiométrie de la réaction suggère qu'une seule mole d'eau par molécule de carbone soit nécessaire, un excès d'eau permet de réduire la formation de dépôt de carbone. En conséquence, des ratios allant de 2 à 5 sont souvent rencontrés. Notons enfin que différentes étapes de purification sont nécessaires, en amont (présence de soufre, de H_2S, de chlore) comme en aval (conversion du CO, méthanation, retrait des NOx) [12].

L'oxydation partielle (ou *Partial oxidation - POx*)

$$\mathrm{C_nH_m} + \frac{n}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow n\mathrm{CO} + \frac{m}{2}\mathrm{H_2} \tag{1.2}$$

La réaction d'**oxydation partielle** est exothermique (son enthalpie de réaction est égale à -35.7 kJ/mol pour le méthane et -676.2 kJ/mol pour l'octane). Il est nécessaire d'accélérer la réaction à l'aide d'un catalyseur ou d'un apport de chaleur. En effet, les conditions de mélange sont situées en dehors des limites d'inflammabilité : pour le cas de l'oxydation partielle de méthane dans l'air, la concentration du gaz est d'environ 30 %, alors que l'inflammabilité n'est réalisable dans l'air qu'entre 5.3 et 15 % (mélange très riche). Une gamme plus large d'hydrocarbures peut être utilisée, par rapport à la réaction de vaporeformage. Dans le cas d'un procédé non-catalytique, l'oxydation a lieu avec du dioxygène pur, à des pressions comprises entre 30 et 100 atm et des températures d'environ 1300 °C [12]. Les réactions de reformage qui ont alors lieu sont plus lentes et endothermiques (la température chute alors jusqu'à 1100-1370 °C), ce qui nécessite des réacteurs de volume important ou l'adjonction d'un lit catalytique. L'un des inconvénients majeurs est la nécessité de disposer d'une grande quantité de O_2. La technologie devient attractive pour l'utilisation d'hydrocarbures plus lourds : rendement alors d'environ 70 % contre 81 % pour le vaporeformage [13]. Enfin, le procédé d'oxydation partielle a surtout été utilisé pour la synthèse d'ammoniac. L'oxydation partielle catalytique n'a été étudiée qu'à partir des années 1990 et n'est pas utilisée au niveau industriel. Les catalyseurs employés peuvent contenir des métaux nobles (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) ou non (Co, Ni). Un état de l'art relativement exhaustif a été publié par Enger *et al* en 2008 [5], où les auteurs estiment que l'oxydation partielle catalytique du méthane est en phase de pré-commercialisation.

Le reformage à sec (ou *Dry reforming*)

$$\mathrm{C_nH_m} + n\mathrm{CO_2} \rightarrow 2n\mathrm{CO} + \frac{m}{2}\mathrm{H_2} \tag{1.3}$$

La réaction de **reformage à sec** est endothermique. Cette réaction reçoit de plus en plus d'attention du fait des préoccupations liées aux émissions de CO_2. La production

importante de CO_2 au niveau de la planète n'est toutefois pas une justification suffisante, puisque le carbone est toujours présent (sous forme de CO oxydé par la suite en CO_2). Des catalyseurs à base de Ni sont utilisés, dans des procédés à haute température et pression, étant donné le caractère relativement inerte du CO_2 (1000 °C et 40 atm [14]). De plus, des dépôts importants de suie, venant désactiver le catalyseur, sont souvent observés [12].

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons seulement aux deux premières réactions (SR et POx). Notons que le milieu oxydant peut aussi être un mélange adéquat d'air et d'eau, afin de présenter un bilan thermique proche de 0 (l'exothermicité de l'oxydation partielle vient aider la réaction de vaporeformage, endothermique). On parle alors de **reformage autotherme** (ATR). Ces dernières années, ce procédé a notamment été étudié pour la production d'hydrogène pour l'application embarquée (à partir d'agro-caburants [15–17], d'essence [18–23] ou de gazole [24]).

Les réactions précédemment décrites permettent la production de gaz de synthèse (mélange CO + H_2). Pour des applications pile à combustible (type PEMFC, par exemple), la présence de CO est critique car la molécule peut empoisonner la membrane séparatrice : une concentration en CO à des valeurs inférieures à 100 ppm est requise. Afin d'obtenir un gaz riche en hydrogène, différentes étapes sont nécessaires. Tout d'abord, la réaction de **water gas shift** est réalisée selon le bilan suivant :

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{1.4}$$

La réaction est légèrement exothermique (-36 kJ/mol), et par conséquent limitée à hautes températures. En général, elle est réalisée en deux phases : une première à haute température (350-450 °C) à l'aide de catalyseurs à base de fer et de chrome afin d'atteindre l'équilibre cinétique, une seconde à plus basse température (180-250 °C) avec des catalyseurs tels que le cuivre ou le zinc afin de réaliser l'équilibre thermodynamique ([25–27]). Une opération d'oxydation préférentielle (ou PrOx) vient enfin réduire la présence de CO à des valeurs inférieures à 100 ppm. Une mole de CO donne donc une mole de H_2, et la réaction est souvent considérée comme étant réalisée de façon complète. Pour cette raison, lorsque l'on évalue les performances d'un reformeur, les molécules de CO, en tant que « H_2 potentiel », sont prises en compte. Bien entendu, l'étape de transformation n'est pas nécessaire si l'on cherche à obtenir du gaz de synthèse pour des applications telles que la régénération des pièges à NOx.

Comme nous avons pu le remarquer dans la description des dispositifs de reformage au niveau industriel (vaporeformage du méthane et oxydation partielle non-catalytique), ces procédés nécessitent des temps de séjour importants, donc des tailles de réacteurs et des pressions élevées (tube de 11 m de long pour le vaporeformage du méthane, par exemple, et des pressions allant de 30 à 100 atm pour l'oxydation partielle). En conséquence, l'inertie du réacteur complet est relativement forte (temps de démarrage de l'ordre de une à deux semaines). La mise en œuvre de ces technologies pour des unités de taille limitée possèdant des spécifications strictes en terme de temps de réponse (typiquement, le véhicule automobile) se heurte donc à des défis technologiques majeurs. Bien que des adaptations soient à l'étude actuellement (notamment des procédés ATR catalytiques tels [18–23, 28, 29]), une technologie permettant de répondre efficacement à cette problématique a été particulièrement étudiée depuis environ une vingtaine d'années [30] : le reformage assisté par plasma hors-

équilibre. Son principe de base repose sur la création, en phase homogène, d'espèces particulièrement réactives, capables d'accélérer la réalisation de la réaction de façon significative. Au rang des avantages annoncés de la technologie, nous pouvons citer : la compacité du réacteur, des temps de réponse relativement courts, mais aussi une sensibilité très faible aux impuretés (pas de désactivation dûe à un dépôt éventuel de suie sur la surface, par exemple) ainsi qu'une compatibilité avec une large variété de carburants [31].

1.2 État de l'art des dispositifs de reformage assisté par plasma hors–équilibre

L'essentiel de ce qui suit est tiré de l'article « A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies », publié en 2007 dans *International Journal of Hydrogen Energy* [30].

1.2.1 Plasma thermique et hors-équilibre

Un plasma est un gaz ionisé, un état qui peut être considéré comme une phase à part entière : on parle de 4ème état de la matière. Historiquement, il fut découvert par Sir William Crookes en 1879 et Irving Langmuir le nomma « plasma » en 1928. Le plasma est l'état de la matière le plus répandu : il représente plus de 99 % de l'univers visible ! Ainsi, sont considérés comme tels le Soleil, les aurore polaires, les éclairs, mais aussi des inventions de l'Homme telles que le tube à néon ou l'arc à souder.

La principale caractéristique du plasma est l'ionisation, causée par l'éjection où l'absorption d'un électron d'un atome ou d'une molécule. L'énergie nécessaire à cette éjection peut être apportée par des rayonnements UV, des chocs avec des particules hautement énergétiques, un champ électrique ou encore une température élevée. À l'intérieur du plasma se trouvent donc deux espèces de masses très différentes : les électrons et les particules lourdes (atomes ou molécules, neutres ou ionisées). Le rapport important entre leurs masses rend donc difficile le transfert d'énergie par collision entre les deux espèces. Par conséquent, il est possible d'observer des différences de températures importantes entre les espèces. Nous pouvons alors différencier deux types de plasmas : les plasmas *hors-équilibre*, où les électrons possèdent une température beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes, et les plasmas *thermiques*, où toutes les espèces ont des températures voisines (plusieurs dizaines de milliers de degrés). Dans ce deuxième cas, la fréquence des collisions conduit à l'équipartition de l'énergie entre les diverses sortes de particules.

Les plasmas *hors-équilibre* peuvent être créés à basse pression ou pression atmosphérique, et sont généralement obtenus grâce à un fort champ électrique. Les particules lourdes gardent une température voisine de la température ambiante, alors que les électrons acquièrent une énergie suffisante pour créer des collisions inélastiques d'excitation, de dissociation et d'ionisation qui rendent le milieu très réactif. Cette propriété a été mise à profit dans une grand nombre d'applications liées à la chimie et aux traitements des matériaux (traitement des surfaces, synthèse de produits tels que les poudres ultra-fines ou l'ozone, traitement des gaz polluants...) [32]. De façon générale, les états excités rotationnels et vibrationnels ont un impact minime dans les

réactions de reformage d'hydrocarbures, du fait de leur courte durée de vie (quelques ns) et de leur faible énergie d'excitation (inférieure à 2 eV). Les énergies de liaison de la plupart des hydrocarbures sont en effet situées entre 3 et 6 eV [11]. L'influence des espèces du plasma sur la conversion des hydrocarbures est donc surtout attribuée aux états d'excitation électronique, de dissociation (radicaux) et d'ionisation (compris entre 1 et 15 eV). Notons aussi que les réactions impliquant des molécules ionisées sont jusqu'à 100 fois plus rapides que les réactions conventionnelles entre des molécules neutres [3].

1.2.2 Présentation des dispositifs existants

Depuis le début des années 1990, l'application des technologies plasma au reformage d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène a été particulièrement étudiée, à cause notamment des avantages prometteurs qu'elles offrent par rapport aux systèmes de catalyse hétérogène.

Dans la majorité des cas, des plasmas hors-équilibre ou de transition ont été utilisés. Une technique employée dans les procédés DBD (Décharge à Barrière Diélectrique) consiste à avoir recours à un isolant 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 type couronne, décharge micro-onde ou décharges pulsées). Une autre alternative consiste à souffler l'arc hydrodynamiquement afin d'empêcher sa stabilisation (on parle de décharge d'arc, située à la limite entre les plasmas hors-équilibre et les plasmas thermiques). Ces procédés se différencient par leur régime de fonctionnement électrique, leur mise en œuvre ainsi que leur gamme de puissance. Nous décrivons dans la suite les principales réalisations, ainsi que les hydrocarbures précurseurs d'hydrogène qui leur ont été associés.

Arc glissant

La société ECP (Sarl) GlidArc Technologies (La Ferte Saint Aubin, France), fondée en 1997, a développé des prototypes et des pilotes de plus grande échelle basés sur la technologie GlidArc ([33–40]). Son fondateur A. Czernichowski est considéré comme l'inventeur du principe de l'arc glissant (ou *Gliding Arc*). Il a notamment travaillé au GREMI.

Les nombreux tests expérimentaux se sont intéressés à différentes conditions de reformage (reformage à sec et/ou vaporeformage, oxydation partielle). Différents hydrocarbures ont été testés : méthane, propane, cyclohexane, heptane, toluène, essence (SP95), gazole, JP8, éthanol, gaz naturel, huile végétale (colza, soja) et biogaz. 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 » (voir schéma figure 1.4).

Les alimentations électriques sont constituées de transformateurs haute tension triphasés pouvant fournir des courants pouvant atteindre 5 A par phase. Deux versions différentes du réacteur ont été développées. La première était dédiée au reformage du gaz naturel, à l'aide de six électrodes en inox (0.8 mm d'épaisseur, 14 cm de longueur et 25 mm de large) ayant la forme d'un couteau et disposées symétrique-

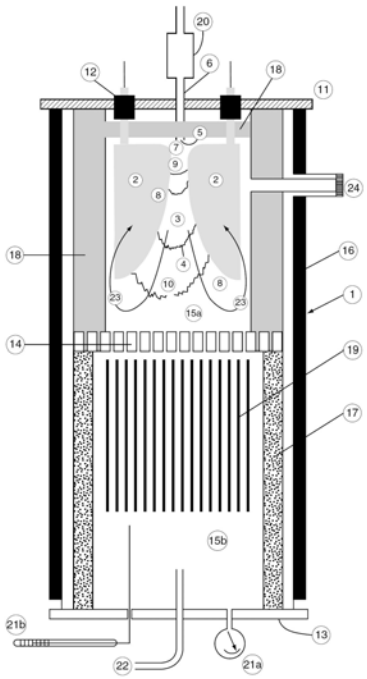


FIG. 1.4: *Schéma du réacteur GlidArc I (Czernichowski, France), [33]*

ment autour d'un axe le long duquel était injecté le gaz. Le diamètre du réacteur était de 80 mm, pour un volume de 1.5 l et une puissance électrique comprise entre 0.6 et 1.1 kW. La seconde version du réacteur était proche de la première mais permettait de travailler à des températures, des pressions et des débits plus élevés à travers notamment des électrodes plus épaisses et plus courtes (2 mm et 8 cm, respectivement).

L'équipe plasma du Centre Énergétique et Procédés (CEP) de l'École des Mines de Paris, situé à Sophia Antipolis, travaille depuis une quinzaine d'années sur les technologies plasma appliquées à la conversion d'hydrocarbures (synthèse de nanostructures de carbone, production d'hydrogène...), sous l'impulsion de Laurent Fulchéri. Les travaux de reformage ont d'abord été initiés à l'aide d'une technologie GlidArc [41], où deux systèmes de décharge étaient placés en série. Le réacteur « double GlidArc » (voir figure 1.5) a été conçu dans le cadre de l'étude du vaporeformage et du reformage autotherme du carburant *California-Syntroleum* (formule moyenne : $C_7H_{15.2}$), pour des pressions allant jusqu'à 3 bars (absolus). Une source électrique a été spécialement élaborée, pouvant fonctionner en configurations DC ou AC (50 Hz), pour des tensions maximales de 10 000 V (DC) ou 5 000 V (AC). Durant les différents essais, une puissance maximale de 1 000 W fut atteinte.

En parallèle à la production embarquée d'hydrogène et à cause de la difficulté de produire un gaz très pur, l'utilisation du principe du GlidArc pour l'enrichissement d'un comburant a été étudiée (vitesse de flamme plus importante, meilleure contrôle de la combustion ...), pour le cas méthane/air. Les chercheurs du GREMI [42] ont montré que le taux de conversion du méthane et la fraction molaire d'hydrogène augmentaient avec la puissance du plasma et atteignaient respectivement 58 % et 9 % pour une puissance maximale de 75 W. L'équipe de Siemens AG (Erlangen, Allemagne) [43] a développé un reformeur positionné suivant l'axe d'un brûleur. Une partie d'un

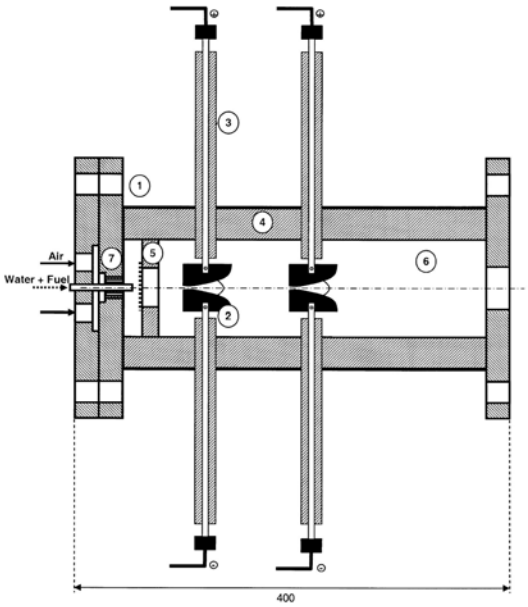


FIG. 1.5: *Schéma du réacteur double Glidarc (CEP, France), [41]*

mélange riche méthane/air est convertie en gaz de synthèse et eau puis injectée dans un milieu plus pauvre, où un déflecteur permet de ralentir le débit et de promouvoir le mélange. Les auteurs rapportent que la fraction d'air nécessaire à la combustion est augmentée de 1.67 à 2.01 à l'aide de l'unité de reformage.

Arc tournant

Le groupe PSFC (Plasma Science and Fusion Center) du MIT (MA, USA) est l'un des plus avancés dans la production d'hydrogène assisté par plasma [44]. L'équipe de L. Bromberg développa d'abord la technologie à partir de plasmas thermiques, puis se ré-orienta vers des systèmes hors équilibre pour des raisons d'efficacité énergétique. Les applications concernent aussi bien la production d'hydrogène pour des véhicules pile à combustible que la régénération de filtres d'oxydes d'azote (NOx), l'enrichissement de carburant en hydrogène ou encore l'allumage de mélange dans les moteurs. Deux réacteurs basés sur des phénomènes hors-équilibre (faible courant) ont été développés :

- Le plasmatron GEN 2, dans lequel le carburant et les comburants sont injectés au voisinage de l'espace inter-électrode et où la cathode est en configuration pointe,
- Le plasmatron GEN 3, où les électrodes sont semblables à deux anneaux concentriques, de surface importante, et où les réactifs peuvent être injectés à différents niveaux du dispositif.

Notons que le plasmatron GEN 1 est un reformeur plasma thermique ([45–47]), dont les résultats ont permis de montrer l'intérêt des plasmas hors équilibre dans l'efficacité de la réaction de reformage. Les réacteurs GEN 2 et 3 sont alimentés par des

sources haute tension pouvant fournir jusqu'à plusieurs dizaines de kV et des courants (DC, AC et RF) compris entre 10 mA et 2 A. De nombreux précurseurs hydrocarbonés ont été testés : méthane [44], gazole [48], propane [49], ainsi que des agrocarburants tels que l'éthanol [50], l'huile de maïs, de soja et de colza [51]. Les hydrocarbures ont été reformés à l'air ou avec un mélange d'air et d'eau (reformage ATR). L'utilisation de systèmes catalytiques couplés au réacteur plasma a également été étudiée (platine ou palladium, montés sur des supports céramiques en nid d'abeille [52]), permettant d'améliorer les performances globales.

La figure 1.6 représente le schéma du reformeur plasmatron GEN 2. Le dispositif possède un volume de 2 l et pèse 3 kg. Il est alimenté par des courants compris entre 15 et 120 mA, correspondant à des puissances dans le plasma comprises entre 50 W et 300 W. Les réactifs sont pré-chauffés et pré-mélangés avant d'être injectés en phase gazeuse dans la torche.

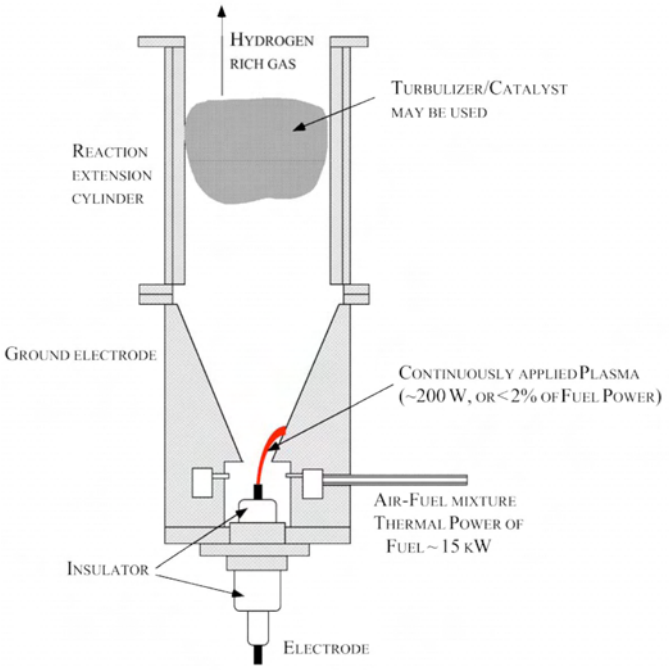


FIG. 1.6: *Schéma du plasmatron GEN 2 (PSFC, États-Unis), [44]*

Le développement suivant (plasmatron GEN 3) a été mis en œuvre afin de permettre l'injection en phase liquide (spray) et la minimisation de l'érosion des électrodes (voir figure 1.7). Le 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. 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. Ce dispositif est constitué d'une buse d'injection qui génère un brouillard composé de fines gouttes de carburant mélangées à de l'air, située dans l'axe. Le système présente l'énorme avantage d'injecter le carburant en phase liquide et de s'affranchir ainsi d'une étape de pré-

chauffage très pénalisante. La forme finale est relativement compacte : 12 cm de haut et 5 cm de diamètre. La géométrie des électrodes du système de décharge pour le reformage d'hydrocarbures a été brevetée en 1979 au Canada [53]. La variante GEN 3 a été développée et a été utilisée depuis 2003 dans des réactions d'oxydation partielle.

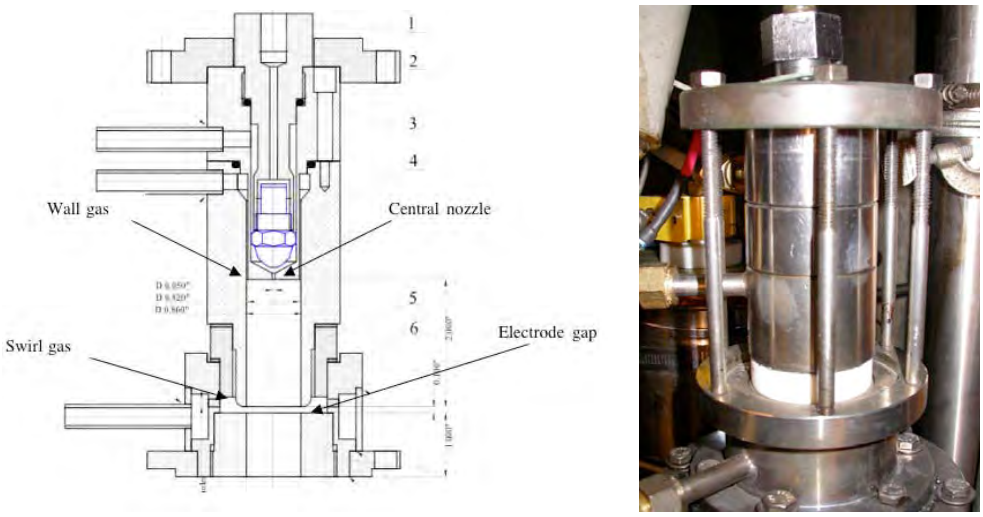


FIG. 1.7: *Schéma et photographie du plasmatron GEN 3 (PSFC, États-Unis), [44]*

Le réacteur développé au CEP (Centre Énergétique et Procédés, France) suite aux travaux sur le double Glidarc a visé directement l'application automobile à travers l'étude du reformage ATR de l'essence, en collaboration avec Renault SAS [4]. Le reformeur plasma est constitué d'une torche permettant la production d'espèces radicalaires chimiquement actives et d'un réacteur post-plasma où une grande partie des réactions de reformage va avoir lieu. La géométrie du système de décharge est semblable à celle des torches à fort courant : l'arc électrique est créé dans une géométrie d'électrodes type pointe-cylindre, à l'espace inter–électrode le plus faible, puis est soufflé grâce à la vitesse élevée du gaz plasmagène, ce qui a pour conséquence d'étirer l'arc [54]. Le gaz est injecté tangentiellement à la base du dispositif, près de l'électrode pointe (anode). Ce mouvement vortex permet à la fois de stabiliser l'arc (en même temps que l'effet paroi), de lui donner un mouvement de rotation de façon à balayer l'ensemble du volume et de minimiser l'érosion de l'électrode. Le dispositif a servi de base aux travaux expérimentaux présentés dans cette thèse, et une présentation plus précise en sera effectuée dans le chapitre suivant.

L'équipe du Environmental System Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials (République de Corée) [55] travaille sur l'oxydation partielle du méthane, à l'aide d'un système décrit comme étant une version 3D du glidarc, et somme toute assez semblable à la torche plasma développée au CEP. Les chercheurs se sont notamment intéressés à l'influence de la longueur de l'arc sur la sélectivité, la conversion et le coût énergétique de la réaction de reformage. Ils en ont déduit que ce paramètre était un paramètre majeur, les performances du reformeur s'améliorant avec la longueur de l'arc. Ainsi, la figure 1.8 illustre la variation du coût énergétique de l'hydrogène (énergie nécessaire pour fabriquer 1 kg de H_2, en MJ) en fonction de la longueur d'arc et pour deux types de réacteur (le premier – reactor I – possédant une

électrode cylindrique plus longue que le second). Nous observons que le coût énergétique diminue lorsque la longueur augmente.

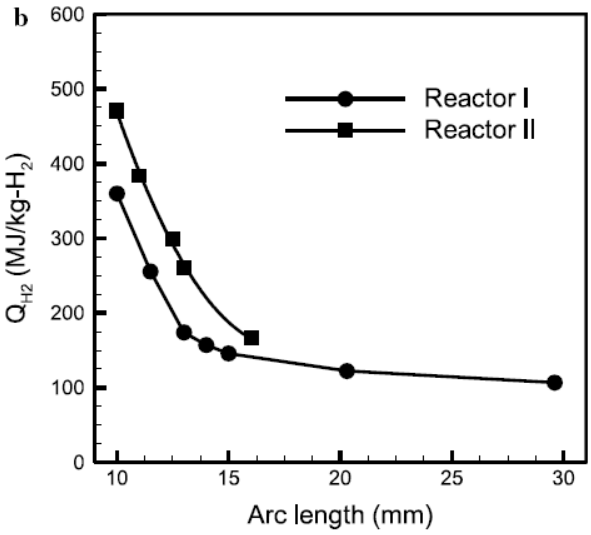


FIG. 1.8: *Influence de la longueur de l'arc sur le coût énergétique du reformage [55]*

Les travaux du professeur A. Fridman, du Drexel Plasma Institute, à Philadelphie (PA, USA), l'ont amené à développer le principe du GlidArc [56] dans le but d'augmenter la densité de puissance et le volume réactionnel, ce dernier étant limité dans un plan (celui des électrodes). Celui-ci fut nommé Gliding Arc Tornado (GAT) car sa technologie repose sur la création d'un vortex inverse, semblable à celui d'une tornade. La figure 1.9 présente le réacteur GAT, très compact (40 mm de diamètre intérieur, 50 mm de hauteur). Le réacteur plasma est prolongé par une zone post-réacteur : une réflexion particulière a été menée de façon à ce qu'une partie de la chaleur émise dans cette zone soit transmise aux réactifs pénétrant dans le réacteur GAT (optimisation thermique).

Le principe du GAT est le suivant : une partie des réactifs est injectée suivant l'axe (3) tandis qu'une autre pénètre dans le volume de façon tangentielle (2). La sortie (4) a lieu du même côté que l'entrée tangentielle. Les lignes en pointillés (5) schématisent la composante axiale de l'écoulement, tandis que les flèches en trait foncé (6) représentent le débit rotationnel en 3 dimensions. Deux géométries d'électrodes ont été élaborées de façon à permettre un amorçage aisé de la décharge (voir figure 1.10). La première (à gauche) est une électrode ayant la forme d'un anneau (8) que l'on peut translater le long de l'axe. Initialement, l'électrode (cathode) est située à 3 mm d'une électrode reliée à la terre afin de permettre l'amorçage de l'arc. Ensuite, la distance entre les deux électrodes est augmentée progressivement par l'intermédiaire d'une manivelle (9) jusqu'à une position où l'état de déséquilibre thermique est atteint. La seconde configuration (à droite) utilise une cathode en spirale placée coaxiallement. La décharge est amorcée puis glisse le long de l'électrode jusqu'à atteindre un anneau de diamètre plus petit (10) où elle se stabilise. Les résultats publiés [57] ont été obtenus dans le cas de l'oxydation partielle du méthane dans la configuration « électrode mobile ». Le méthane était injecté dans l'axe (4) tandis que l'air entrait en (2).

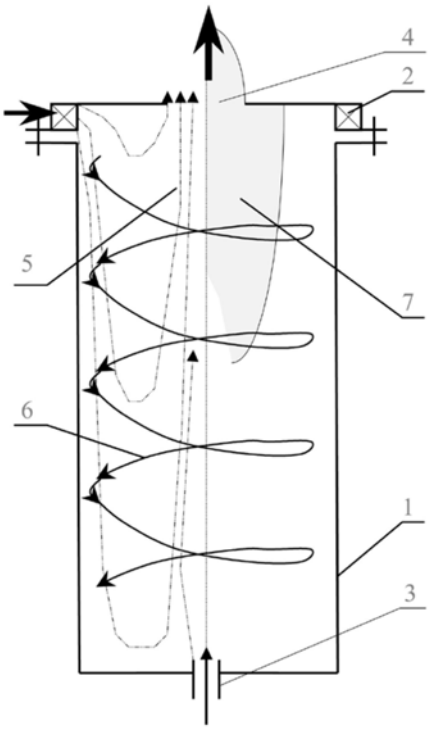


FIG. 1.9: *Schéma du GAT (Fridman et al, États-Unis), [57]*

La source électrique à courant continu permet de fournir une puissance d'environ 200 W.

Dans le réacteur « Magnetic blow out glidarc » mis au point au GREMI (Groupe de Recherche sur les Milieux Ionisés, Orléans, France) [58, 59], des arcs électriques sont générés simultanément entre 3 électrodes soumises à de hautes tensions, disposées régulièrement autour de l'électrode axiale (6 mm de diamètre en tungstène), reliée à la masse. Les décharges sont soufflées et allongées le long de l'électrode axiale par le flux gazeux. Un champ magnétique créé par un aimant permanent placé en amont de l'injection de gaz conduit à la mise en rotation de l'arc autour de l'axe du réacteur, de sorte qu'il vienne s'enrouler autour de l'électrode axiale (voir figure 1.11).

L' arc balaye ainsi un volume plus important et favorise le mélange des espèces dans le réacteur. Une propriété intéressante de ce réacteur 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 électrique. Il y a donc une autorégulation entre la longueur d'arc et le courant dans la décharge. Les conditions de reformage sont le vaporeformage du méthane, avec éventuellement l'ajout d'oxygène.

Le RotArc (GREMI) permet de créer en série 3 décharges, générées dans un réacteur tubulaire de 40 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de long (voir figure 1.12). Les électrodes externes sont composées de trois tubes en cuivre constituant l'enceinte du réacteur. Les électrodes internes forment un cône tronqué. Les décharges ont lieu

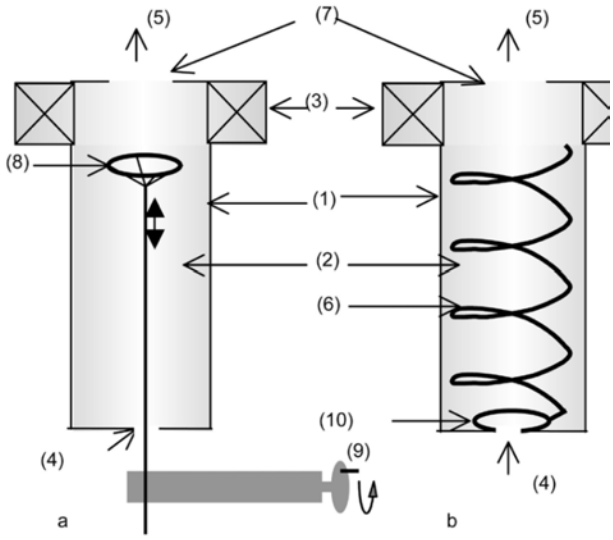


FIG. 1.10: *Schéma des deux dispositifs d'extension de la décharge du GAT (Fridman et al, États-Unis), [57]*

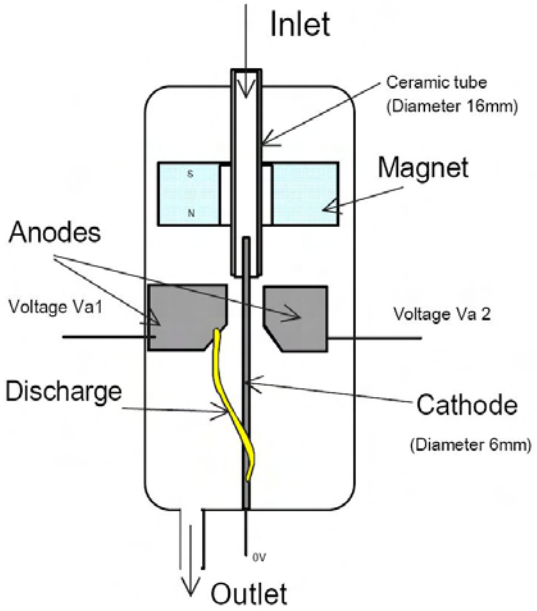


FIG. 1.11: *Schéma du réacteur GlidArc magnétique (GREMI, France), [58]*

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. Ce réacteur a aussi été utilisé pour l'étude du vaporeformage du méthane, avec ajout d'oxygène ([60, 61]).

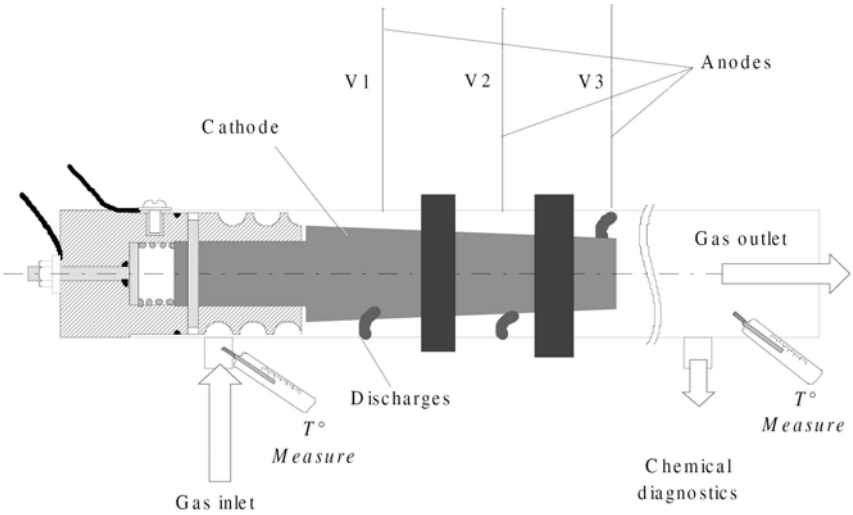


FIG. 1.12: *Schéma du RotArc (GREMI, France), [60]*

DBD

Dans le cadre d'un partenariat avec Peugeot, l'équipe du LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (Orsay, France)) a été amenée à étudier le reformage de l'isooctane à l'aide de décharges de type DBD [62]. Le banc d'essai se présente sous la forme d'un tube en quartz (14 mm de diamètre intérieur, 2 mm d'épaisseur) recouvert d'une électrode externe en cuivre de 14.5 cm de long, le diamètre de l'électrode axiale en inox étant de 5 mm. Le volume total est de 19.5 cm^3. Les tests expérimentaux ont eu lieu à pression atmosphérique, avec une injection de l'isooctane à température ambiante, à l'aide d'un capillaire. La source électrique est capable de fournir des tensions allant jusqu'à 40 kV de façon pulsée ou alternative (jusqu'à 120 kHz).

L'entreprise Siemens AG (Erlangen, Allemagne) a contribué au développement des trois réacteurs plasma différents visant la production d'hydrogène à partir de méthane, avec l'aide notamment des compétences de Kappes et Hammer : réacteur DBD (Barrière Diélectrique de Décharge) [63, 64], faisceau d'électron à faible énergie [65] et décharge d'arc (application enrichissement) [43]. Le réacteur DBD (figure 1.13) a d'abord été utilisé pour le vaporeformage, à travers deux configurations, différentes en taille et débit, dont les principales caractéristiques sont rappelées ci-après : diamètre intérieur de l'alumine (20 et 46 mm), nombre de disques (38 et 30), distance inter-électrodes (2 et 4 mm), débit d'eau (0.55 et 3.3 $10^{-5} m^3/s$), débit méthane (1.1 et 1.6 $10^{-5} m^3/s$). Les réactifs sont introduits à une température de 250 °C. Une céramique en alumine (Al_2O_3) joue le rôle de la cathode (reliée à la terre) tandis que des disques sont montés en parallèle sur l'anode axiale. L'ensemble du réacteur est

contrôlé en température (200-600 °C). La source électrique délivre des tensions pulsées comprises entre 15 et 20 kV/μs, avec une énergie de 10 mJ par pulse à une fréquence de 5-20 kHz. L'ordre de grandeur des puissances en jeu est alors compris entre 5 et 200 W. L'ajout d'un catalyseur a montré de bons taux de production et des rendements intéressants pour des températures de 400-600 °C, l'énergie d'activation étant apportée par le plasma.

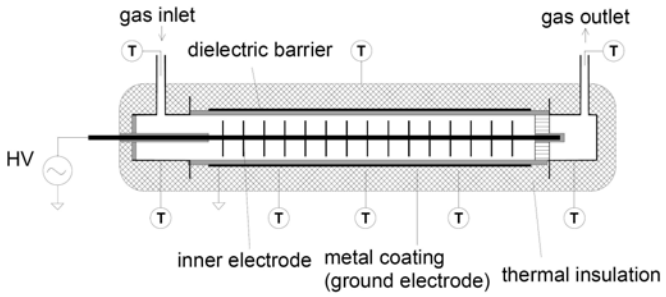


FIG. 1.13: *Schéma du réacteur DBD (Siemens AG, Allemagne), [64]*

L'équipe du *Mechanical and Control Engineering Department* du Tokyo Insitute of Technology travaille sur la problématique du reformage du méthane assisté par plasma (principalement DBD) depuis une dizaine d'années, sous l'impulsion notamment de K. Okazaki, S. Kado et K. Nozaki. Différentes conditions ont pu être testées : craquage pur, oxydation partielle et vaporeformage, ajout et nature d'un catalyseur. Les premiers travaux ont concerné la synthèse du méthanol à partir de méthane à l'aide de décharges DBD ([66, 67]), puis la production d'hydrogène par craquage direct du méthane à l'aide de décharges pulsées ([68, 69]) puis des décharges DBD, couronnes et étincelle « spark » ([70, 71]). Ensuite, l'oxydation partielle du méthane, sans ajout de catalyseur, fut étudiée à l'aide d'un micro-réacteur fonctionnant sur le même principe que le réacteur DBD [72] ; ainsi que la réaction de vaporeformage à l'aide d'un réacteur DBD avec ajout ou non d'un catalyseur de type Ni/SiO_2 ([73, 74]) ou Ni/γ-Al_2O_3 [75]. Enfin, l'oxydation partielle du méthane à l'aide de α-Al_2O_3 et Ni/γ-Al_2O_3 a été étudiée [76]. Les auteurs ont notamment conclu que le rendement énergétique d'un réacteur basé sur une décharge « spark » (similaire à un arc) était largement supérieur à celui d'un réacteur DBD ou couronnes [71].

Décharges couronnes

Les premiers travaux du professeur A. Fridman sur le reformage assisté par plasma ont été initiés à l'Univerity of Illinois, à Chicago (IL, USA), puis ont été transférés au Drexel Plasma Institute, à Philadelphie (PA, USA). Ils ont d'abord porté sur l'oxydation partielle et le reformage autotherme de l'isooctane dans un réacteur à décharges couronnes négatives ([77, 78]). 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. Le réacteur plasma est placé dans un four qui permet de contrôler la température et de préchauffer les réactifs. 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. L'équipe a également étudié le couplage d'un réacteur plasma avec un réacteur catalytique classique, mettant en évidence une amélioration des performances, surtout lorsque la section catalytique est placée avant la zone plasma. Ces travaux ont poussé les chercheurs à mettre en place des dispositifs plus puissants avec des volumes réactionnels plus importants.

L'oxydation partielle du méthane et du kérosène a été étudiée à l'aide de décharges de type couronnes par l'équipe de V. Rusanov du Kurchatov Institute Russian Research Center (Moscou, RUSSIE) ([79–81]). Pour chaque carburant, deux types de décharges ont été testés : décharge pulsée pseudo-couronnes (jusqu'à 3 kW et 1 kHz) et décharge continue (1-5 kW, torche coaxiale) pour le méthane ; décharge à résonance et décharge coaxiale pour le kérosène.

Décharges pulsées

Le département de Chimie Appliquée de l'Université de Waseda (Tokyo, Japon) a développé un réacteur à décharge pulsée hors-équilibre [68, 82, 83] et un réacteur à diaphragme [84] dans le cadre de ses travaux sur la production d'hydrogène à pression atmosphérique, menés notamment par Futamura, Sekine et Urasaki. Ces derniers se sont particulièrement intéressés à l'injection des réactifs sous forme liquide. Les puissances électriques et les débits en jeu sont respectivement de l'ordre de 100 W et 1 mol/min. Le réacteur à décharge pulsée hors-équilibre a permis d'étudier le vaporeformage de méthane, propane, hexane, cyclohexane, méthanol et éthanol, ainsi que le reformage à sec et l'oxydation partielle du méthane. La chambre de réaction est un tube en quartz de 4 mm de diamètre interne, aux extrémités duquel deux tiges en métal servant d'électrodes sont insérées. Les réactifs sont chauffés (393 K) afin d'entrer en phase vapeur. Dans une seconde version, les auteurs ont choisi d'utiliser une électrode en fibre de carbone capable de « pomper » par capillarité un mélange eau/éthanol en phase liquide. Le réacteur est constitué de deux tubes en Pyrex coaxiaux, séparés par une membrane en Téflon isolante au centre de laquelle est percé un trou destiné à concentrer la charge, dont le diamètre varie entre 0.25 et 2 mm. Les électrodes sont situées sur l'axe du réacteur, de part et d'autre de l'orifice.

L'équipe de Siemens AG s'est enfin intéressée au bombardement d'électrons à faible énergie [65]. Les électrons sont générés dans le vide puis accélérés à l'aide d'un champ électrique important avant d'entrer dans la chambre de réaction à travers une fenêtre d'extraction. Cette dernière est capable de supporter la différence de pression entre le vide et l'atmosphère, tout en laissant passer le faisceau d'électron afin d'éviter les pertes. Pour des électrons dont l'énergie est supérieure à 100 keV, des membranes métalliques en titane sont utilisées. Pour des énergies inférieures (ce qui est las cas ici), des matériaux céramiques tels que SiN sont suffisants (1 x 1 mm, épaisseur d'environ 30 nm). Le recours au faisceau d'électron permet de créer des radicaux, des ions et des électrons d'émission secondaire. L'émission des électrons a lieu à l'extérieur de la chambre réactionnelle et est donc indépendante des conditions de pression, température et composition. Une source de tension (10-14 kV) délivre un courant maximal de 33 μA, limitant ainsi la puissance à 462 mW. La zone plasma alors créée est sphérique avec une densité énergétique assez faible (environ 1 W/cm^3). Les auteurs

remarquent que la conversion du méthane et la production d'hydrogène sont réalisées plus efficacement dans le cas du vaporeformage et du reformage à sec, et que l'énergie nécessaire peut être divisée par 4 en comparaison avec l'application DBD. Toutefois, la faible puissance délivrée limite le procédé.

1.2.3 Étude comparative des performances

Dans cette partie, nous comparons les performances des différents réacteurs à travers des paramètres communs, puis nous analysons ces résultats.

Les performances des reformeurs ont été analysées grâce au rendement énergétique η, au taux de conversion χ et à l'énergie spécifique E, définis par les équations 1.5, 1.6 et 1.7.

Le rendement énergétique global est estimé à travers le rapport entre la puissance produite et celle apportée. Le premier terme est donc la puissance que l'on obtient en sortie (celle de l'hydrogène), tandis que le second terme est composé de la somme de la puissance chimique (ou thermique) de l'hydrocarbure et de la puissance électrique injecté par l'intermédiaire du plasma (en Watts). Nous rappelons ici que conformément aux hypothèses énoncées plus haut concernant la réaction dite de *Water Gas Shift* (équation 1.4), une mole de CO donne potentiellement une mole de H_2.

$$\eta = \frac{(q_{CO} + q_{H_2}) \times PCI_{H_2}}{q_{C_nH_m} \times PCI_{C_nH_m} + W} \tag{1.5}$$

où Q_i et PCI_i représentent respectivement le débit et le Pouvoir Calorifique Inférieur (ou PCI) molaires de l'espèce *i* et W la puissance électrique fournie par la source plasma.

L'opération de reformage vise le « craquage » de la molécule, c'est-à-dire la rupture des liaisons C-C et C-H. Une manière d'évaluer son bon déroulement est le taux de conversion, où l'on compare la répartition du carbone atomique en sortie.

$$\tau = \frac{q_{CO} + q_{CO_2} + q_{CH_4}}{n \times q_{C_nH_m}} \tag{1.6}$$

Enfin, l'énergie spécifique permet de connaître le coût énergétique nécessaire à la production d'une mole de H_2.

$$E_{sp} = \frac{W}{q_{CO} + q_{H_2}} \tag{1.7}$$

Présentation et analyse

Les trois paramètres définis dans la section précédente ont été calculés pour les différents systèmes de reformage assisté par plasma décrits précédemment, lorsque les informations nécessaires étaient disponibles dans la littérature (débits molaires, puissance électrique...). En conséquence, certains résultats peuvent différer de ceux énoncés par les auteurs.

Les résultats sont reportés dans les trois graphiques ci-dessous, en fonction du laboratoire où ils ont été développés, de la technologie plasma utilisée et, enfin, de la nature de l'hydrocarbure reformé (code de couleur).

Le graphique figure 1.14 représente les valeurs des différents rendements énergétiques calculés pour 121 cas différents, et met en évidence la disparité importante qu'il existe entre les différents systèmes (de 0.49 % à 79 %).

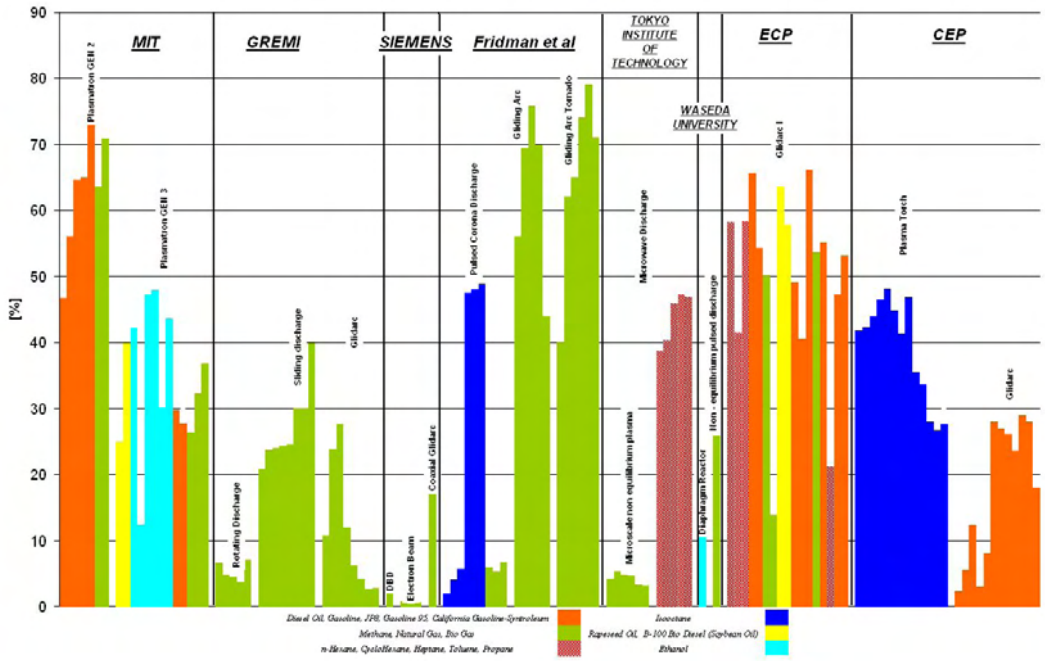


FIG. 1.14: *Comparaison du rendement énergétique des réacteurs plasma existants*

Les valeurs du coût énergétique (figure 1.15) sont représentées selon une échelle logarithmique (valeurs allant de 3.8 à 6907 kJ/mol). Le paramètre permet d'évaluer comment la chaleur fournie par le plasma est utilisée (à bon escient ou non) dans la réaction de reformage. Une valeur trop importante peut être la conséquence de deux facteurs : soit la technologie plasma employée n'est pas adaptée pour la production assistée d'hydrogène (cas par exemple du canon à électron) ; soit les pertes thermiques sont trop importantes, dues à un mauvais *design* du banc d'essai. Dans ce second cas, il est possible d'optimiser l'échange thermique et donc diminuer le coût énergétique, en utilisant par exemple la chaleur dissipée par le réacteur pour pré-chauffer les réactifs (cas du Glidinc Arc Tornado).

Le dernier paramètre calculé est le taux de conversion (figure 1.16), à partir de 113 points de mesure. Veuillez noter que certains résultats sont supérieurs à 100 %, ce qui doit être dû à des approximations un peu trop importantes réalisées lors des mesures expérimentales. Le taux de conversion nous renseigne sur la quantité d'hydrocarbure qui a traversé le zone plasma, c'est-à-dire sur l'homogénéité et l'importance du volume réactionnel. Ainsi, la décharge glissante *Gliding Arc* a été développée afin d'obtenir un arc étiré de longueur importante entre deux électrodes planes. Cette configuration en 2D limite la conversion sur un plan, c'est pour cette raison que les améliorations du procédé se sont orientées vers des configuration en trois dimensions : paires d'électrodes disposées suivant une symétrie axiale (Glidarc I, RotArc...) ou arc tournant (plasmatron GEN 2 et GEN 3, GAT, torche...).

Les performances des technologies les plus prometteuses sont reportées de fa-

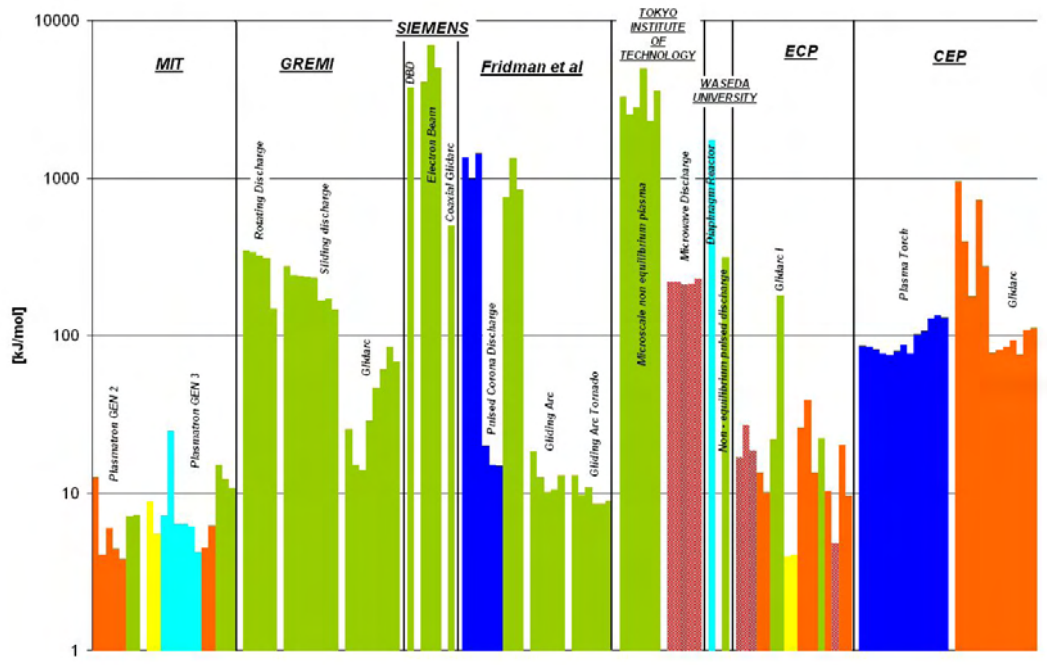


FIG. 1.15: *Comparaison du coût énergétique de la production d'hydrogène des réacteurs plasma existants*

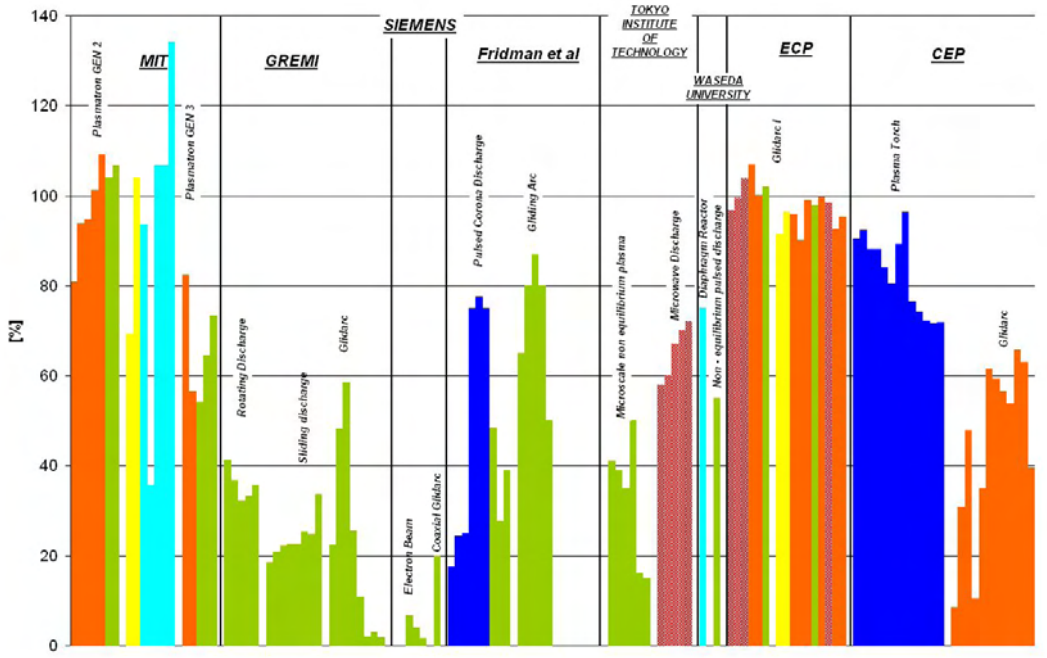


FIG. 1.16: *Comparaison des taux de conversion des réacteurs plasma existants*

çon plus détaillée sur le tableau 1.2, où l'on a rajouté le pouvoir calorifique injecté, dépendant du débit et de la nature du carburant ; les conditions particulières de reformage ; le rapport entre le rendement énergétique du banc d'essai et le rendement maximal qu'il est possible d'atteindre (estimé à partir d'un calcul thermodynamique et exprimé dans « Ratio thermo ») ; la puissance de sortie du réacteur (kW H_2) et enfin la densité de puissance, calculée en divisant le terme précèdent par le volume du réacteur. Cette dernière valeur ne considère que le volume du réacteur, et ne prend donc pas en compte le volume de l'isolation thermique, des vannes... La production la plus importante d'hydrogène est réalisée par le laboratoire PSFC-MIT (entre 5.15 et11.4 kW), à des rendements proches de ceux trouvés par le calcul thermodynamique. La densité de puissance du réacteur plasmatron GEN 3 est elle aussi performante, grâce notamment au volume relativement faible de ce dernier (235 cm^3). En dépit des rendements élevés (ratio thermo de 93 et 97 %), les résultats de l'équipe de Fridman présentent moins d'intérêt lorsque l'on regarde l'échelle des réacteurs : les débits de carburant et d'hydrogène sont très faibles (entre 0.019 et 1.52 kW et entre 0.011 et 1.19 kW, respectivement), conduisant à des densités de puissance médiocres (0.004 et 0.476 kW H_2/l). Le laboratoire du GREMI présente des taux de conversion faibles, même si les densités de puissance atteintes sont de l'ordre de 10 kW H_2/l, tout comme les résultats du CEP et de l'ECP.

TAB. 1.2: *Tableau récapitulatif de l'état de l'art du reformage assisté par plasma*

Équipe	Réacteur	Carburant	Pouvoir calorifique	Conditions de reformage	W Watts	η (%)	Ratio thermo	χ (%)	kW H_2	Densité (kW H_2/l)
PSFC-MIT	GEN 2	Gazole	10.78	POx	270	46.67	NC	80.9	5.15	2.6
		Méthane	11.	ATR + catalyse	210	63.59	84	103.98	7.14	3.57
	GEN3	Ethanol	26.	POx + catalyse	200	43.5	84	NC	11.4	57.
		Méthane	22.5	POx	375	36.70	57	73.38	8.4	42.
Fridman	Gliding arc	Méthane	1.52	POx	50	75.81	97.8	87.	1.19	0.476
		Isooctane		POx	200	74	93	75.	0.011	0.004
	GAT	Méthane	0.019	ATR + catalyse	4	48.78	70			
GREMI	Sliding	Méthane	2.68	ATR	830	24.29	40	22.53	0.86	7.8
	discharge	Méthane	4.63	POx	75	27.53	42	58.55	1.3	11.8
CEP	Glidarc	Essence	7.	SR	1000	29		65.8	2.24	0.86
	Torche	Essence	5.71	ATR	1000	41.78	72	90.55	2.8	8.
ECP	Glidarc I	Gazole	12.01	POx	280	54.28		100.14	6.67	4.4
		SP 95	6.23	POx	350	49.06		95.78	3.23	2.15

TAB. 1.3: *Tableau récapitulatif reformage catalytique d'hydrocarbures liquides lourds*

Équipe	Carburant	Pouvoir calorifique	Conditions de reformage	η (%)	Ratio thermo	kW H_2	Densité (kW H_2/l)
Houseman & Cerini	Indolene 30	42.63	POx, catalyseur au Ni	78.5	96	33.4	16.12
Goebel *et al*	$C_{7.494}H_{14.53}$	86.15	ATR, catalyseur monolithe	78		67.2	53.4
Qui *et al*	Octane	1.44	ATR, catalyseur « maison »	68-70		1.	0.4
	Essence	1.56		62-65		1.	0.3

Afin de comparer les performances des reformeurs plasma avec les technologies plus « traditionnelles », nous avons effectué une recherche bibliographique sur les travaux réalisés dans le domaine de la production embarquée d'hydrogène à l'aide de reformeurs catalytiques. Trois études ont ainsi permis d'évaluer l'avancement de la recherche dans le domaine du reformage assisté par plasma (voir tableau 1.3). Goebel *et al* [18], de General Motor Corporation, ont développé un système complet (reformeur ATR + Water Gas Shift + PrOx) comprenant deux brûleurs afin d'assurer un démarrage rapide. Le principe de base est de brûler une partie du carburant dans des conditions proches de la combustion afin d'atteindre rapidement des températures élevées : des temps de démarrage de 20 secondes, à 30 % de la puissance maximale, et 140 secondes (puissance maximale) ont été reportés. Le catalyseur monolithe (dont la composition n'a pas été dévoilée) mesure 80 mm de diamètre pour une longueur de 250 mm (poids : 5.3 kg), tandis que le poids total du système est d'environ 34.1 kg. Houseman et Cerini [85], du laboratoire Jet Propulsion Lab (USA), ont travaillé sur l'oxydation partielle de l'Indolene 30 à l'aide d'un catalyseur au nickel. Aucune donnée sur les performances dynamiques du système n'a été évoquée. La troisième étude a été publiée par Qui *et al* [19], avec un réacteur similaire à celui de Goebel *et al*, auquel ont été rajoutés des échangeurs de chaleur. Le carburant utilisé est le n-octane. Différents catalyseurs ont été utilisés, dont certains subissent des détériorations à hautes températures. Le régime permanent est atteint au bout de 50 minutes.

D'une manière générale, les reformeurs catalytiques possèdent des rendements énergétiques, des débits en hydrogène et des densités de puissance plus élevés que leurs homologues « plasma ». Ce décalage peut se justifier par une plus grande maturité de la technologie. Mis à part quelques données du PSFC-MIT (a priori intéressante : régime permanent atteint en quelques secondes), aucune publication « plasma » ne traite du comportement dynamique. De même, cette équipe a souligné le fait que les dépôts de suie étaient minimes, alors que ceux-ci n'ont pas été évoqués par les publications concernant les reformeurs catalytiques (point critique concernant la désactivation). En effet, les travaux sur le reformage assisté par plasma ont été motivés par la problématique de l'application embarquée. Afin de juger équitablement l'intérêt d'une solution par rapport à une autre, il est donc nécessaire de posséder les informations pertinentes (en plus du rendement, taux de conversion et puissance H_2), à savoir les performances dynamiques du reformeur, sa sensibilité par rapport à la présence de suie et de soufre (souvent contenu dans les carburants commerciaux, et connu pour être des inhibiteurs de l'action d'un catalyseur), sa compacité et sa flexibilité par rapport à la nature du carburant à reformer.

Dans un second temps, nous pouvons aussi nous intéresser au facteur d'échelle. En effet, la puissance nécessaire à la propulsion d'une voiture de taille standard est d'environ 80 kW (100 chevaux). Si l'on estime la valeur du rendement de la pile à combustible comme étant égal à 50 %, un reformeur embarqué doit être capable de produire un débit d'hydrogène tel que la puissance H_2 soit de l'ordre de 160 kW. Cette valeur est à comparer avec la colonne « kW H_2 » des deux tableaux. Les reformeurs présentés ont été développés dans des laboratoires de recherche, et présentent donc un facteur d'échelle compris entre **10** et **50** (reformeurs plasma) et entre **2** et **5** (reformeurs catalytiques) par rapport à l'utilisation pour laquelle ils sont destinés.

1.3 État de l'art de la simulation

La modélisation peut intervenir de différentes façons pour simuler les phénomènes intervenant dans le procédé de reformage assisté par plasma. Les outils numériques sont alors d'un grand secours.

Tout d'abord, il est possible d'envisager le réacteur plasma dans sa globalité et de s'intéresser uniquement aux réactions chimiques qui ont lieu suivant des modèles de réacteurs (thermodynamiques ou cinétiques). Cette approche est similaire aux travaux effectués dans l'étude numérique des phénomènes de combustion. L'étude de l'écoulement (CFD) a aussi été effectuée afin d'évaluer la qualité du mélange des réactifs ou bien les conditions nécessaires à la stabilisation de la décharge. Enfin, bien que la modélisation de l'arc puisse avoir lieu de façon assez complète (colonne d'arc, phénomènes aux électrodes, deux températures...), ce type d'approche est pour l'instant limitée à des gaz simples (Ar, He, N_2). Pour cette raison, des modèles d'arc simplifiés ont été utilisés.

À l'heure actuelle, l'intégration des ces travaux dans un modèle « unifié », capable de prendre en compte l'ensemble des phénomènes, n'a pas été réalisée. Toutefois, chacune des approches nous donne des informations importantes sur le comportement du dispositif.

1.3.1 Modélisation des réactions chimiques du reformage assisté par plasma

Différentes approches de complexité croissante ont été utilisées afin de tenter de décrire les phénomènes chimiques. La majorité de ces études théoriques se sont intéressées au reformage du **méthane**, à l'aide d'une technologie basée sur une décharge d'arc. La présence d'espèces ionisées et le caractère hors-équilibre du milieu ne sont pas pris en compte.

L'hypothèse d'une réaction totale permet tout d'abord de déterminer les maxima de production en fonction des ratios O/C et H_2O/C (composition initiale) [86, 87]. En utilisant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique prenant en compte l'effet de la température, il est possible d'estimer de façon plus « réaliste » le rendement de l'opération. Deux méthodes ont ainsi été appliquées : la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs ([86–89]) et la maximisation de l'entropie ([45, 90]).

La relative facilité d'utilisation des modèles thermodynamiques par rapport aux modèles cinétiques permet de connaître, en première approche, l'influence des principaux paramètres (température et composition initiale, puissance plasma injectée) sur les valeurs finales. Le recours au calcul thermodynamique est légitime dans les régions où le temps nécessaire à la réaction est très faible par rapport au temps de séjour. Ceci est vrai dans la zone de l'arc, où les températures sont typiquement supérieures à 2000 K. Le calcul cinétique semble lui plus réaliste partout ailleurs, car il prend en compte le temps de séjour et le mélange.

Rollier *et al* [92] soulignent la différence entre les approches thermodynamique et cinétique (effet du volume et du débit, notamment). Les modèles cinétiques utilisent des approches similaires à celles utilisées dans le domaine de la combustion : modèles de réacteur, schémas cinétiques... Bien que les conditions de la réaction de reformage soient assez éloignées de celles de la combustion (température, richesse), donc des conditions pour lesquelles les modèles ont été élaborés, des comparaisons

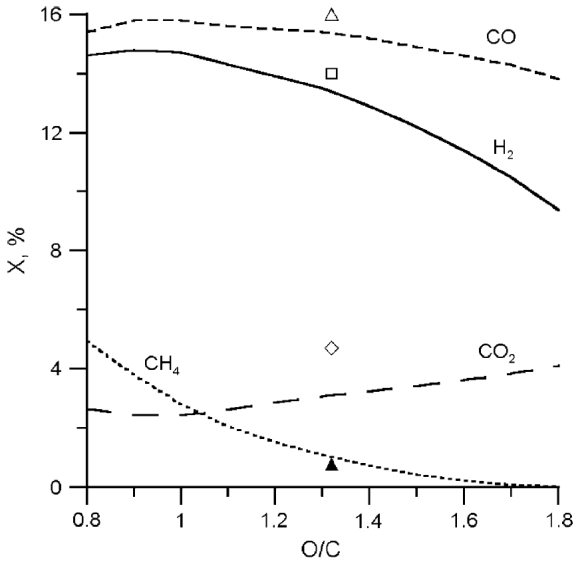


FIG. 1.17: *Calcul de composition dans le cas du reformage du méthane [91] : comparaison entre les résultats issus du modèle cinétique PSR (lignes) et ceux issus de [47] (symboles)*

avec les résultats expérimentaux ont montré des corrélations intéressantes. La figure 1.17 présente par exemple une telle comparaison dans le cas de l'influence du rapport O/C, où le modèle utilisé est le réacteur parfaitement mélangé (*Perfectly Stirred Reactor* - PSR) pour lequel la puissance du plasma est appliquée à l'ensemble du volume [91].

Des modèles reposant sur l'association de plusieurs réacteurs modèles (PSR, *Partially Stirred Reactor* - PaSR, *Plug Flow Reactor* - PFR) ont aussi été développés [4, 44, 93]. Ce type d'approche considère que le débit du gaz à traiter se sépare en deux parties : l'une passe à travers la décharge tandis que la seconde n'en subit aucun effet. Les deux parties se rejoignent ensuite à l'entrée d'une chambre réactionnelle type réacteur piston PFR. Benilov et Naidis ont évoqué cette approche [91], mais ont conclu que la différence entre les résultats issus du modèle et ceux d'un modèle simple PSR était suffisamment faible pour n'utiliser que l'approche PSR.

Dans le but d'expliquer le rôle exact du plasma dans l'oxydation partielle du méthane assisté par DBD, Nair *et al* [76] (voir aussi [14]) ont utilisé une approche similaire à un modèle PSR, en mettant toutefois l'accent sur la production de radicaux. Celle-ci a en effet été rajoutée dans le système d'équations du modèle. D'après eux, le rôle du plasma est le suivant : la décharge agit comme une source d'électrons qui va venir dissocier les réactifs et créer artificiellement un taux élevé de radicaux au niveau de la décharge, lesquels vont se mélanger rapidement avec l'ensemble du volume et engendrer des réactions spécifiques. Les effets thermiques (approches discutées précédemment) sont négligés, puisque les conditions de température sont 130-200 °C. La chimie du procédé est uniquement décrite par le comportement des radicaux.

Les réactions initiales sont donc :

$$e + \mathrm{CH_4} \rightarrow \mathrm{CH_3} + H + e \tag{1.8}$$

$$e + \mathrm{CH_4} \rightarrow \mathrm{CH_2} + \mathrm{H_2} + e \tag{1.9}$$

$$e + \mathrm{CH_4} \rightarrow CH + 3H + e \tag{1.10}$$

$$e + \mathrm{O_2} \rightarrow 2O + e \tag{1.11}$$

Le mécanisme cinétique comporte un total de 180 réactions et 29 espèces, sans électron. Il a été élaboré à partir des tables de NIST [94]. La proportion de radicaux créés lors des réactions dites « initiales » est estimée par spectroscopie d'émission. Les espèces radicalaires, notamment, sont les suivantes : H, O, OH, HO_2, CH, CH_2, CH_3, HCO, CH_2OH, CH_3O, C_2H, C_2H_3, C_2H_5, HCCO, C_3H_7, CH_2CO.

Dans leurs travaux, les auteurs soulignent les points suivants :

- L'une des voies réactionnelles permettant la production de H_2 est l'oxydation du du formaldéhyde (CH2O) et du méthanol (CH_3OH), molécules elles-mêmes produites à travers l'oxydation du radical methoxy (CH_3O). Une densité importante de radicaux O et H semblerait donc favoriser la production de H_2,
- Le radical OH peut mener à diminution de la sélectivité en H_2 (il réagit avec H pour donner H_2O),
- Enfin, le radical méthyl (CH_3) est un partenaire clé des réactions menant à la production du CO.

Cette approche « radicalaire » permet de montrer l'apport du plasma dans la réaction de reformage : les électrons viennent dissocier des molécules et ainsi créer une concentration importante de radicaux, qui à leur tour vont permettre la production de gaz de synthèse selon des voies réactionnelles spécifiques.

Sur l'élaboration d'un schéma cinétique...

L'élaboration et/ou le choix d'un mécanisme cinétique peut être décisif pour la compréhension des résultats. L'approche cinétique a majoritairement reposé sur l'utilisation du logiciel CHEMKIN [95], avec les mécanismes cinétiques suivants : GRI 3.0 [96], comportant 53 espèces et 350 équations ; GRI 2.11 (65 espèces, 200 réactions) ; Leeds 1.5 [97] ; ENSIC [98] (145 espèces, 1700 réactions).

Un schéma cinétique est un ensemble de réactions élémentaires (réaction d'ordre 1) qui vont définir au mieux une réaction globale donnée (combustion pauvre, vitesse de propagation de front de flamme...). Chaque réaction est définie à l'aide des coefficients d'Arrhenius A (facteur pré-exponentiel), B (facteur exponentiel) et E_a (énergie d'activation), issus de l'expression de la constante de vitesse k de la réaction :

$$k = A.T^B.exp(-E_a/RT) \tag{1.12}$$

où T représente la température en Kelvins et R la constante des gaz parfaits.

Un schéma cinétique se présente donc sous la forme d'une matrice $N \times 5$, où N exprime le nombre de réactions, tandis que la première colonne comporte les réactifs, la seconde les produits et les trois suivantes les coefficients d'Arrhénius A, B et E_a.

Pour construire un modèle cinétique, toutes les espèces doivent être représentées dans le mécanisme [99], des réactifs aux produits finaux sans oublier les produits intermédiaires, les molécules, les atomes et radicaux libres. De plus, toutes les réactions possibles thermodynamiquement doivent être ajoutées aux réactions citées ci-dessus. Dans la pratique, ce n'est pas faisable et des hypothèses doivent être faites pour permettre de simplifier le travail. Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont déterminées puis stockées dans des bases de données ou dans la littérature. Il existe deux méthodes de détermination : par expérience et par calcul. Expérimentalement, la détermination peut être directe dans un réacteur (cellule à photolyse, réacteur à écoulement, tube à choc), ou indirecte. Cette dernière méthode consiste à analyser un milieu réactionnel connu et à effectuer une petite perturbation en introduisant un composé qui va conduire aux réactions recherchées (dans un réacteur, une flamme). L'inconvénient de cette technique est le manque de précision de la mesure de constante de vitesse. La détermination par le calcul emploie différentes méthodes : analogies, estimation, méthodes de calculs ab initio, loi d'additivité...

Il existe également quelques logiciels informatiques permettant de générer automatiquement les mécanismes cinétiques, comme le programme Exgas élaboré à Nancy [100]. Les réactions représentant les espèces du système H_2/O_2 et celles composées de un et deux carbones sont écrites à la main. Puis, le logiciel génère automatiquement les réactions primaires (initiation, métathèse, décomposition de radicaux primaires, recombinaison...). Les produits primaires forment des radicaux secondaires et ainsi de suite. Les constantes de vitesses et les données thermodynamiques de toutes les espèces doivent être introduites. Elles proviennent des bases de données déjà établies ou sont obtenues par calcul. Ce logiciel est valable pour les alcanes, les alcènes, les éthers... mais pas pour les composés aromatiques. Un autre logiciel informatique permet de vérifier et de valider ces différents mécanismes : le code Chemkin [95]. Ce programme se compose de plusieurs logiciels selon le type de réacteur à modéliser : Aurora (pour un réacteur autoagité), Shock (pour un tube à choc), Premix (pour une flamme laminaire prémélangée), OPPDIF (pour une flamme de diffusion à jets opposés), Plug (pour un réacteur à écoulement piston)...Dans la plupart des cas, les résultats obtenus par simulation sont comparés à ceux obtenus expérimentalement afin de pouvoir juger de la validité et de la fiabilité d'un modèle cinétique. Les mécanismes cinétiques détaillés sont souvent très complexes et peu utilisables dans les applications industrielles. Un travail de réduction ou de simplification s'effectue alors de plusieurs manières :

- **En réduisant le nombre d'espèces** intervenant dans le modèle : une famille de composés est alors représentée par un composé unique (technique de globalisation),
- **En réduisant le nombre de réactions** prises en compte : les voies réactionnelles minoritaires sont éliminées (obtention d'un mécanisme squelettique),
- **En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire** dans le cas de certains radicaux.

Ainsi, le modèle cinétique peut être utilisé dans un code de calcul industriel et couplé avec d'autres paramètres propres au système (mécanique des fluides, phénomènes de transport...). En résumé, ces mécanismes représentent les voies de formation et de consommation de toutes les espèces présentes dans le processus de com-

bustion. Par une étude réactionnelle approfondie, ils permettent de comprendre le cheminement de production des composés présents dans ces réacteurs à partir du combustible initial. Ces principales voies réactionnelles sont ensuite représentées sur un schéma simplifié.

Il existe une variété importante de mécanismes (ou schémas) cinétiques développés par différents laboratoires. Ils se différencient les uns des autres à travers :

- La nature du phénomène réactionnel à modéliser,
- Le nombre de réactions considérées,
- La nature des réactions (nombre et nature des produits/réactifs),
- Le nombre de réactifs,
- La valeur des coefficients A, B et E_a associés à une réaction donnée,
- Les domaines de validité de température et pression.

De façon générale, une molécule comportant un grand nombre d'atomes se décomposera en une multitude de différentes étapes, et donc son mécanisme d'oxydation comportera un nombre important de réactions. Un mécanisme cinétique d'oxydation du méthane comportera a priori un nombre faible de réactions par rapport au mécanisme d'oxydation d'une molécule d'isooctane.

Les mécanismes les plus souvent utilisés pour la modélisation de la réaction de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ([44, 91, 93]) sont ceux issus de l'étude des phénomènes classiques de combustion (schéma de Leeds [97], ENSIC [98], GRI Mech [96]...). À notre connaissance, un seul mécanisme a été spécifiquement élaboré dans le cadre de la production d'hydrogène assisté par plasma à partir du méthane (Whitehead [101]). Enfin, parmi l'ensemble des schémas cinétique répertoriés, un seul comporte des éléments ionisés (Pedersen & Brown [102]).

1.3.2 Modélisation de l'écoulement

Des modèles CFD (Computational Fluid Dynamics) ont été developpés afin de comprendre les phénomènes hydrodynamiques dans le réacteur : mélange des réactifs au niveau de la zone plasma ou champ de vitesses permettant la création de la décharge.

La composition du mélange au niveau de la zone plasma du plasmatron GEN 2, très inhomogène dans le temps et l'espace, a été évaluée de cette façon. Différents cas d'injection des réactifs ont été testés (injection radiale axiale de l'air et/ou du carburant) [44]. Des travaux de modélisation de l'écoulement ont aussi concerné le fonctionnement du GAT (Gliding Arc Tornado [103]).

Si l'on considère la présence de forts gradients de température et vitesse dans la chambre réactionnelle et leur influence sur le déroulement des réactions cinétiques, une approche globale du reformage assisté par arc de décharge résiderait dans le développement d'un modèle prenant en compte les aspects CFD et les aspects cinétiques (modèle couplé).

1.3.3 Modèles d'arc

Notre approche type « génie des procédés » nous impose de nous intéresser à des modèles d'arc simplifiés, catégorie présentée dans la suite.

Historiquement, les premiers modèles d'arcs sont apparus au début du siècle (Ayrton, 1902), élaborés de façon empirique. Des approches basées sur l'équation de conservation de l'énergie ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux analytiques (équation de Elenbaas-Heller, modèle 1D d'arc stabilisé par paroi) avant l'apparition des ordinateurs. Ces derniers ont en effet permis la prise en compte des différents phénomènes et espèces caractérisant les arcs électriques (modèle à 2 températures, MHD...).

Caractéristiques courant-tension

Des expressions généralisées des caractéristiques courant–tension ont été élaborées à travers de méthodes semi-empiriques basées sur des expressions mathématiques utilisant les nombres adimensionnels (nombres d'Euler, de Reynolds, de Nusselt...). Beaucoup d'expressions du courant et de la tension en fonction de la pression, du débit de gaz et du diamètre de l'électrode cylindrique ont été ainsi mises en place. Nous rappelons ici trois expressions.

La première est celle énoncée par H. Ayrton en 1902 [104]. Nottingham [105] en a énoncé une version simplifiée, mettant en relation le champ électrique E auquel est soumis l'arc avec le courant I qui le traverse :

$$E = AI^{-n} \tag{1.13}$$

Plusieurs auteurs ont utilisé cette équation simple, en faisant varier les coefficients A et n en fonction des conditions opératoires, résumées dans le tableau 1.4.

Les valeurs A et n varient respectivement de 20 à 300 et de 0.1 à 0.9. De différences de valeurs sont observées même pour des conditions d'excitation et de gaz identiques. De plus, il a été montré que A et n sont des paramètres très sensibles pour des courants inférieurs à 500 mA. Pour les raisons citées, le recours au modèle d'Ayrton doit avoir lieu de façon mesurée.

La seconde expression est celle de Yas'ko [107], qui montre une bonne corrélation pour des courant compris entre 100 et 300 A. Nous avons :

$$\frac{U}{I} = 1290 \left(\frac{QD}{I^2}\right)^{0.654} \left(\frac{Q}{D}\right)^{0.205} (PD)^{0.25} \tag{1.14}$$

où U et I représente la tension et le courant aux bornes de l'arc, Q le débit du gaz plasmagène, P la pression et D le diamètre interne de l'électrode cylindrique.

L'expression mise au point par Zhidovich [108], enfin, est relativement proche de la précédente, pour des courants variant entre 50 et 600 A :

$$\frac{U}{I} = 2350 \left(\frac{QD}{I^2}\right)^{0.692} \left(\frac{Q}{D}\right)^{-0.26} (PD)^{0.26} \frac{1}{D} \tag{1.15}$$

Équations de Cassie-Francis et Mayr

La variation de la résistance de l'arc peut être prise en compte en fonction d'une équation semi–empirique contenant des constantes évaluées à l'aide de données ex-

TAB. 1.4: *Valeurs n et A utilisées dans la littérature pour le modèle d'Ayrton [106]*

Auteurs	**Courant (A)**	**A**	**n**	**Excitation**	**Gaz**
Suits et Hocker (1939)	1–10	65	0.6	NS	air
		220	0.6	NS	vapeur d'eau
		81	0.6	NS	azote
Obenaus *et al* (1958)	0.1–2	100	0.7	ac	air
L. Alston *et al* (1963)	0.1–15	63	0.76	ac	air
E. Nasser et (1963)	0.1–1	63	0.76	dc	air
Hampton (1964)	0.1–0.5	65	0.8	NS	air
		52	0.1	NS	vapeur d'eau
E. Los *et al* (1971)	1–3	52	0.43	dc	air
Nottingham (1973)	NS	44	0.67	dc	air
		310	0.985		
		39.2	0.67		
		203	1.38		
Claverie *et al* (1973)	1–2	113	0.5	ac	air
		98.99	0.5		
Jolly *et al* (1974)	1–3	296	0.397	ac	air
El-Arbaty *et al* (1979)	NS	40	0.8	ac	air
F.A.M. Rizk (1981)	0.05–2.0	130	0.45 to	dc	air
		210.6	1..3		
Gers *et al* (1981)	0.1–5	46.05	0.91	dc	air
		44.77	0.822	impulse	
		43.80	0.822	dc	
		59.64	0.773	dc	
M.P. Verma (1983)	NS	53.45	0.5	ac	air
Mayr *et al* (1986)	NS	40.6	0.724	dc	air
		50.20	0.708		helium
		114	0.714		azote
D.A. Swift (1989)	1-3	80	0.5	dc	air
		60			
G. Zhicheng *et al* (1990)	0.1-1	138	0.69	dc	air
		140	0.67	ac	
F.L. Topalis (1992)	NS	131.5	0.374	NS	air
R. Sundararajan *et al* (1993)	NS	60	0.8	dc	air
		63	0.5		
R. P. Sing *et al* (1994)	NS	31 to	0.73 to	ac	air
		100	0.98		
N. Chatterjee *et al* (1995)	NS	NS	0.7	ac	air
H.G. Gopal *et al* (1995)	NS	60	0.25	NS	air
		100	1.2		
D.C. Chaurasia *et al* (1996)	0.01–1.2	50	0.25 to	ac	air
		100	1.1		
A.S. Farag *et al* (1997)	NS	530	0.24	ac	air
J.P. Holtzhausen (2001)	NS	59	0.53	ac	air

périmentales. Couplée avec l'équation du circuit électrique et la loi d'Ohm, l'équation permet de prédire la tension, la forme du courant et les cycles extinction/re-ignition de l'arc.

Nous pouvons citer l'équation de Francis [109], qui s'écrit en fonction de $G = I/E$ sous la forme simplifiée [110] :

$$\frac{1}{G}\frac{dG}{dt} = \alpha E^2 - \beta \tag{1.16}$$

Cette équation aussi connue sous le nom d'équation de Cassie [111]. Nous pouvons aussi citer l'équation de Mayr [112] :

$$\frac{1}{G}\frac{dG}{dt} = \gamma EI - \beta \tag{1.17}$$

Dans les deux équations, β est l'inverse d'un temps caractéristiques τ, correspondant au déclin de l'arc. Ce temps peut s'exprimer en fonction des caractéristiques ρ, C_p et λ du matériau de l'électrode ; du coefficient d'émission de radiation u ; du rayon de l'arc R_c et du potentiel de flux de chaleur S :

$$\tau = \frac{\rho C_p}{\lambda\left(\frac{5.8}{R_c^2} + \frac{u}{S}\right)} \tag{1.18}$$

τ peut être estimé à une valeur proche de 100 μs.

Les équations de Francis-Cassie et de Mayr sont utilisées pour décrire les pertes par conduction dans un arc dont le rayon est supposé déterminé par les échanges convectifs avec le débit environnant.

Swanson a déterminé, à l'aide d'une analyse assez complexe, que si la diffusivité thermique $\lambda/\rho C_p$ est constante, alors l'équation de Francis-Cassie est valide dans le cas la conductivité σ est une fonction linéaire de S. L'équation de Mayr est valide, elle, lorsque σ s'écrit sous la forme $\sigma = \sigma_0 exp(bS)$. On recommande d'utiliser l'équation de Mayr pour des régions de faibles courants et celle de Cassie–Francis pour des courants plus importants [106].

Équation de Ellenbaas-Heller [32]

La résolution de l'équation de Ellenbaas-Heller repose sur un bilan d'énergie. Les hypothèses appliquées ont été énoncées par Maecker et Frind [113] :

- L'écoulement est à symétrie axiale,
- La dissipation visqueuse et la forces de Lorentz sont négligées,
- Le gradient de pression radial est négligeable par rapport à la pression statique,
- Le rayonnement est négligé,
- Les principaux échanges d'énergie ont lieu par convection et conduction.

De plus, on considère le champ électrique E et la puissance dissipée par unité de longueur W constants le long de l'arc. Nous pouvons alors d'écrire l'équation de conservation d'énergie sous une forme simplifiée, appelée équation de *Elenbaas–Heller*, formulée pour la première fois en 1934 :

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\chi(T)r\frac{dT}{dr}\right)+\sigma(T)E^2=0 \tag{1.19}$$

Cette équation considère que toute l'énergie électrique de l'arc est dissipée par conduction vers les parois froides de l'enceinte. On lui associe souvent la loi d'Ohm (équation (1.20)), qui met en relation le champ électrique et le courant injecté :

$$I=2\pi E\int_0^R \sigma(r)rdr \tag{1.20}$$

Le caractère fortement non-linéaire des deux équations a conduit à la mise en place de différentes méthodes de résolution analytique, telles que le modèle parabolique [114], logarithmique, canal, la méthode de linéarisation de Maecker [32] ou encore celle du potentiel de flux de chaleur [115].

Modèle à 2 températures

Un modèle à 2 températures permet de prendre en compte la différence de comportement des espèces présentes (électrons et particules lourdes) liés à des écarts de température importants (hors-équilibre thermodynamique : $T_e \neq T_h$). Les équations de conservation sont écrites pour les deux types d'espèces de façon indépendantes. Ce type de modèle est de complexité croissante en fonction du nombre et de la nature des espèces prises en compte. Nous devons notamment connaître les fonctions de partition interne et les intégrales de collision entre chaque espèces, afin de déduire les termes d'échanges (ions-particules, particules-particules, électrons-particules, ions-électrons...) en fonction des températures électronique et des particules lourdes. Bien que ces modèles aient connu un développement important ces dernières années ([116–119]), la majorité des gaz plasmagènes modélisés sont des cas simples (azote, argon, air...).

1.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de délimiter le contexte et la problématique dans lesquels s'inscrivent ces travaux de thèse.

Tout d'abord, une description des enjeux concernant l'utilisation de l'hydrogène, et plus spécifiquement son stockage dans des applications embarquées, a permis de mettre en avant l'intérêt de la solution **reformage embarqué** comme technologie de transition d'une économie du transport « tout fossile » (dépendante à plus 98 % de cette source d'énergie [6]) vers une économie basée sur une utilisation de l'hydrogène à grande échelle. Parmi les procédés spécifiques développés à l'heure actuelle, le reformage assisté par plasma représente une alternative originale et prometteuse, compte tenu des difficultés technologiques rencontrées par les procédés « classiques » de catalyse hétérogène (compacité du réacteur, temps de réponse relativement courts, sensibilité très faible aux impuretés et compatibilité avec une large variété de carburant [31]).

Un état de l'art des technologies existantes a montré que la quasi-totalité des dispositifs plasma était basée sur la création d'un plasma hors-équilibre ou de transition

(décharges d'arc, dont la caractéristique U-I est située entre la zone de décharge luminescente et celle d'arc thermique). Deux procédés hydrodynamiques caractérisent cette seconde catégorie : l'arc glissant (ou « Glidarc » [34, 42, 43]) et l'arc tournant (décharge 3D caractérisée par un débit de gaz vortex [4, 44, 55, 57, 58]...). Une comparaison de l'efficacité de chaque technologie pour la réaction de reformage (rendement, taux de conversion, sélectivité) a alors mis en évidence les performances accrues des dispositifs type « arc tournant », sans doute dues à l'obtention de températures élevées et d'un volume réactionnel conséquent.

Concernant les travaux de modélisation, nous avons tenté de présenter les différentes approches qu'il était possible d'effectuer. Les modèles d'arc type modèle à 2 températures (température des lourds et température des électrons) ne sont pas applicables pour l'instant, à cause notamment du trop grand nombre d'espèces à prendre en compte. Au niveau de la modélisation de la réaction de reformage, plusieurs auteurs ont construit des modèles à l'aide d'outils fournis par le domaine de la combustion (PSR, PFR, schéma cinétique...), en modélisant l'action du plasma comme un terme source de chaleur. Des modèles 0D et 1D (hétérogène) ont ainsi été élaborés. Bien que des hypothèses fortes soient employées (les conditions typiques de température et de richesse dans la réaction de reformage sont assez éloignées de celles de combustion), des corrélations intéressantes entre les résultats du modèle et ceux issus de tests expérimentaux ont pu être observées [91]. Là encore, les principaux travaux de modélisation cinétique ont concerné les décharges d'arc. Enfin, des modèles d'écoulement ont été mis à contribution afin de connaître les propriétés hydrodynamiques du milieu au voisinage de la décharge. Un couplage entre les effets de l'écoulement et la cinétique chimique se heurte notamment à la taille des schémas cinétiques à disposition.

Afin de rendre la technologie plasma compétitive, l'efficacité des reformeurs plasma doit maintenant être améliorée, en s'intéressant notamment aux systèmes basés sur des arcs tournants (décharge d'arc dont la transition est contrôlé à l'aide d'un écoulement de gaz type vortex). Leur adaptation pour l'application embarquée doit aussi être particulièrement étudiée (mise sous pression, aspect multi-carburant, temps de réponse). Ce travail de thèse s'inscrit donc pleinement dans cette optique. Le développement de modèles performants est un outil majeur de la démarche d'optimisation (compréhension de phénomènes, design de réacteur). Nous nous intéresserons donc, en parallèle, à cet aspect.

CHAPITRE 2

Dispositifs expérimentaux et moyens d'analyse

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble du dispositif expérimental développé dans le cadre de ces travaux. Le procédé plasma développé est une décharge de type faible courant/haute tension dans une géométrie d'électrodes pointe-cylindre. Le banc d'essai a été conçu dans le but de permettre une caractérisation précise du phénomène : modularité de la géométrie de l'électrode cylindrique (longueur, diamètre...), hublot de visualisation au niveau de la décharge, débits des réactifs variables sur une large gamme, possibilité de tester des mélanges variés. De plus, différents moyens d'analyse sont mis à notre disposition afin d'interpréter au mieux les résultats.

Les principaux éléments du dispositif expérimental sont décrits ci-dessous : le système l'alimentation et de commande, le système de décharge, le réacteur plasma et enfin les différents moyens d'analyse.

2.1 Système d'alimentation

Le diagramme général du dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.1. Nous proposons ci-après une description générale de l'installation, décrite plus précisément (dimensions, matériau...) dans la suite du chapitre.

Dans le cas général, trois réactifs sont introduits : l'air, l'eau et un carburant. L'air provient du réseau du laboratoire, tandis que l'eau et le carburant (liquide) sont stockés dans des réservoirs sous pression (environ 1 bar relatif) à proximité du réacteur. Le débit de chaque réactif est mesuré à l'aide de débitmètres (massique thermique – DMT – pour l'air et à flotteur – DF – pour les réactifs en phase liquide) et ajusté, par régulation pour le premier, et manuellement pour les deux autres (vanne pointeau).

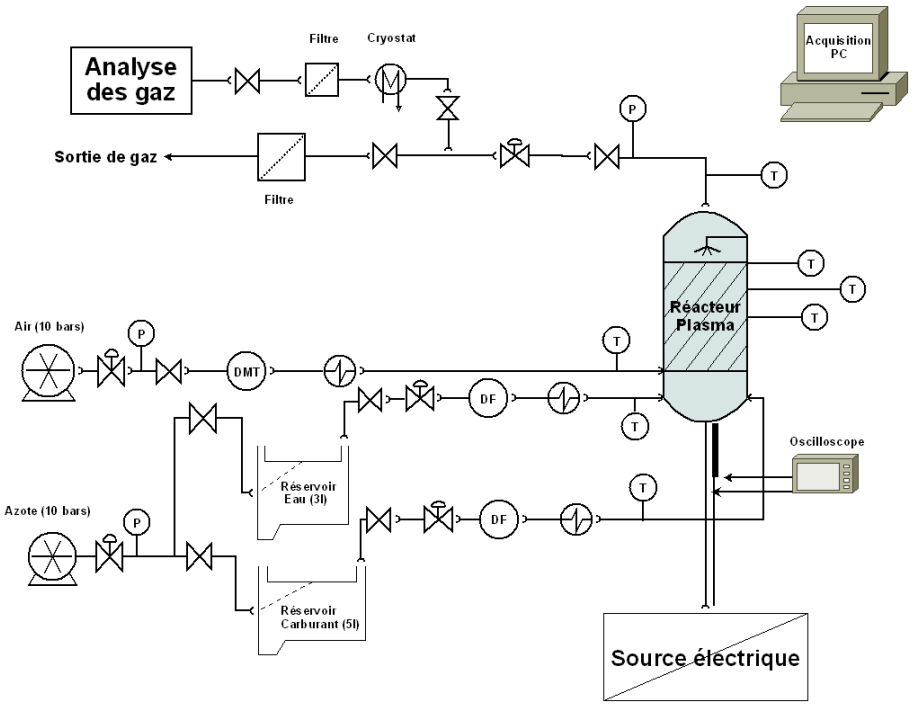


FIG. 2.1: *Diagramme du dispositif expérimental*

Afin de pouvoir créer la décharge dans le réacteur, il est important que le mélange soit en phase gazeuse. Pour cette raison, un système de pré-chauffage est disposé, pour chacun des 3 réactifs, entre le débitmètre et l'entrée dans le réacteur plasma. Le pré-chauffage a lieu à l'aide de résistances chauffantes contrôlées via des thyristors. Des thermocouples K (sigle T) permettent de connaître la température d'entrée de chaque réactif (autour de 450 K).

Trois thermocouples K sont placés le long du réacteur plasma (position détaillée plus bas). Un quatrième permet de connaître la température en sortie. Les produits de la réaction subissent un arrosage d'eau en sortie du réacteur, afin de refroidir le milieu et donc éviter la présence non-désirée de vapeur d'eau, néfaste pour les systèmes d'analyse, dans les conduits de gaz. Un système de vannes en sortie du réacteur plasma permet notamment de régler la pression à l'intérieur de la chambre réactionnelle, contrôlée à l'aide d'un manomètre (sigle P). Une partie des gaz de sortie est prélevée sur la conduite des effluents afin d'être analysée. Sur cette ligne, une étape supplémentaire de refroidissement à l'aide d'un cryostat permet d'assurer l'absence de vapeur d'eau lors de l'analyse.

Enfin, les conduites et raccords sont en acier inoxydable 316/316 L.

2.1.1 Contrôle des débits

Le contrôle du débit des réactifs a lieu à l'aide deux types de débitmètres (DMT et DF). Le principe de fonctionnement du DMT est basé sur la mesure de la conductivité thermique de l'écoulement, proportionnelle au débit massique. Il est donc nécessaire d'étalonner l'appareil en fonction de la composition du mélange à mesurer. La

plupart du temps, le débit désiré est automatiquement régulé par voie électronique à l'aide d'un boîtier de commande. Dans notre cas, nous utilisons les DMT pour mesurer des débits de gaz. Un DF, ou rotamètre, permet une mesure simple et visuelle d'un débit. Constitué d'un tube conique et d'un flotteur, le débitmètre à section variable est monté verticalement. Nous utilisons les DF pour des mesures de débits en phase liquide (eau, carburant) avec des tubes en verre. Le débit désiré est ajusté à l'aide d'un robinet pointeau de réglage. Les DF sont étalonnés régulièrement dans notre laboratoire.

Les spécifications relatives à chaque type de débitmètre employé et de débit mesuré sont répertoriées dans le tableau 2.1. Nous disposons de 4 débitmètres : 2 DMT pour les gaz, 1 DF pour l'eau et 1 DF pour le carburant. Dans le cadre d'une application particulière du banc d'essai (dépollution Diesel), il a fallu simuler deux compositions de gaz d'échappement (O_2, N_2, CO_2 et H_2O). Le DMT E512 muni du boîtier de commande a donc été utilisé pour régler le débit d'un mélange CO_2 et N_2 convenablement choisi. Le banc d'essai est alimenté en air à travers le réseau d'air comprimé (environ 10 bars) du laboratoire, tandis que le stockage du carburant et de l'eau a lieu dans des réservoirs de 5 et 3 litres, respectivement, mis sous pression à l'aide d'un gaz inerte, l'azote.

TAB. 2.1: *Tableau récapitulatif des spécifications des débitmètres*

Type	Désignation	Précision de la mesure	Fluide	Gamme
DMT	5831 ES	5%	air	0.3 – 6 Nm^3/h
DMT	E512	5%	CO_2, N_2	0.05 – 15 kg/h
DF	Sho-Rate 1355	5%	essence	0.06 – 0.28 g/s
"	"	"	E85	0.08 – 0.32 g/s
"	"	"	éthanol	0.03 – 0.22 g/s
"	"	"	gazole	0.08 – 0.2 g/s
"	"	"	eau	0.04 – 0.34 g/s

2.1.2 Pré-chauffage des réactifs

La température à l'intérieur des fours de pré-chauffage est contrôlée à l'aide des trois régulateurs PID (Proportionnel Intégral Dérivé), limitant la puissance fournie à l'aide de thyristors. Le volume d'un four est d'environ 1.76 litres et la puissance maximale délivrable par les blocs chauffants de 1680 Watts.

2.1.3 Source électrique

La génération de la décharge électrique est assurée par une source de courant développée par la société TECHNIX : le modèle SR-15R-10000. Le courant peut être contrôlé sur une plage allant de 100 à 660 mA, tandis que la tension peut atteindre 15 000 Volts. Afin de protéger la source de variations de courant trop importantes, deux résistances de ballast de 1000 Ohms ont été rajoutées en série entre la sortie de la source et l'électrode pointe. L'alimentation haute tension basée sur une technologie de type « convertisseur à résonance série » (LLC-SRC) est constituée des éléments

suivants : redresseur primaire, onduleur, filtre, transformateur HT, redresseur HT, système de contrôle électronique (figure 2.2).

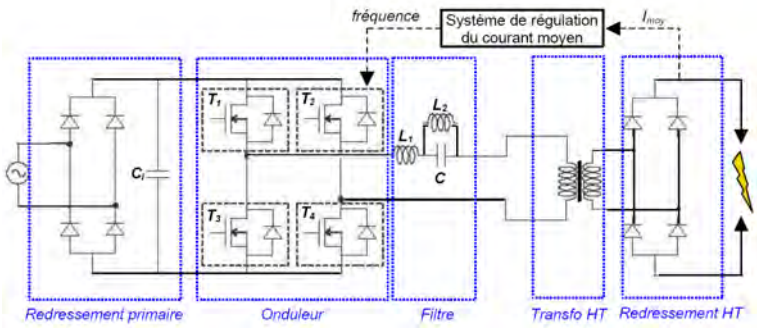


FIG. 2.2: *Schéma de principe de la source type convertisseur à résonance utilisée*

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, 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. La fréquence de régulation est une fonction linéaire du courant de consigne (voir figure 2.3).

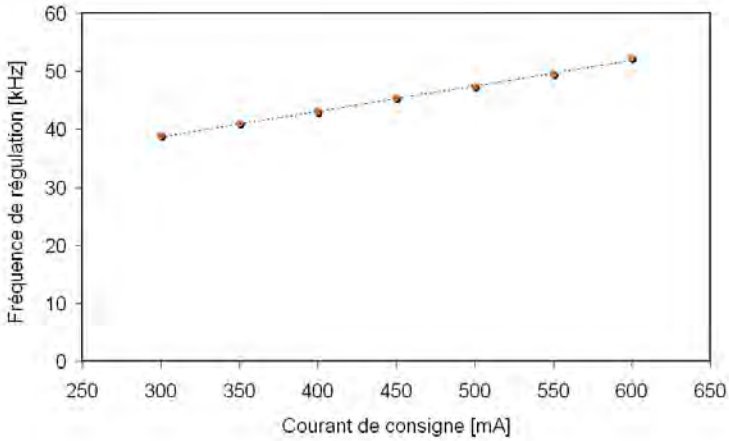


FIG. 2.3: *Fréquence de régulation de la source en fonction du courant de consigne, mesurée sur notre banc d'essai (Pression atmosphérique, Q_{air} = 2 Nm^3/h)*

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. Notons aussi que le signal présente une polarité flottante : la commutation de la polarité peut être réalisée à l'arrêt, en inversant la position du câble électrique au dos de l'appareil.

2.2 Système de décharge

2.2.1 Description du dispositif

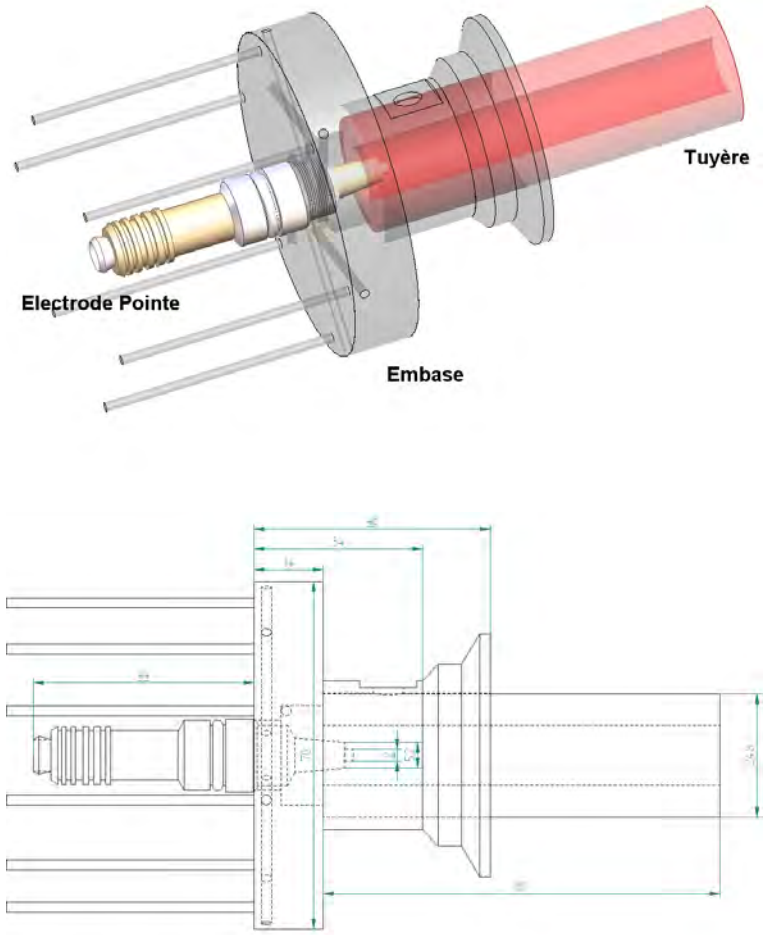


FIG. 2.4: *Description du dispositif de décharge, composé de la zone d'injection (ou embase), d'une électrode–pointe et d'une électrode cylindrique. En bas, dimensions du système, en mm*

Le système de décharge est schématisé figure 2.4. On peut y distinguer l'électrode pointe, la zone d'injection (ou embase) et l'électrode cylindrique.

L'arrivée des gaz a lieu séparément (eau, air, carburant) à travers 6 entrées, symétriques 2 à 2 et tangentielles par rapport à l'électrode pointe. Cette disposition permet

d'assurer un débit à symétrie axiale et de créer des forces de cisaillement permettant le mélange des trois composés, comme nous le verrons par la suite dans les travaux de modélisation.

Le principe de fonctionnement de la décharge repose sur la création d'un arc électrique dans une géométrie pointe-cylindre. La création de la décharge (claquage) a lieu à l'endroit où la distance entre les électrodes est la plus faible . Sous l'effet du gaz plasmagène, elle est ensuite soufflée et étirée le long de la paroi interne de l'électrode cylindrique de façon à obtenir un volume réactionnel plus important. Le gaz plasmagène est injecté tangentiellement au niveau de l'électrode pointe, afin de créer un mouvement rotationnel (ou vortex) permettant à la fois d'allonger et de stabiliser l'arc par effet paroi. Les deux électrodes sont séparées par un isolant à la fois thermique et électrique, en céramique.

L'électrode cylindrique est composée d'acier inoxydable 316 L. Le matériau est relativement bon marché et facilement usinable. Nous avons donc pu tester une variété de géométries différentes afin de déterminer l'influence de tel paramètre (diamètre et longueur de tuyère, géométrie de la zone d'amorçage et de celle d'accroche du pied d'arc). La figure 2.5 répertorie les différentes zones qui ont été étudiées dans ces travaux. Nous reviendrons plus tard sur l'importance et le rôle de chacune d'elle.

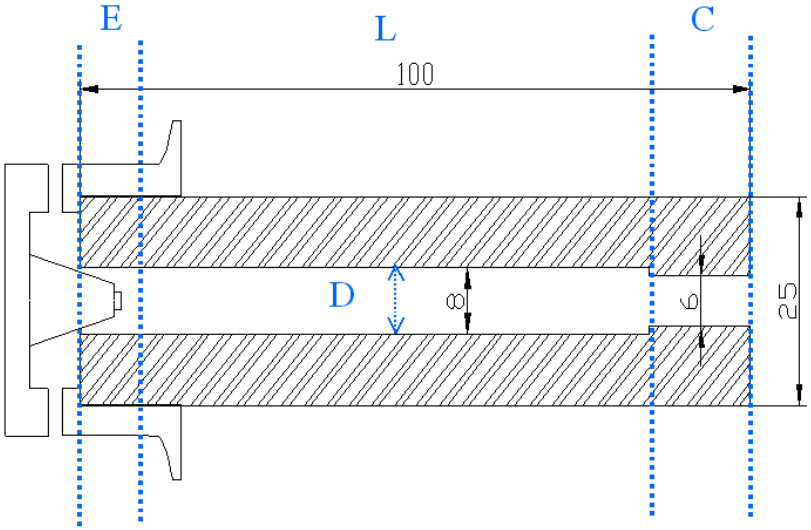


FIG. 2.5: *Schéma des 4 zones d'étude de la géométrie de l'électrode cylindrique. E : zone proche électrode-pointe ; L : longueur de tuyère ; D : diamètre intérieur ; C : extrêmité de la tuyère*

L'électrode pointe est une bougie automobile de type NGK BP7EFS, de 2 mm de diamètre, à laquelle l'électrode masse a été retirée de façon à obtenir un arc allongé. La bougie a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage afin de connaître ses principaux constituants, listés dans le tableau 2.2. Cette dernière est donc composée majoritairement de nickel.

Dans la majorité des torches à plasma thermique (à géométrie similaire), l'électrode pointe constitue la cathode (pôle négatif du dispositif). Afin de connaître l'influence de la polarité dans notre application à faible courant, il est possible de connecter l'électrode pointe indifféremment aux deux pôles (négatif ou positif) de

TAB. 2.2: *Principaux constituants de l'électrode pointe*

Eléments	%massique	%atomique
Si	1.39	2.85
Cr	1.33	1.47
Mn	5.72	5.99
Ni	91.56	89.69

la source électrique. L'électrode cylindrique reste, elle, reliée à la terre dans tous les cas. L'influence de la polarité sera étudiée plus en détails au chapitre 3.

2.2.2 Classification de la décharge

Les décharges peuvent être analysées en examinant la courbe caractéristique U–I qui leur est associée (voir figure 2.6). Suivant la valeur du courant, il est possible de classer les décharges en 3 catégories : les décharges sombres (ou *dark disccharge*), qui existent à de très faibles courants ; les décharges luminescentes (*glow discharge*), caractérisées par des courants inférieurs à 0.1 A et, enfin, les décharges de type arc. Lorsque l'on augmente le courant d'une décharge de la zone de décharge luminescente vers la zone d'arc, les mécanismes d'émission secondaire de Townsend cèdent la place aux mécanismes thermoïoniques et à effet de champ.

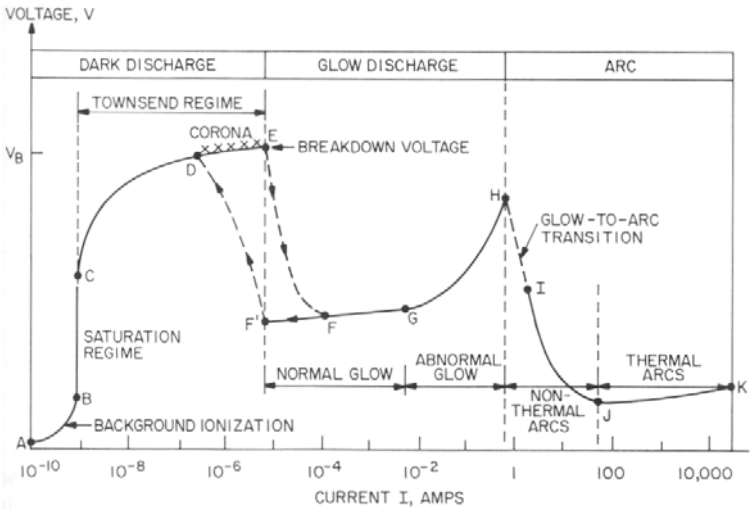


FIG. 2.6: *Caractéristique courant-tension des décharges à courant continu et régimes associés [105]*

La caractéristique typique U–I de notre décharge est tracée sur la figure 2.7. Compte tenu des ordres de grandeur des valeurs du courant et de la pente négative observée, nous pouvons classer notre décharge dans la catégorie d'arc non-thermique (*non thermal arc*), plus précisément dans la zone de transition entre le régime de décharge luminescente et le régime d'arc. Notons que les décharges glidarc, plasmatron et GAT..., présentées au chapitre précédent, rentrent dans cette catégorie.

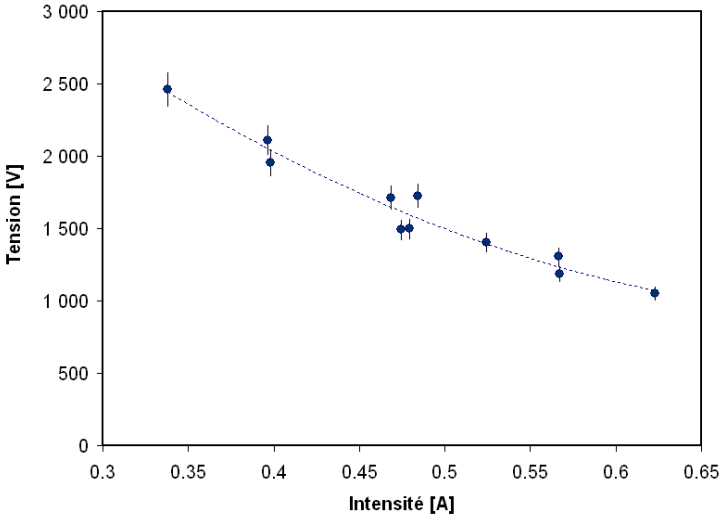


FIG. 2.7: *Caractéristique U–I typique de notre décharge (Pression atmosphérique, Q_{air} = 2 Nm^3/h)*

2.3 Le réacteur plasma

Le réacteur plasma à proprement dit est constitué du système de décharge (présenté plus haut), d'un volume réactionnel (dit zone post-plasma) et d'une zone de refroidissement (ou douche).

La photographie et les dimensions du réacteur plasma sont présentées figure 2.8 (haut et bas). La longueur totale du réacteur est d'environ 800 mm. Le système de décharge (A et B) est situé dans la zone amont. La zone post-plasma est composée de deux parties. La première partie (C_1) mesure 400 mm et possède un diamètre important afin d'assurer la mise en place du hublot de visualisation (diamètre extérieur 150 mm, diamètre du hublot 80 mm), à travers lequel la tuyère (B) est visible. Un isolant thermique de 20 mm d'épaisseur est inséré à l'intérieur de cette partie afin de limiter les pertes thermiques. Il est constitué de mullite et de chamete (mélange « artisanal », typiquement rencontré dans les fours haute température) La seconde partie (C_2) de la zone post-plasma est de diamètre beaucoup plus faible (50 mm intérieur, 5 mm d'isolant thermique) et permet aux produits de rejoindre l'extrémité du réacteur, à l'intérieur de laquelle les produits subissent un refroidissement important sous l'effet d'un spray d'eau (ou douche, D) : les condensats liquides sont récupérés par gravité tandis que les gaz transitent vers la filtration et l'analyse. Trois thermocouples K sont disposés le long du réacteur plasma, au niveau du diamètre intérieur de l'isolant (détaillé plus bas), à 200, 510 et 650 mm de l'entrée des réactifs. Le volume du réacteur est d'environ 3.2 litres.

Afin de pouvoir corréler les analyses électriques et chimiques avec la géométrie de la tuyère et le comportement de l'arc, il a été décidé de permettre un accès visuel au phénomène de reformage. Nous avons donc placé un hublot de visualisation au niveau de la sortie de la tuyère, lieu de la réalisation de l'étape clé du reformage d'après les modèles à disposition. Cette modification apporte certains inconvénients. Tout d'abord, elle crée un puits de chaleur (ou quenching) à un point critique, à travers

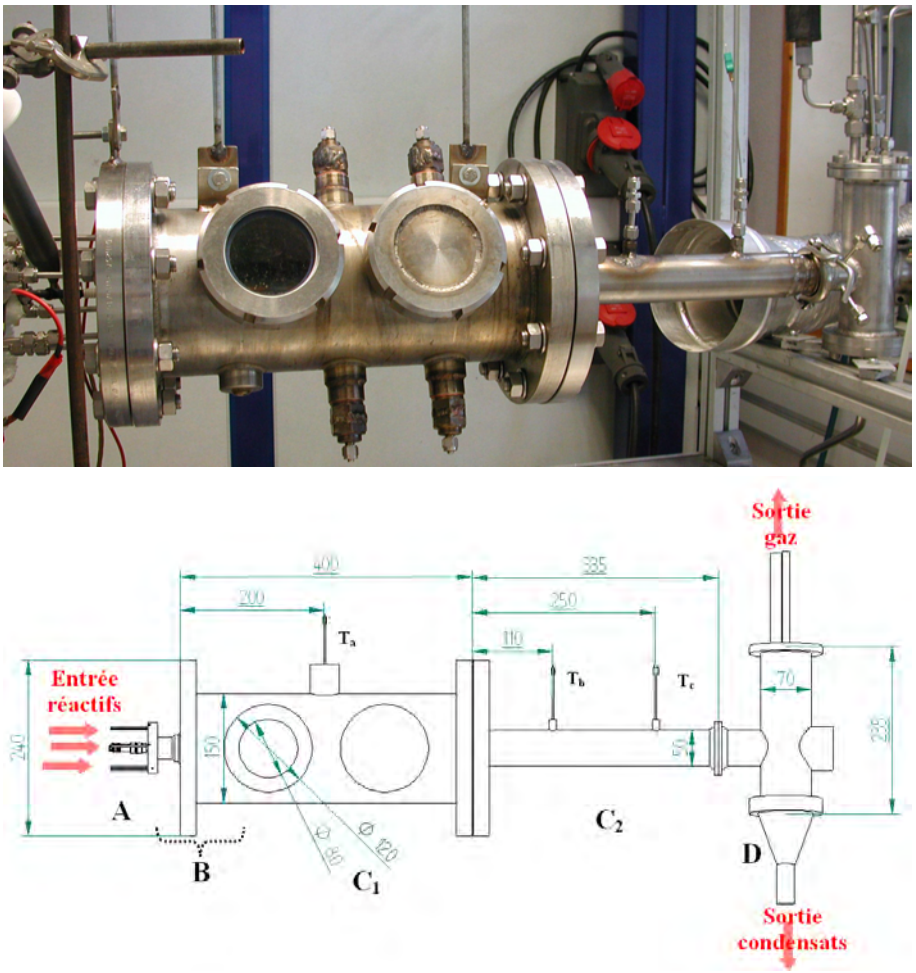


FIG. 2.8: *Photographie (en haut) et plan (en bas) du réacteur plasma. A : système d'injection, B : électrode cylindrique (cachée), C_1 et C_2 : réacteur post plasma, D : douche. Dimensions en mm*

notamment un rayonnement important par le hublot. Ensuite, des recirculations (et donc un refroidissement plus important) peuvent apparaître au niveau de la zone du hublot. Enfin, la mise en place du hublot implique un diamètre de réacteur relativement important, participant à l'inhomogénéité du mélange. Ces remarques concernant les pertes thermiques sont particulièrement importantes lorsque l'on s'intéresse au rendement du reformeur : le travail d'optimisation de cette thèse concerne la zone plasma proprement dite (zone de la tuyère) et non le réacteur dans sa globalité.

2.3.1 Estimation des pertes thermiques

Bien que des isolants thermiques soient utilisés, le réacteur post-plasma n'est pas adiabatique. Afin d'estimer les pertes thermiques, nous avons utilisé une approche type « loi de Newton », où le rôle thermique de chaque élément (fluide et réacteur) est modélisé par une résistance R. La loi d'Ohm équivalente reliant une différence de température ΔT avec un flux de chaleur ϕ s'écrit :

$$\Delta T = R\phi \tag{2.1}$$

Les pertes sont estimées à partir des conditions nominales du reformage de l'essence (débit essence de 0.13 g/s, O/C = 1, H_2O/C = 0.2 et puissance électrique de 1100 W). La température de la paroi interne du réacteur est alors d'environ 1100 K. La valeur de la conductivité thermique du matériau isolant est estimée égale à 0.15 W/m.K ; tandis que le nombre de Rayleigh, caractéristique du phénomène de convection naturelle entre la paroi extérieure du réacteur et l'air ambiant est d'environ 7 10^8. En fonction de ces données, le flux surfacique à travers la paroi du réacteur vaut environ 3600 W/m^2. Si l'on considère que cette valeur est constante le long de l'axe, les pertes thermiques peuvent être estimées à 868 Watts, soit environ 12 % de la puissance totale injectée (80 % de la puissance plasma, 15 % de la puissance calorifique de l'essence).

2.4 Systèmes de diagnostics

Un ensemble d'appareils de diagnostic nous permet d'analyser le comportement de notre système en fonction des paramètres d'entrée. Ils sont classés en quatre catégories.

2.4.1 Analyse des gaz

L'analyse des gaz a lieu à l'aide de deux appareils de mesure : un chromatographe en phase gazeuse et une baie d'analyse NDIR–TCD. Il est important de préciser que ces derniers sont très sensibles à la présence d'eau, c'est pourquoi il est nécessaire de refroidir les gaz issus du banc d'essai afin de condenser au maximum la phase liquide.

Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique permet une analyse fine de la composition du reformat à un instant donné. Une grande quantité d'espèces peut être détectée : O_2, N_2, CO, CO_2, Ar, H_2, C_1, C_2...

La méthode permet donc d'identifier et de quantifier les espèces d'un mélange gazeux. L'échantillon est envoyé dans une boucle d'injection et entraîné par un gaz vecteur (dans notre cas, l'argon) à l'intérieur de la colonne où les différentes espèces sont séparées selon leurs caractéristiques physico-chimiques avant d'être détectées (technique FID ou TCD, présentées plus bas). Le principe de séparation des composés par la colonne est basé sur la force d'interaction de Van der Waals, qui agit entre les molécules analysées et la phase stationnaire de la colonne employée. Les molécules parcourent ainsi la colonne selon un temps (temps de rétention) dépendant de la nature et de la polarité de la molécule, de la longueur de la colonne, du débit de gaz et de la température. La détection a alors lieu en sortie des colonnes, sous la forme d'un signal électrique (tension). La population de chaque espèce est donc représentée par un pic de tension ayant la forme d'une gaussienne, dont la position et l'intensité (ou l'aire du signal) permettent, respectivement, l'identification de l'espèce et l'évaluation de sa concentration dans le mélange.

Deux types détecteurs sont couramment utilisés : le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le catharomètre, ou détecteur de conductivité thermique (TCD).

Détecteur TCD Un catharomètre est un appareil simple, robuste et universel, mais relativement peu sensible. Son principe de fonctionnement repose sur la différence de conductivité thermique entre le gaz chargé de soluté et le gaz vecteur. Celle-ci est notamment mesurée à l'aide d'un montage électrique type pont de Wheatstone. Pour obtenir la plus grande réponse pour un soluté, il est donc nécessaire qu'il y ait la plus grande différence possible de conductivités. Les analyses ont donc lieu, la plupart du temps, avec de l'hélium comme gaz vecteur. Dans ces conditions l'hydrogène n'est pas détecté car sa conductivité thermique est proche de celle de l'hélium. Pour cette raison, nous avons utilisé l'argon, qui offre une réponse optimale pour l'hydrogène.

Détecteur FID Ce détecteur est beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques. Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène/air, l'effluent apporté par le gaz vecteur afin de mesurer le débit des électrons libérés (signal de courant) par l'ionisation des hydrocarbures suivant la réaction :

$$CH + O \rightarrow CHO^{+} + e^{-} \tag{2.2}$$

Pour pouvoir détecter CO et O_2, le FID est couplé à un four de méthanation qui transforme ces espèces en CH_4, grâce à l'action de H_2 et d'un lit catalytique au Nickel.

L'appareil que nous possédons au laboratoire est un chromatographe en phase gazeuse Perichrom PR2100. La configuration et le protocole utilisés permettent un suivi des hydrocarbures légers (jusqu'à C_2) avec un temps de rétention de l'ordre de 8 minutes. L'étape de séparation est réalisée à l'aide de trois colonnes remplies Prorapak Q et de deux tamis moléculaires. L'étape de mesure a lieu avec quatre détecteurs : deux catharomètres, un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un four de méthanation. Ce dernier permet d'obtenir une précision importante concernant la mesure de la concentration de ces molécules (quelques ppm). Les mesures les plus faibles obtenues dépendent de la nature de la molécule : environ 10 ppm pour H_2, et 50 ppm

pour Ar, O_2 et N_2. À titre d'exemple, un chromatogramme est représenté sur la figure 2.9, avec la ligne de temps en abscisses et l'intensité du signal en ordonnées.

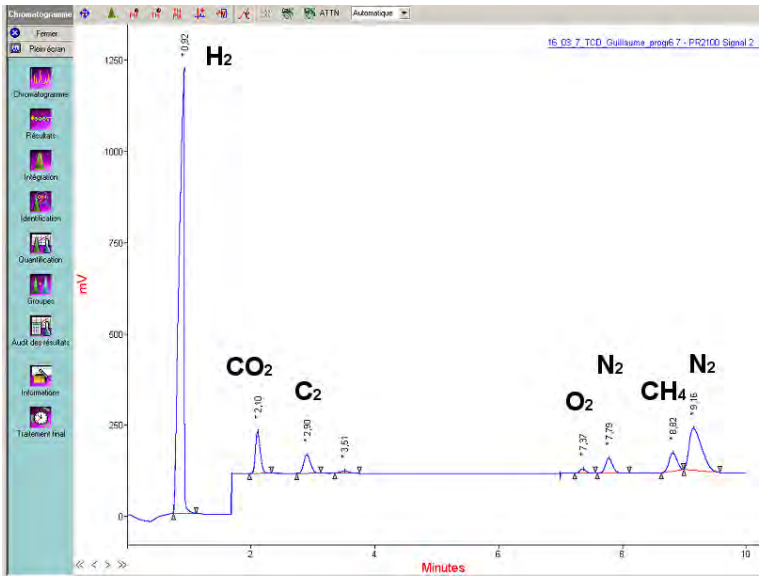


FIG. 2.9: *Graphe CPG obtenu pour le vaporeformage de l'essence dans notre laboratoire*

Baie d'analyse NDIR–TCD

Le second appareil de mesure de composition est une baie d'analyse NDIR–TCD (Rosemount, *NGA* 2000 MLT 4), capable d'analyser en continu les fractions molaires de quatre espèces : H_2 (dans la gamme 0–40 %), CO (0–24 %), CO_2 (0–16 %) et CH_4 (0–8 %), en présence de N_2. Le choix du protocole a été réalisé en tenant compte de l'application, c'est-à-dire des conditions d'oxydation partielle avec de l'air, préférentiellement. Ceci implique que nous devons travailler en présence de N_2 si l'on veut obtenir des mesures fiables.

Les quantités (en pourcentage molaire ou volumique) de CO, CO_2 et CH_4 sont mesurées à l'aide d'un système infrarouge (série Binos 100, NDIR pour « Non-Dispersive InfraRed »). L'analyseur utilisé permet de déterminer le coefficient d'absorption du rayonnement infrarouge k (loi de Beer-Lambert) à partir de la mesure de l'intensité du rayonnement infrarouge de l'échantillon. Le faisceau infrarouge est réfléchi alternativement entre deux miroirs qui renvoient ainsi vers les cellules (cellules de mesure et de référence) deux faisceaux. La cellule de référence est remplie de gaz non-absorbant et la cellule de mesure est traversée par l'effluent à analyser. La mesure de la concentration en H_2 est évaluée à partir de la mesure de la conductivité thermique du mélange (capteur TCD), en se basant sur l'hypothèse que l'échantillon de gaz est uniquement composé des gaz précédents (CO, CO_2, CH_4), dont les concentrations sont connues grâce au détecteur NDIR, et N_2. Enfin, un refroidisseur de gaz électrique de type ECP 1000 ajusté électroniquement à +5 °C avec alarme de température est monté en série à l'entrée de l'appareil afin d'éviter la présence de vapeur d'eau. Une pompe péristatique permet de prélever un échantillon de gaz en sortie du réacteur, à un débit compris entre 0.5 et 2 L/min. L'appareil est étalonné tous les mois à l'aide de quatre

mélanges. L'ensemble des opérations (mise à zéro, étalonnage, mesure) est effectué à l'aide d'une interface électronique de commande.

Comparaison des sorties des deux appareils

La comparaison entre les valeurs issues des deux appareils de mesure (baie d'analyse et CPG) pour l'analyse d'un même échantillon de gaz nous permet d'évaluer la qualité de la mesure. Ainsi, la figure 2.10 compare les deux séries de mesure, effectuées dans le cadre de l'étude de l'oxydation partielle de l'éthanol. Le fait que la plupart des points se situe dans le proche voisinage d'une droite d'équation y = x permet de conclure au bon étalonnage des deux appareils de mesure.

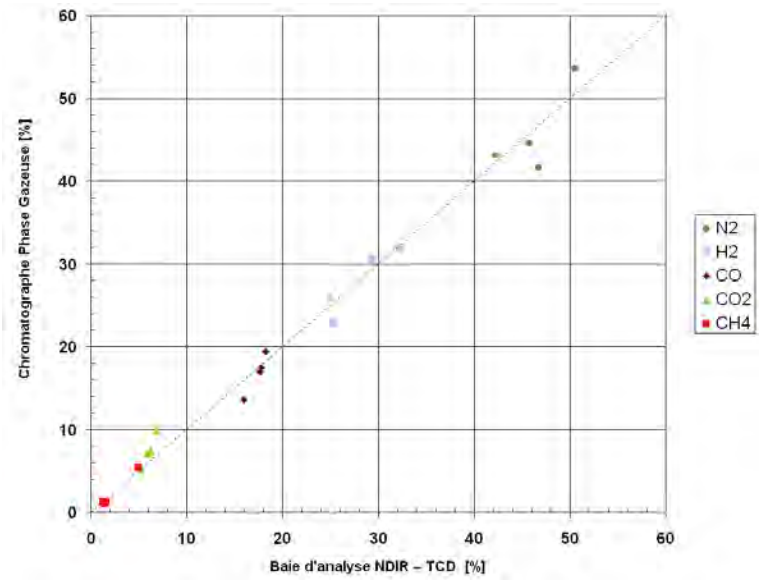


FIG. 2.10: *Comparaison entre les mesures issues de deux appareils de mesure des gaz. Cas de l'oxydation partielle de l'éthanol*

2.4.2 Analyse électrique

Les signaux électriques de la décharge plasma sont enregistrés à l'aide d'un oscilloscope digital à deux voies avec une bande passante de 500 MHz (HP 54615 B). Chaque enregistrement comporte une série de 5000 points, pris sur un intervalle de temps variant entre 5 et 20 ms. La tension aux bornes de la décharge est mesurée à l'aide d'une sonde haute tension 1 :1000 (Elditest, GE3830), dont la bande passante se situe entre 0 et 5 MHz. La valeur du courant injecté est obtenue à l'aide d'une pince ampère-métrique à effet Hall (PR 30 LEM), capable de fonctionner jusqu'à 100 kHz. Une analyse Fourier (à l'aide du logiciel Matlab) permet ensuite de connaître avec précision la valeur des fréquences dominantes.

2.4.3 Analyse spectroscopique

La spectroscopie d'émission ou d'absorption est un moyen d'analyse non intrusif donnant des informations sur la composition chimique de corps solides, liquides ou gazeux (température, pression, pollution) en particulier sur des milieux fragiles ou inaccessibles (plasmas, milieux dilués, flammes, inclusions minérales ou biologiques...), à travers la mesure de sa distribution spectrale. Cette méthode de diagnostic est l'une des plus souvent utilisées dans l'étude des arcs électriques [120].

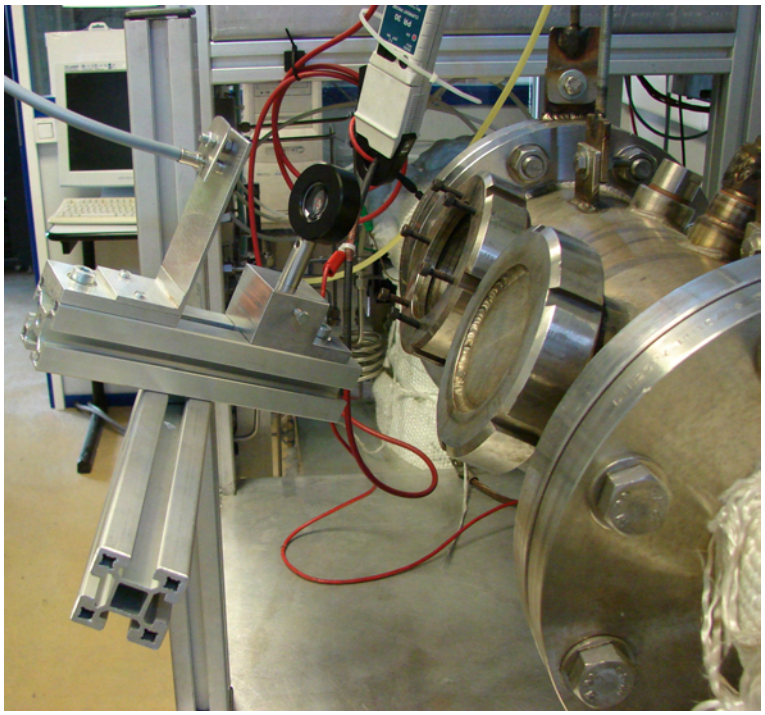


FIG. 2.11: *Photographie du montage spectroscopie*

Le banc de spectroscopie optique d'émission que nous possèdons au laboratoire est doté d'un spectromètre HORIBA Jobin Yvon FHR 640. Sa configuration Czerny-Turner est dotée des caractéristiques suivantes : distance focale (dispersion) égale à 640 nm, réseau de diffraction de 2400 lignes par mm, résolution spatiale de 0.016 mm, avec une largeur de fente limitée à 10 μm. Les mesures d'intensité sont effectuées sur une plage de longueurs d'onde allant de 300 à 700 nm. Le logiciel d'acquisition utilisé est SynerJY. Un montage expérimental a été conçu afin de permettre la mise en place d'un support pour le récepteur fibre optique au niveau du hublot de visualisation. Ce dernier permet un ajustement en trois dimensions de la position du récepteur (voir figure 2.11). À l'heure actuelle, le système ne permet toutefois pas une description spatiale (suivant le rayon, par exemple) de l'arc. Nous avons donc utilisé une version simplifiée de la méthode du graphique de Boltzman [120], détaillée dans l'Annexe A.

2.4.4 Système d'acquisition de données

L'acquisition des données est réalisée à l'aide d'une interface développée avec le logiciel HP VEE 6. Douze données sont enregistrées en continu, toutes les secondes

environ : 4 températures le long du réacteur et 3 (une pour chaque réactif) en entrée du réacteur ; débit d'air, valeurs du pourcentage de H_2, CO, CO_2 et CH_4 dans le reformat.

2.5 Conclusion du chapitre

Le dispositif expérimental permet une étude approfondie du phénomène de reformage d'hydrocarbures assisté par décharge haute tension/faible courant (valeurs moyennes : 2.2 kV, 0.5 A).

Grâce à la modularité du banc d'essai, il est possible de tester différentes conditions expérimentales et ainsi définir les domaines de fonctionnement optimal (géométrie de l'électrode cylindrique, polarité, débits, mélange, pression, nature du carburant). Les résultats sont notamment obtenus à l'aide de moyens de diagnostic performants, tels la chromatographie phase gazeuse et la baie d'analyse NDIR–TCD en continu.

Le hublot de visualisation nous permet, lui, de juger le comportement de la décharge de façon « qualitative » : stabilité, homogénéité et importance du volume réactionnel. Il donne aussi la possibilité d'effectuer des mesures de spectroscopie, susceptibles de caractériser le plasma lui-même (températures, densité électronique...).

Concernant l'efficacité du procédé, il est probable que les pertes thermiques liées au caractère non-adiabatique des parois, notamment au niveau du réacteur post-plasma à fort diamètre et du hublot de visualisation, nuisent à la maximisation des performances.

L'approche que nous avons effectuée résulte donc d'un compromis entre la caractérisation et l'optimisation du procédé. La première phase impose des modes opératoires (hublot, modularité, diamètre de réacteur important) qui peuvent nuire à la maximisation des performances. Elle est toutefois nécessaire pour la réalisation de la seconde phase, qui pourrait alors être réalisée, par exemple, à travers l'étude et la diminution des pertes thermiques du réacteur post-plasma (réduction de la section, isolation thermique, éventuellement apport de chaleur afin de simuler le cas adiabatique...).

FIG. 2.12: *Photographie du banc d'essai*

CHAPITRE 3

Analyse du fonctionnement de la torche en milieu non-réactif

Ce chapitre traite de l'influence des composantes hydrodynamiques de l'écoulement sur le comportement de la décharge, à travers une étude expérimentale dans les conditions **non-réactives**, c'est-à-dire en utilisant l'air ou la vapeur d'eau comme gaz plasmagène. L'absence d'hydrocarbure permet de faciliter la compréhension des phénomènes en limitant la réactivité du milieu (absence de réactions chimiques prépondérantes), tandis que les deux composés (air, vapeur d'eau) constituent, eux, les espèces majoritaires de la réaction de reformage.

Les aspects suivants sont successivement abordés. L'influence du mode de polarité est d'abord étudiée. La modularité du banc d'essai permet ensuite de tester différentes architectures d'électrode cylindrique. Vient enfin l'étude du comportement de la décharge en fonction de la nature du régime d'écoulement et de la pression à l'intérieur du réacteur (entre 0.1 et 0.35 MPa).

3.1 Cadre de l'étude

Dans cette partie, nous décrivons d'abord les paramètres que nous faisons varier dans le cadre de l'étude expérimentale de la torche dans les conditions non-réactives. Une comparaison des variations des principales propriétés thermodynamiques de l'air et de la vapeur d'eau en fonction de la température est ensuite présentée.

3.1.1 Conditions opératoires

Le banc d'essai offre une modularité qui permet de tester l'influence d'un nombre assez important de paramètres sur le comportement hydrodynamique de la décharge.

Ces derniers sont répertoriés dans le tableau 3.1, en même temps que leur gamme de variation.

TAB. 3.1: *Paramètres étudiés lors de l'étude dans les conditions non-réactives*

Paramètres	**Gamme**
Mode de polarité	Normale ou inversée
Électrode cylindrique	4 zones [1]
Débit air	0.3 à 6 Nm^3/h
Débit eau	0.1 à 0.4 g/s
Courant injecté	100 à 600 mA
Pression	0.1 à 0.35 MPa

La géométrie du dispositif de décharge est un aspect important dans le processus de design du système. Une caractérisation précise doit donc en être effectuée. La figure 3.1 présente le plan (dimensions en mm) de l'électrode cylindrique (ou **tuyère**) de référence développée précédemment [4]. L'étude de l'influence de cette géométrie nous a amenés à identifier 4 zones d'intérêt, répertoriées sur la figure 3.1 : la zone proche électrode-pointe (E), la longueur de tuyère (L), le diamètre intérieur (D) et enfin l'extrémité de la tuyère (C). La tuyère de référence possède notamment un convergent (situé en (C)) qui permet de donner un point d'accroche à l'arc électrique. Le rôle et l'importance de chacune de ces zones seront abordés au paragraphe 3.3.

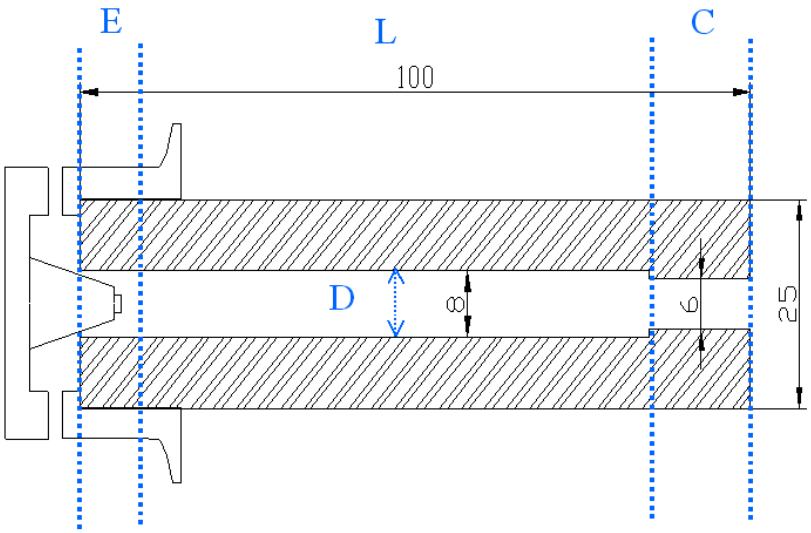


FIG. 3.1: *Schéma des 4 zones d'étude de la géométrie de l'électrode cylindrique. E : zone proche électrode-pointe ; L : longueur de tuyère ; D : diamètre intérieur ; C : extrémité de la tuyère*

Le nombre de Reynolds varie entre 800 et 16 000, et entre 800 et 2500, pour l'air et la vapeur d'eau, respectivement, sur les intervalles de débit considérés. L'eau est injectée dans le système sous forme vapeur, elle est donc surchauffée à 450 K. En

[1] voir figure 3.1

conséquence, ses propriétés thermodynamiques sont évaluées à cette température. Sauf mention contraire (cf dernière partie), l'ensemble des tests est effectué à pression atmosphérique.

Il a été démontré qu'il était possible d'obtenir trois régimes différents grâce à ce dispositif ([4], [121], [54]) : régime filamentaire, glidarc et quasi-continu. Ce dernier présente certains avantages en terme de stabilité et de puissance dissipée. Une attention particulière est donc portée dans ce chapitre sur la caractérisation du régime **quasi-continu** en fonction des paramètres opératoires (conditions d'obtention, domaine d'existence, sensibilité à un paramètre...).

3.1.2 Comparaison des propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau et de l'air à hautes températures

De plus en plus d'études sont effectuées sur les décharges dans l'eau. Des procédés de traitement de l'eau basés sur la création d'un milieu oxydant (O_3, H_2O_2) présentent par exemple de nombreux avantages par rapport à l'utilisation du chlore (efficacité accrue, pas de stockage de produit chimique...), mais sont encore limités par des problèmes de coût [122].

En guise d'introduction, nous avons calculé à l'aide du logiciel T&TWinner [123] l'évolution des valeurs des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques des deux gaz en fonction de la température, sur l'intervalle [300 K ; 20000 K] et à pression atmosphérique. On se place dans les conditions d'équilibre thermodynamique (la température électronique et celle des espèces lourdes sont égales). Tout d'abord, nous pouvons observer que les valeurs de conductivité électrique (figure 3.2) prennent des valeurs significatives à partir de 4000 K pour l'air et 5000 K pour l'eau, températures à partir desquelles l'ionisation commence à avoir lieu. La conductivité électrique de l'air est légèrement supérieure à celle de la vapeur d'eau à des températures importantes.

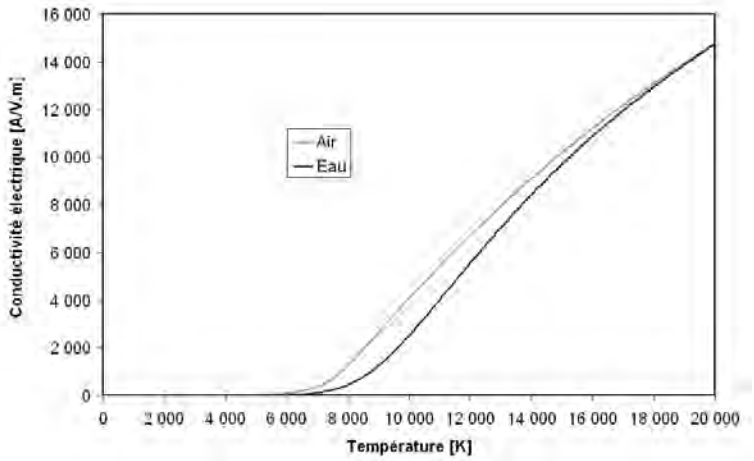


FIG. 3.2: *Évolution de la conductivité électrique de l'air et de l'eau en fonction de la température*

Nous retrouvons l'effet de l'ionisation dans l'évolution de la chaleur spécifique (figure 3.3) : dans le cas de l'air, le pic observé vers 4000 K est lié à la dissociation de O_2, celui observé vers 7000 K à la dissociation de N_2, et le plus important (supérieur à

14000 K) lié à l'ionisation de ces éléments atomiques ; dans le cas de la vapeur d'eau, la dissociation de H_2O est observée vers 3600 K, suivie par l'ionisation à des températures plus importantes que pour le cas de l'air. La valeur de la capacité calorifique de dissociation de H_2O est beaucoup plus importante que celle de O_2 : la montée en température, et donc l'obtention d'un plasma, nécessite donc une plus grande quantité d'énergie lorsque la vapeur d'eau est utilisée comme gaz plasmagène.

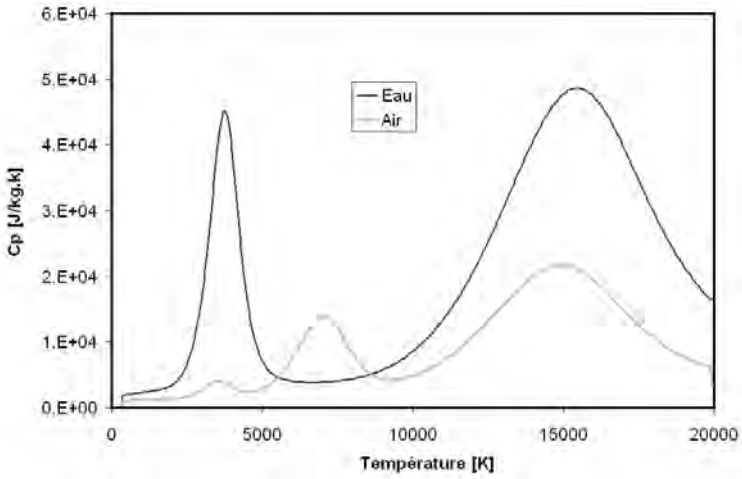


FIG. 3.3: *Évolution de la chaleur spécifique de l'air et de l'eau en fonction de la température*

Enfin, l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température présente une sensibilité assez forte à la composition du système (figure 3.4).

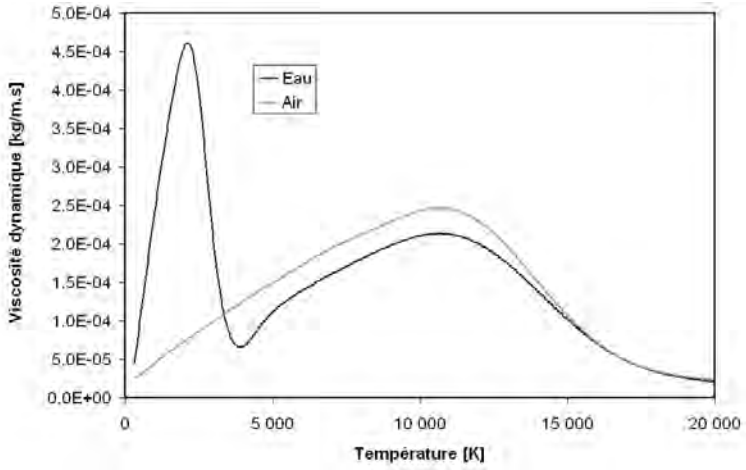


FIG. 3.4: *Évolution de la viscosité dynamique de l'air et de l'eau en fonction de la température*

Le coefficient de transport est une fonction croissante de la température tant qu'aucune dissociation n'est observée. Un pic important correspondant à la dissociation de l'eau est observé à partir de 2200 K et jusqu'à la température où les composés atomiques O et H atteignent une concentration constante (vers 4150 K). Sur la deuxième partie du graphique (à partir de 11000 K), la valeur de la viscosité décroît : les éléments commencent à être ionisés. Les tendances des valeurs de viscosité sont semblables

pour les deux gaz à partir de 4150 K, et leur écart diminue alors avec la température pour obtenir des valeurs identiques à partir de 15000 K.

3.2 Étude du mode de polarité du système de décharge

La source électrique peut fonctionner en polarité positive ou négative : le branchement peut être effectué de façon à ce que l'électrode pointe soit ou bien la cathode (configuration dite « normale ») ou bien l'anode (configuration « inversée »). L'électrode cylindrique est, elle, invariablement branchée à la terre (potentiel nul). La configuration **cathode-pointe** est habituellement utilisée pour les torches à courant continu travaillant à des valeurs de courant très importantes (de 10 à 1000 A). Certains tests en polarité inversée se sont toutefois révélés pertinents en terme de stabilité. Le but de cette partie est de comparer les deux modes de polarité afin de déterminer la configuration la mieux adaptée à notre cas d'étude.

3.2.1 Domaines d'existence des trois régimes en fonction de la polarité

L'existence de 3 régimes a été caractérisée à l'aide de la tuyère de référence (figure 3.1) dans la configuration **anode-pointe** ([4], [121], [54]). En fonctionnement à l'air, les domaines d'existence de ces régimes sont délimités en fonction du débit de gaz et de l'intensité du courant. Nous rappelons ceux-ci dans la figure 3.5. Au fur et à mesure que le courant augmente, nous passons d'un régime filamentaire (ou confiné) à un régime glidarc puis quasi-continu : l'arc électrique reçoit de plus en plus de puissance ; il est donc moins refroidi par le gaz environnant et s'étire. L'effet du refroidissement est aussi observé lorsque l'on augmente le débit d'air à courant constant.

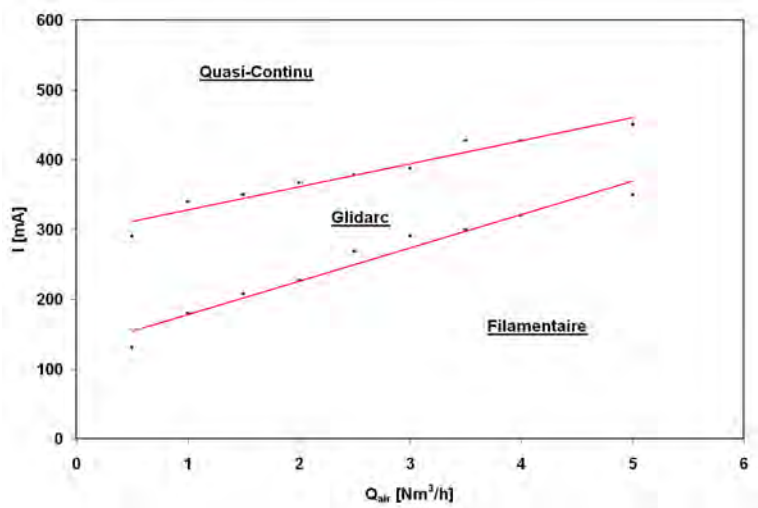


FIG. 3.5: *Domaines d'existence des trois régimes en configuration **anode-pointe** [4] dans l'air. Tuyère de référence*

Nous retrouvons ces trois régimes en configuration **cathode-pointe** (voir figure 3.6). Nous remarquons que la transition entre le régime filamentaire et le régime glidarc a lieu dans des conditions relativement similaires quel que soit le mode de pola-

rité choisi (voir figure précédente). Le domaine d'existence du régime quasi-continu est toutefois plus restreint dans le cas **cathode-pointe**. De plus, nous observons un changement de l'aspect de la zone d'extinction du plasma dans le régime glidarc vers 2.5 Nm^3/h (Re = 4000) : on passe d'un aspect « jet » à un aspect « disque », c'est-à-dire d'un régime laminaire vers un régime plus turbulent. Enfin, au-dessus de 4 Nm^3/h, le domaine d'existence du régime glidarc est quasiment inexistant (transition très rapide d'un régime filamentaire vers un régime quasi-continu).

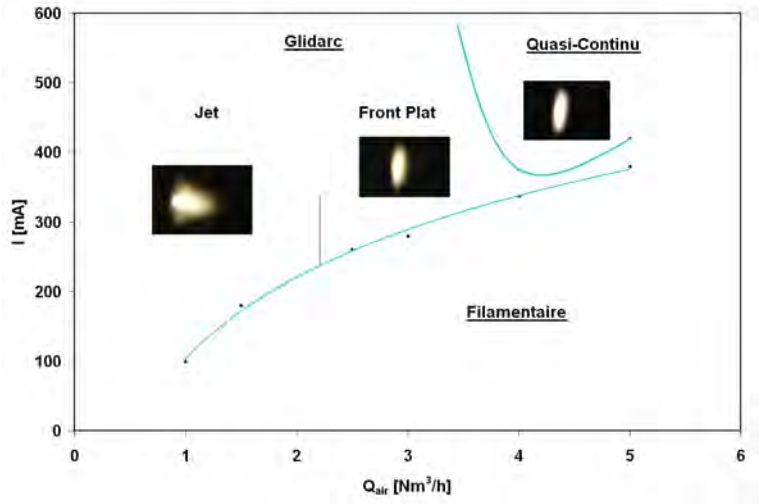


FIG. 3.6: *Domaines d'existence des quatre régimes en configuration **cathode-pointe**. Tuyère de référence*

Dans la configuration **cathode-pointe** avec la tuyère de référence, il est donc possible d'identifier 4 régimes caractérisés par la valeur de l'intensité du courant injecté, le débit de gaz et l'écoulement :

- **Régime Confiné** - l'arc ne trouve pas de point d'accroche stable à l'intérieur de la tuyère (faible courant),
- **Glidarc en configuration *Jet*** - l'arc glisse dans la tuyère et on observe un plumeau sous la forme d'un jet en sortie de tuyère (faible débit, régime laminaire),
- **Glidarc en configuration *Front plat*** - l'arc glisse dans la tuyère et on observe un front plat en sortie de tuyère. La turbulence semble jouer un rôle important pour « coller » la partie anodique de l'arc (débit plus important),
- **Quasi-continu en configuration *Front plat***- on observe un régime quasi-continu. La traînée de l'arc est plus forte (débit très important).

Nous avons enfin cherché à agrandir le domaine d'existence du régime quasi-continu dans la configuration **cathode-pointe** en jouant sur la géométrie de la tuyère. Alors que la réduction de diamètre n'a eu comme effet que l'augmentation de la fréquence de glissement en régime glidarc, le fait de diminuer la longueur de tuyère a permis un passage du régime glidarc vers le régime quasi-continu (courant injecté égal à 500 mA) pour un débit d'air situé vers 2.25 Nm^3/h pour L = 70 mm, au lieu de 3.5 Nm^3/h pour L = 100 mm. Les forces de traînée nécessaires pour effectuer la transition entre les deux régimes sont donc moins importantes si la longueur de la tuyère est plus faible.

3.2.2 Autres aspects de la comparaison entre les deux modes de polarité

L'augmentation du débit de gaz entraîne deux effets opposés : d'un côté, le phénomène de convection forcée devient plus important, l'arc est plus refroidi et donc sa longueur diminue ; de l'autre, les efforts de traînée s'accentuent, l'arc est plus « poussé » et il s'allonge. Si l'effet thermique semble prédominer en configuration **anode-pointe** (pentes à dérivée positive sur la figure 3.5), l'effet de la traînée est lui plus important en configuration **cathode-pointe**, notamment lors de la transition entre les régimes glidarc et quasi-continu.

La présence d'un convergent-divergent à l'extrémité de la tuyère (rétrécissement observé pour le paramètre (D) de la figure 3.1) est une condition nécessaire pour l'obtention d'un régime quasi-continu en configuration **cathode-pointe**, ce qui n'est pas le cas dans la configuration **anode-pointe**, où le régime est observé avec une section droite (diamètre constant) dès que l'intensité du courant est suffisante. Le cas échéant, seul le régime glidarc est atteint. La figure 3.7 illustre l'influence de ce paramètre géométrique en configuration **cathode-pointe**, à l'aide d'une tuyère de longueur 70 mm et à courant constant (500 mA).

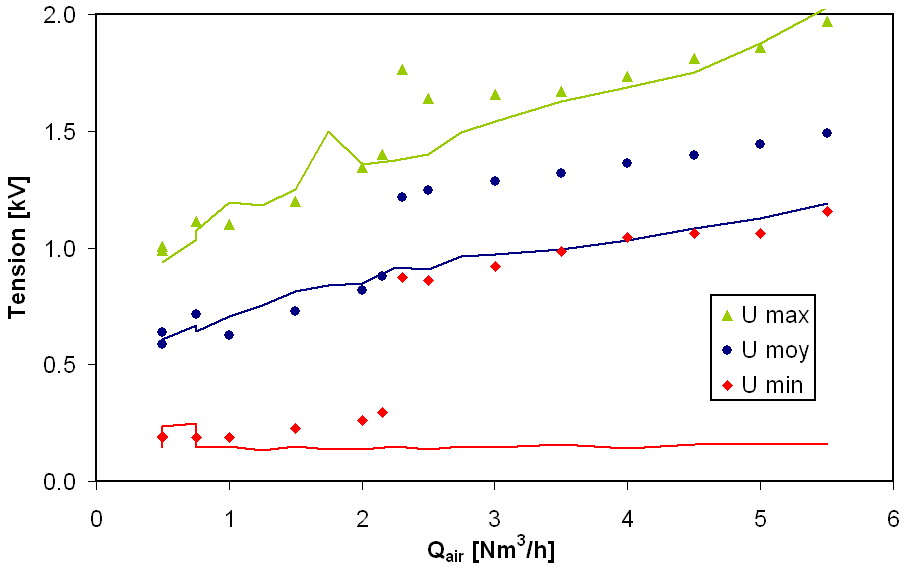


FIG. 3.7: *Influence de la présence du convergent sur les valeurs de tension, en polarité* ***cathode-pointe****. Rouge : tensions mini ; Bleu : tensions moy ; Vert : tensions max. Traits continus : section droite. Symboles : convergent-divergent. Longueur tuyère : 70 mm, I = 500 mA*

Les symboles décrivent l'influence du débit d'air sur les tensions mini, moyennes et maxi dans le cas de la présence d'un convergent-divergent ; les traits continus font référence au cas opposé. En dessous d'un débit de 2.25 Nm^3/h, toutes les valeurs de tension sont similaires. Nous sommes en régime glidarc. Le pied de l'arc oscille entre la zone proche de l'électrode pointe (tension mini) et l'extrémité de la tuyère (tension maxi). Une fois la transition vers le régime quasi-continu effectuée, les tensions maximales observées pour les deux cas restent similaires (l'arc ne peut aller, de toute façon, au delà de l'extrémité de la tuyère), par contre les tensions mini du régime quasi-continu prennent une valeur égale à la tension moyenne du régime glidarc.

En configuration **cathode-pointe**, l'électrode pointe devient émettrice d'électrons et reçoit en contrepartie un bombardement ionique concentré sur une surface faible (environ 3 mm^2). En conséquence, la surface de l'électrode chauffe et l'électrode subit une détérioration (voir photographie 3.8). À l'inverse, le mode de polarité **anode-pointe** permet d'obtenir un bombardement ionique sur une surface plus importante (surface intérieure et extrémité de l'électrode cylindrique) et donc de limiter les risques de détérioration.

FIG. 3.8: *Photographie de l'électrode pointe après utilisation en configuration* ***cathode-pointe***

Notons enfin que l'influence du débit, de l'intensité du courant et de la pression sur les valeurs de tension est le même quel que soit le mode polarité.

En conclusion, la configuration **anode-pointe** présente deux intérêts majeurs : elle possède un domaine d'existence du régime quasi-continu plus large et limite la détérioration de l'électrode pointe. En conséquence, ce mode de polarité (« inversée ») est choisi dans la suite du chapitre et l'ensemble du mémoire de thèse.

3.3 Étude de la géométrie de l'électrode cylindrique

Dans cette partie, nous cherchons à caractériser la géométrie de la tuyère. Nous avons identifié 4 zones suivant lesquelles nous avons mené l'étude à partir de la tuyère de référence (voir figure 3.1). La décharge électrique s'amorce en amont de l'écoulement, dans la zone proche de l'électrode-pointe (E) où la distance inter-électrode est la plus faible. La longueur de tuyère (L) va déterminer l'étirement de la décharge. L'arc est stabilisé à l'intérieur de la tuyère à l'aide notamment de l'effet paroi : si le diamètre intérieur (D) est trop important, cet effet ne peut avoir lieu ; dans le cas contraire, le volume réactionnel est trop restreint. L'extrémité de la tuyère (C), enfin, a pour rôle de donner un point d'accroche à l'arc électrique, comme nous pouvons l'observer sur la tuyère de référence. Elle est aussi le siège de turbulences liées au changement de section entre la tuyère et la zone située en aval (post-réacteur).

3.3.1 Influence de la géométrie de la tuyère dans le cas de l'air

Le premier paramètre que nous avons fait varier a été la géométrie de la zone proche de l'électrode-pointe (E), à travers différents cas répertoriés figure 3.9. Des travaux similaires ont montré l'importance de cette zone pour la stabilité de la décharge, pour des débits environ 1 000 fois plus faibles [124]. Malgré la réalisation de différents tests, aucune influence notable n'a été observée pour ce paramètre.

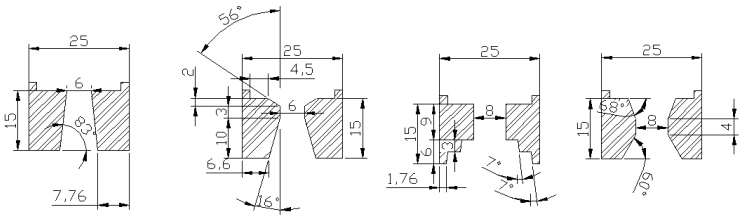


FIG. 3.9: *Plan de différentes configurations d'embases de tuyères testées (en mm)*

Nous nous sommes ensuite intéressés à la longueur de tuyère (L), à travers 3 cas : L = 50 mm, 100 mm et 150 mm. La variation de la puissance en fonction du courant injecté pour les différents cas (débit d'air constant, 2 Nm^3/h) est représentée figure 3.10. On se place ici en régime quasi-continu. La puissance dissipée augmente avec le courant injecté et la longueur de la tuyère.

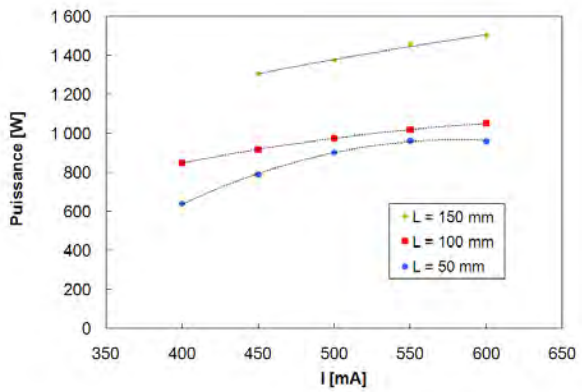


FIG. 3.10: *Puissance dissipée en fonction du courant, pour différentes longueurs de tuyère. Q_{air} = 2 Nm^3/h, tuyère de référence*

À titre d'exemple, la figure 3.11 présente le cas L = 150 mm, à travers une photographie de la zone d'extinction du plasma (extrémité de la tuyère) et un oscillogramme présentant les variations de courant (en bleu) et de tensions (orange) aux bornes de la décharge. L'arc est étiré sur la longueur de tuyère. Le phénomène observé est la zone d'extinction, où les espèces ionisées se désexcitent. La tension est relativement stable : le régime quasi-continu est bien établi. Le pied d'arc cathodique a réussi à trouver un point d'accroche préférentiel.

La figure 3.12 met en évidence l'influence de la présence du convergent-divergent (CD). À gauche, la tuyère possède un CD : nous pouvons observer une zone d'extinction homogène, semblable à un jet. Le régime quasi-continu est bien établi. À droite,

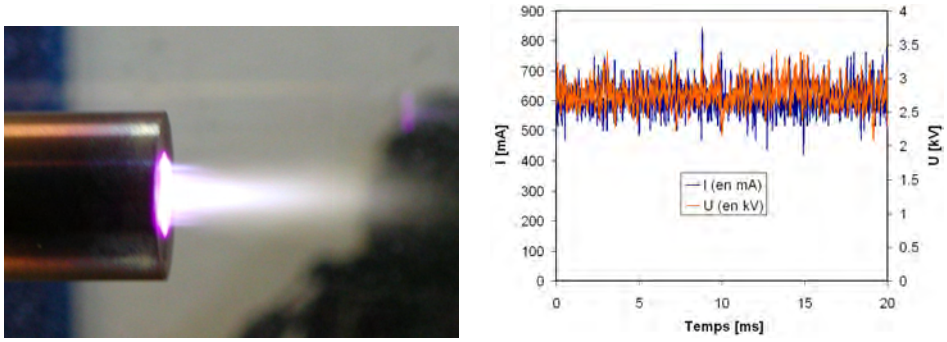
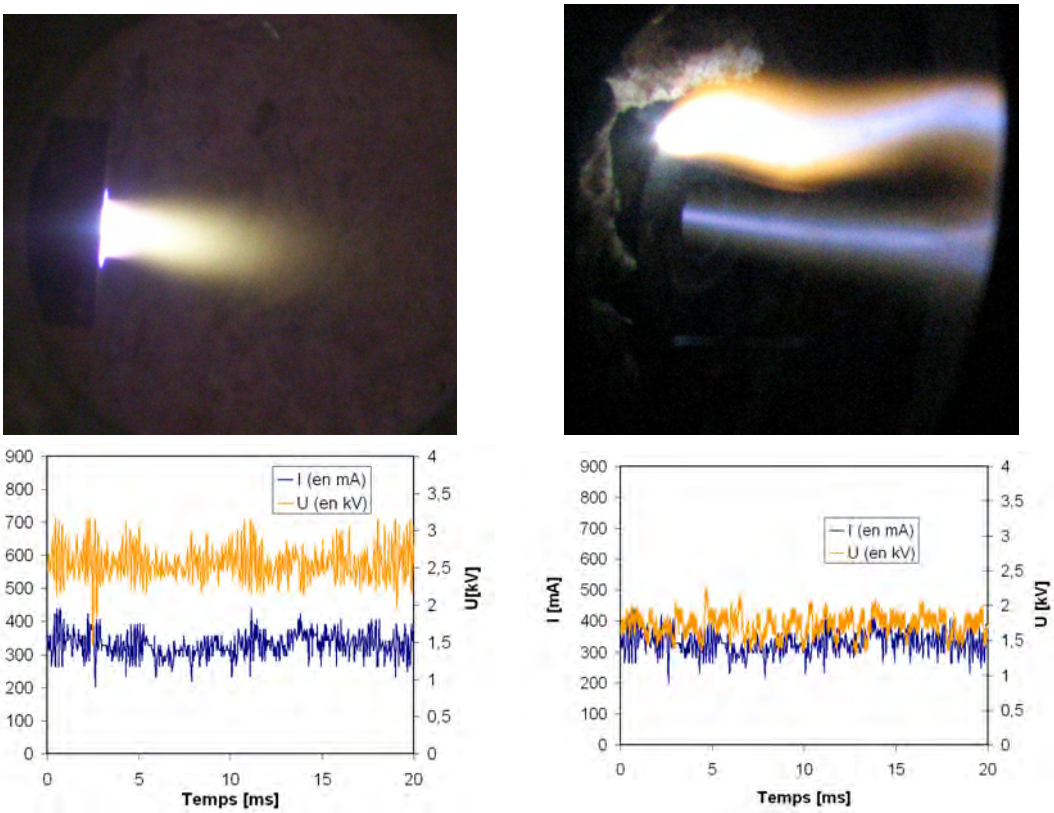


FIG. 3.11: *Aspect de la décharge (gauche) et oscillogramme correspondant (droite) dans les conditions suivantes : Tuyère de référence (longueur 150 mm), Q_{air} = 2 Nm^3/h, $P_{électrique}$ = 1700 Watts*



$P_{électrique}$ = 530 Watts $P_{électrique}$ = 800 Watts

FIG. 3.12: *Influence de la géométrie de l'extrémité de la tuyère. À gauche : avec CD ; à droite : sans CD. Débit air : 2 Nm^3/h, longueur tuyère : 70 mm. I = 350 mA. Régime quasi-continu*

le phénomène observé est tout autre : un arc bien défini apparaît, recourbé de façon à ce que le pied d'arc cathodique s'accroche à l'extrémité de la tuyère. Celui-ci y subit une rotation lente. Là encore, nous sommes en régime quasi-continu. Toutefois, les tensions observées sont plus faibles, ce qui implique une puissance dissipée moindre. Bien que l'arc soit plus étiré dans le second cas, le fait qu'une partie de sa longueur soit soumise à de fortes turbulences (extrémité de la tuyère) vient le refroidir et donc diminuer sa tension.

Le dernier paramètre étudié a été le diamètre intérieur de la tuyère (D). Des valeurs comprises entre 4 et 16 mm ont ainsi été testées. Nous avons pu observer que l'augmentation du diamètre permettait de réduire la vitesse de l'arc en régime glidarc (diminution de la fréquence), donc la vitesse moyenne dans la tuyère. Ainsi, un diamètre élevé permet d'augmenter le temps de séjour et de limiter le refroidissement de l'arc par convection forcée. Toutefois, un champ de vitesse trop faible réduit la stabilisation par effet paroi. Cela se manifeste par des mouvements irréguliers et bruyants du pied d'arc, et des tensions plus faibles, comme nous pouvons l'observer sur l'exemple de la figure 3.13. Un diamètre de 8 mm permet d'observer un régime stable tout en dissipant suffisamment de puissance.

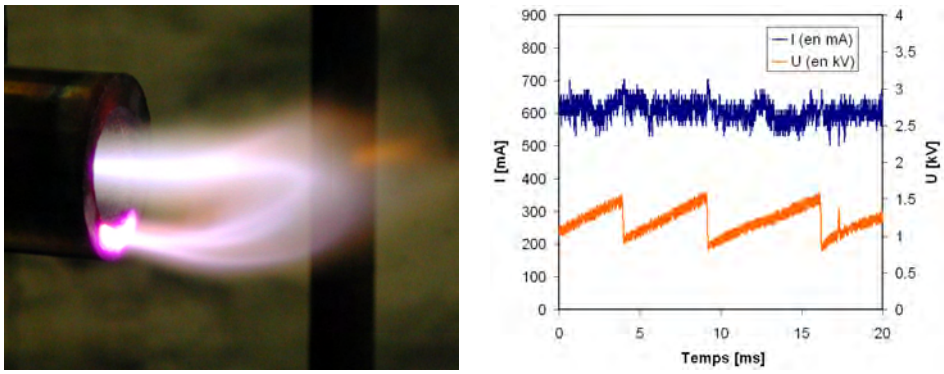


FIG. 3.13: *Aspect de la décharge (gauche) et oscillogramme correspondant (droite) dans les conditions suivantes : Diamètre 16 mm, Longueur 55 mm, Sans CD, Q_{air} = 1 Nm^3/h, $P_{électrique}$ = 1000 Watts*

3.3.2 Influence de la tuyère dans le cas de l'eau

Nous avons effectué une étude paramétrique similaire dans le cas de la vapeur d'eau, qui nous a menés à des conclusions différentes. Le fluide possède en effet des propriétés plus contraignantes qui limitent la variation des différents paramètres.

De la même façon que pour l'air, la variation de la géométrie de la zone d'entrée (E) dans le cas de la vapeur d'eau n'a montré aucune influence notable. La présence du convergent dans la zone (C) s'est, elle, révélée particulièrement importante. Pour l'ensemble des cas testés (géométrie, courant, débit) il n'a en effet pas été possible de créer une décharge en l'absence de CD. Un diamètre (D) de 8 mm a été conservé.

Enfin, 3 longueurs différentes de tuyère ont été testées : L = 15, 50 et 80 mm ; pour différents courants et à débit constant. Une longueur de tuyère (L) trop importante conduit à un confinement de l'arc, caractérisé par un échauffement trop important de la tuyère (coloration rouge - voir photographie figure 3.14) et des faibles tensions.

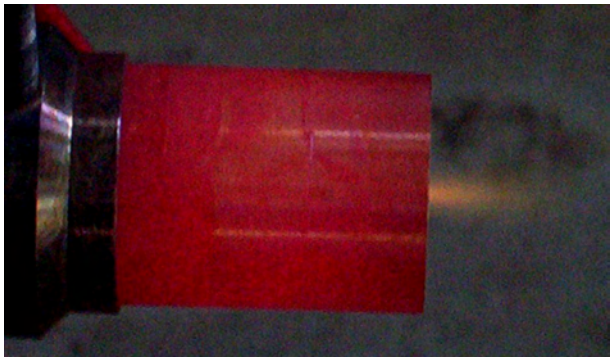


FIG. 3.14: *Photographie de la tuyère et de la zone d'exticntion pour le cas L = 80 mm. Débit : 0.29 g/s. Cas de l'eau. Régime glidarc*

De plus, la figure 3.15 met en évidence le fait qu'une tuyère de longueur trop importante réduit la puissance dissipée. Pour une longueur de 80 mm, nous sommes en régime glidarc (quasi-continu pour les 2 autres longueurs). Comme observé sur la figure 3.22 et à la différence d'un plasma d'air, il s'est en effet avéré qu'une tuyère de faible longueur (L = 15 mm) permettait d'obtenir des conditions favorables à l'obtention d'un arc dans un jet de vapeur d'eau. Ceci est particulièrement dû à des valeurs importantes de la chaleur spécifique et de la viscosité de la vapeur d'eau par rapport à l'air, correspondant à la dissociation de l'eau comme évoqué en début de cette partie.

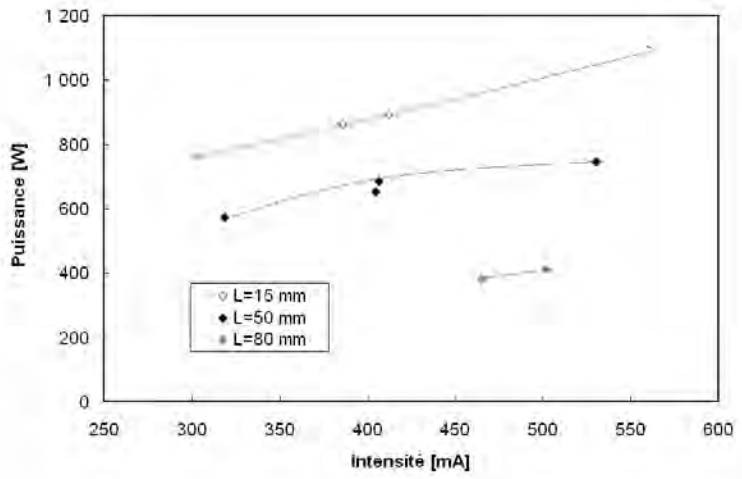


FIG. 3.15: *Influence de la longueur de la tuyère sur la puissance dissipée. Débit : 0.29 g/s*

3.3.3 Rappel des principaux résultats de l'étude paramétrique

Le tableau 3.2 rappelle les principaux résultats de l'étude paramétrique effectuée sur la géométrie de la tuyère, pour les deux fluides (air et vapeur d'eau). Nous rappelons que les critères sur lesquels une attention particulière a été portée sont : la stabilité de la décharge (le régime quasi-continu, notamment), son homogénéité et la puissance dissipée dans le milieu. Dans la gamme de débits et de courants considérés,

la géométrie de la zone d'entrée (E) n'a pas révélé d'influence notable. Le diamètre (D) possède, lui, un rôle de stabilisation de la décharge (effet paroi). Une valeur nominale de 8 mm apparaît comme un bon compromis pour les deux fluides. La longueur (L) a un rôle plus critique. Si une valeur de 150 mm permet de maximiser la puissance dissipée pour le cas de l'air, une valeur 10 fois moins importante est nécessaire pour assurer un bon fonctionnement dans le cas d'une décharge dans l'eau. Si la présence d'un convergent à l'extrémité (C) de la tuyère est une condition nécessaire pour assurer l'existence d'une décharge dans l'eau, elle assure surtout une stabilisation et une maximisation de la puissance dissipée dans le cas de l'air.

TAB. 3.2: *Résumé des valeurs idéales des paramètres de la tuyère pour l'obtention un régime quasi-continu, pour l'air et la vapeur d'eau*

Paramètres	Air	Vapeur d'eau
(E)	-	-
(D)	8 mm	8 mm
(L)	150 mm	15 mm
(C)	Maximise puissance	Nécessaire pour établir décharge

3.4 Influence du régime d'écoulement sur le comportement de la décharge

Cette partie s'intéresse à la caractérisation du régime (laminaire, transition, turbulent), en se basant sur le nombre de Reynolds R_e. Ce nombre adimensionel rend compte du rapport entre les effets d'inertie et les effets de viscosité ; suivant l'équation 3.1 :

$$R_e = \frac{V.D}{\nu} \tag{3.1}$$

La longueur caractéristique de l'écoulement est le diamètre interne de la tuyère D, tandis que V représente la vitesse à l'entrée. Les propriétés du fluide sont prises à température ambiante.

3.4.1 Caractérisation du régime quasi–continu dans le cas de l'air

Dans cette étude, nous utilisons une tuyère aux caractéristiques suivantes : L = 75 mm, D = 8 mm, sans CD. Cette configuration diffère des résultats de la partie précédente. En effet, nous verrons au chapitre 5 que les conditions géométriques favorables au cas non-réactif sont l'absence de CD et une longueur plus courte. Étant donné que la finalité de l'étude en non-réactif réside dans l'amélioration des connaissances pour la situation de reformage, nous avons choisi d'effectuer ce changement. Notons que les différences que nous pourrions observer entre les deux tuyères résident seulement au niveau des ordres de grandeur de la tension et de l'observation de l'arc en sortie (nous restons en régime quasi-continu).

Le régime quasi-continu est atteint à des courants supérieurs à environ 400 mA, et se caractérise par le fait que le pied d'arc (spot cathodique) reste dans une région

donnée - l'extrémité de la tuyère une fois l'arc développé. La longueur de l'arc peut être globalement considérée comme étant constante, l'arc ne va plus subir de cycle allumage/ré-extinction (comme c'est le cas pour l'arc glissant). Si l'on s'intéresse à la géométrie de l'arc, nous distinguons deux parties caractéristiques (voir figure 3.16) : la première, *L1*, est située sur l'axe et dans la tuyère, stabilisée par effet paroi ; la seconde, *L2*, elle, va subir des fluctuations créées par la turbulence dûe au changement de section en sortie de tuyère (d'où les variations de tensions observées sur l'oscillogramme – voir figure 3.16, droite).

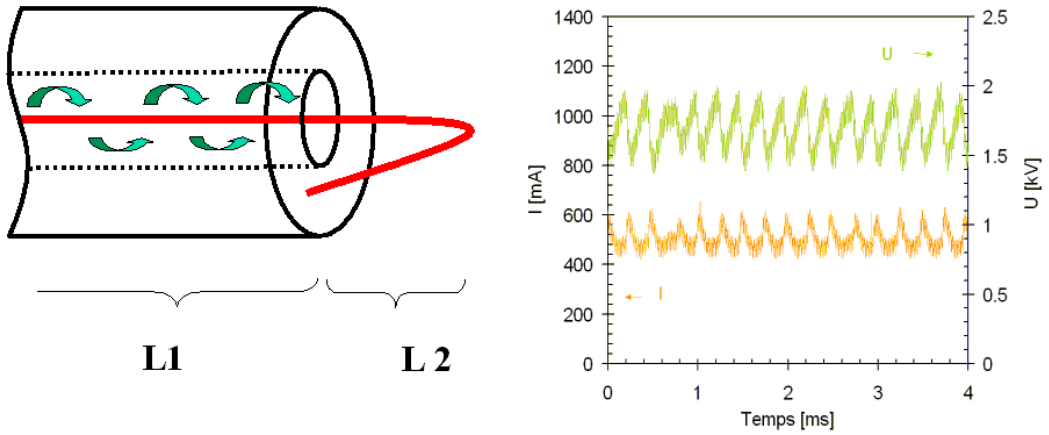


FIG. 3.16: *Comportement de l'arc en quasi–continu, à l'air*
Gauche : Schéma de l'arc. Droite : Oscillogramme type

À courant injecté constant, nous nous sommes d'abord rendus compte que l'augmentation du débit entraînait une diminution de la longueur d'arc ainsi que des distributions de tensions moins denses, à des valeurs plus élevées. La figure 3.17 met en évidence cette relation à travers quatre débits différents (0.2, 1.5, 3 et 4.5 $Nm^3.h^{-1}$ – R_e = 500, 2000, 4000 et 6000, de haut en bas respectivement), en montrant la distribution des tensions aux bornes de l'arc (gauche) et la longueur d'arc correspondante (droite). Au fur et à mesure que le débit augmente, le signal devient plus instable (distribution plus large) et la longueur d'arc diminue fortement.

Nous avons donc tracé les variations des tensions (mini, moyenne, maxi et écart–type) en fonction du nombre de Reynolds (figure 3.18). Ce graphique permet de mettre en évidence trois types de régimes. À faible R_e, les valeurs de tensions sont faibles (tout comme l'écart–type) et l'arc est allongé. Pour des valeurs plus importantes, les valeurs mini, moyenne et maxi de tension sont constantes. Enfin, à R_e élevé, les valeurs maxi de tensions sont importantes et croissantes, tout comme l'écart–type.

Nous avons ensuite procédé à une analyse de Fourier du signal de tension, afin de repérer les fréquences fondamentales. Un exemple d'analyse est représenté sur la figure 3.19, l'axe des abscisses représentant les valeurs des différentes fréquences du signal et l'axe des ordonnées l'amplitude de chacune d'elles.

Sur notre exemple, deux pics importants sont observés : le premier, situé aux alentours de 3500 Hz, représente la fréquence des oscillations dues à la turbulence, tandis que le second (48 kHz) est lié à la fréquence de régulation de la source (pour un courant de 500 mA). De la même façon, nous avons tracé la fréquence du signal en fonc-

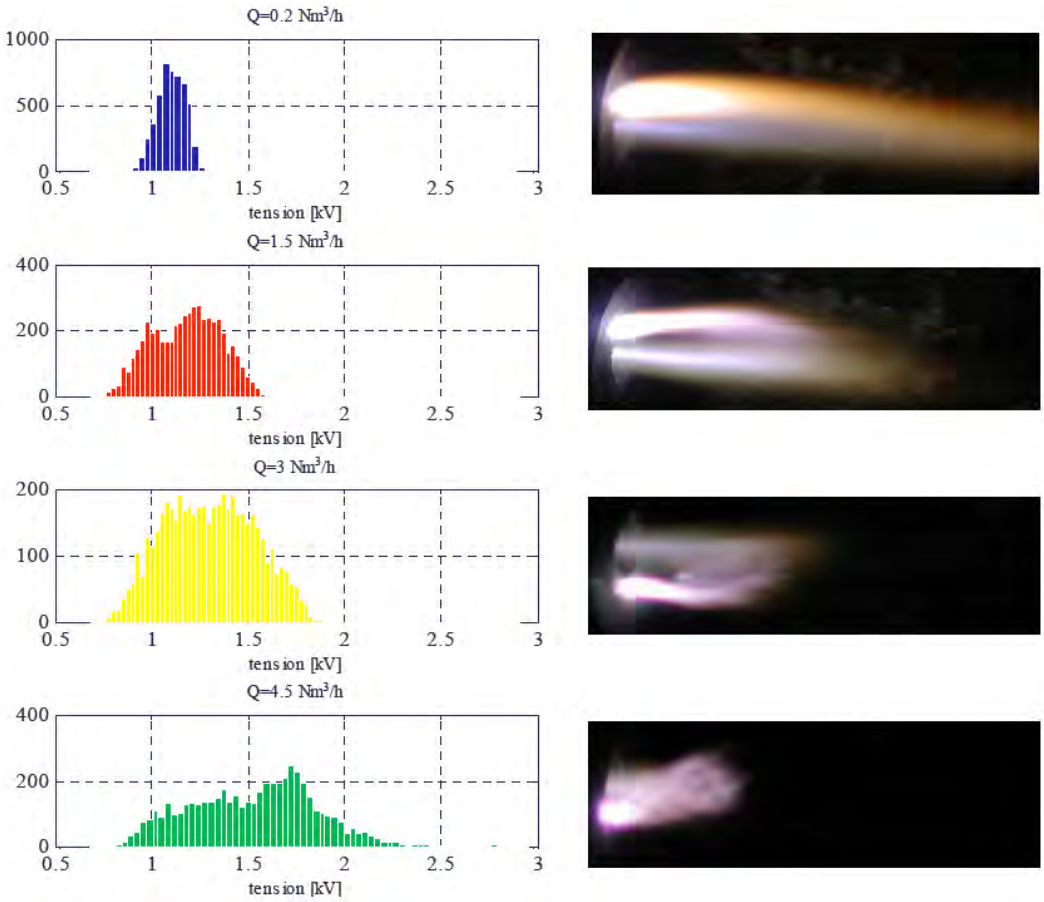


FIG. 3.17: *Distribution des tensions et photographie de la zone d'arc (sortie de tuyère) pour différents débits d'air*

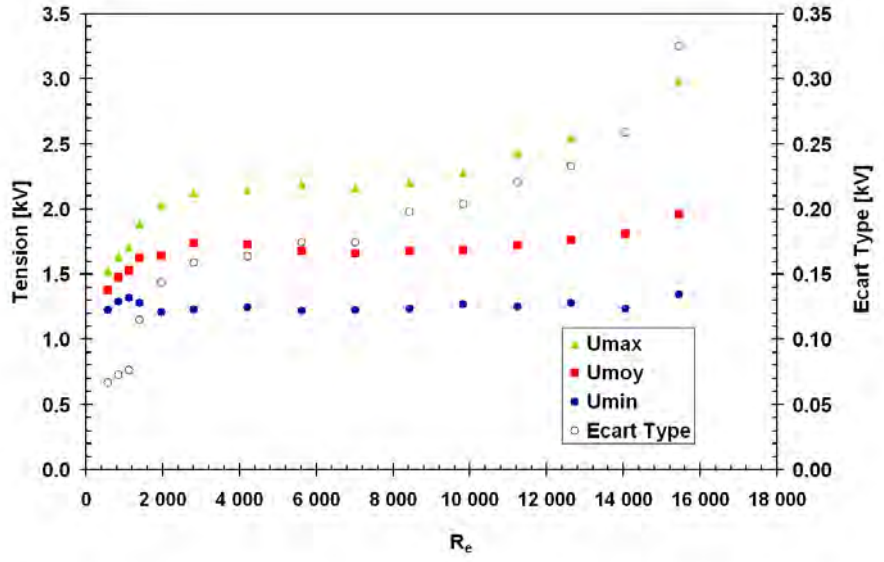


FIG. 3.18: *Variation des valeurs de tension (mini, moyenne et maxi) en fonction du nombre de Reynolds dans le cas de l'air. I = 500 mA*

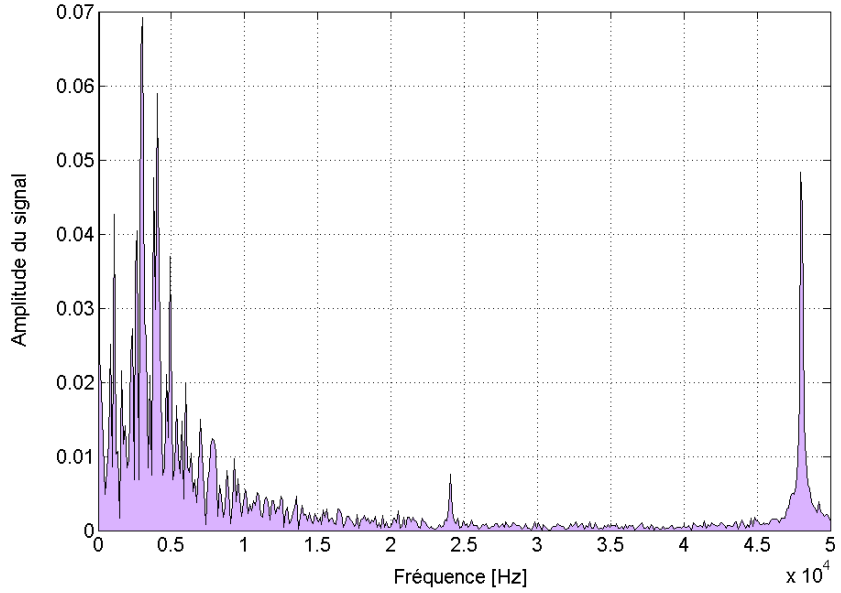


FIG. 3.19: *Analyse Fourier du signal. Q_{air} = 2 Nm^3/h, I = 500 mA*

tion du nombre de Reynolds, en y ajoutant la valeur estimée de la longueur d'arc (figure 3.20). La longueur d'arc décroît rapidement pour des Reynolds inférieurs à 2000, puis subit une décroissance plus faible avec l'augmentation du nombre de Reynolds. L'augmentation du débit va entraîner une diminution de la longueur *L2*, par les actions conjuguées de la convection forcée et l'augmentation du caractère turbulent de l'écoulement. La fréquence du signal, quant à elle, est croissante, avec une pente importante entre 2000 et 10 000.

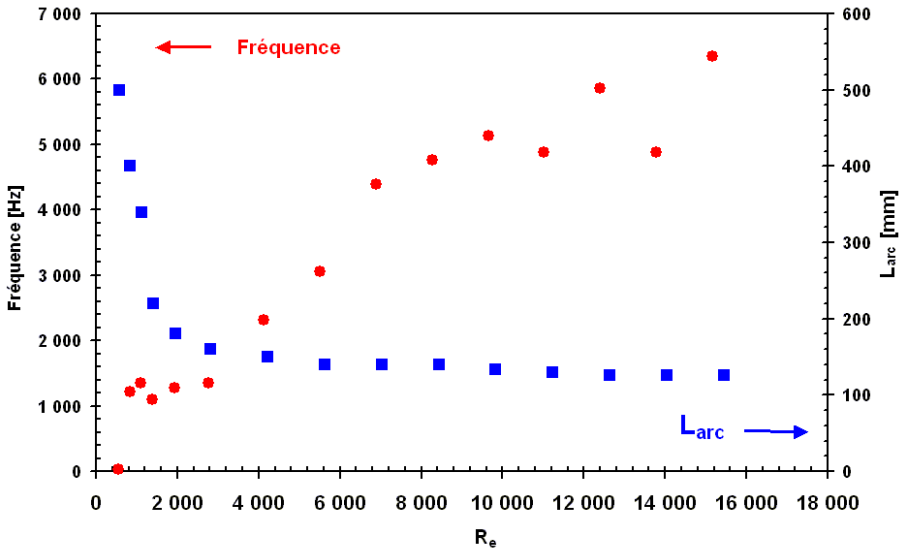


FIG. 3.20: *Fréquence et longueur d'arc en fonction du nombre de Reynolds*

Grâce aux figures 3.18 et 3.20, nous pouvons caractériser de façon assez précise les trois régimes :

- **Régime laminaire, R_e<2000** : tensions croissantes avec R_e, faible écart-type, arc allongé et fréquence faible,
- **Régime de transition, 2000<R_e<1000** : tensions constantes, faible variation de l'écart-type, arc moins étiré (longueur quasi–constante) et fréquence fonction croissante de R_e,
- **Régime turbulent, 1000<R_e** : U_{max} croissant, écart-types élevés, longueur de l'arc réduite et fréquence des oscillations importantes.

3.4.2 Influence du régime dans le cas de l'eau

À courant injecté constant, une augmentation de débit va avoir pour effet d'augmenter la tension aux bornes de la décharge, et donc permettre de dissiper plus de puissance (voir les variations de la puissance en fonction du débit d'eau sur la figure 3.21). Le refroidissement de l'arc par convection forcée augmente avec le débit et a pour effet d'augmenter la résistance de l'arc. La même relation est observée pour l'air.

Ensuite, nous nous rendons compte que le fait de diminuer le débit va permettre de passer d'un régime turbulent vers un régime plus laminaire : la flamme prend un

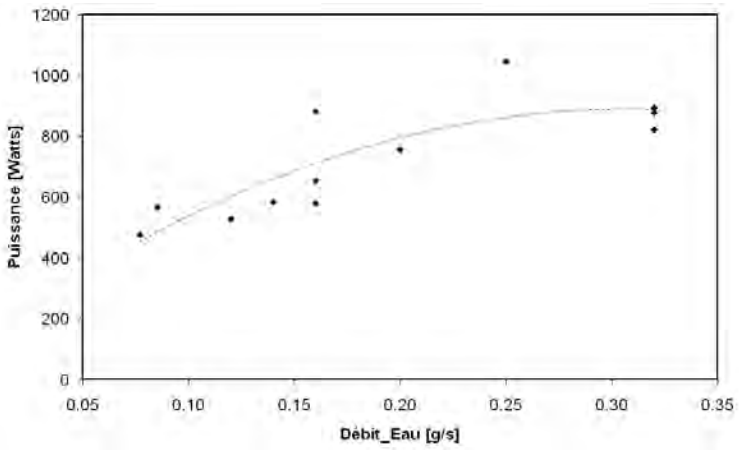
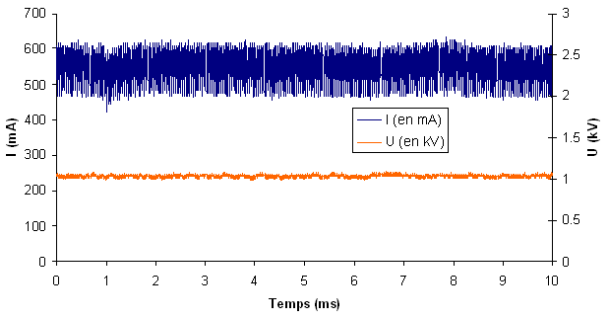


FIG. 3.21: *Influence du débit d'eau sur la puissance dissipée dans l'arc. I = 500 mA*

$P_{électrique}$ = 560 Watts
Débit = 0.1 g/s (R_e = 800)

$P_{électrique}$ = 850 Watts
Débit = 0.32 g/s (R_e = 2400)



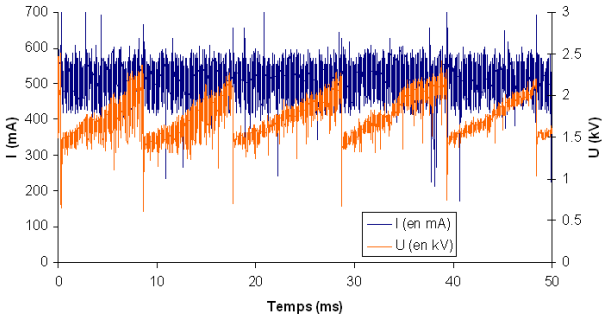


FIG. 3.22: *Régimes d'écoulement dans le cas de la vapeur d'eau*

aspect plus homogène et s'étire à faible débit, alors que les composantes tangentielles et radiales de l'écoulement prédominent à débit plus élevé (voir figure 3.22).

La lecture du signal de tension nous indique que le signal est plus stable, quasi-continu en régime laminaire. Pour le cas turbulent, nous observons un signal de tension de valeur élevée et s'apparentant à un régime d'arc glissant.

3.5 Étude de l'influence de la pression dans le cas de l'air

Dans le cadre de l'étude du comportement du reformeur lors d'une mise sous pression, une série de tests a consisté en la caractérisation de l'arc plasma dans le cas de l'air pour des pressions allant de 0.1 à 0.35 MPa (absolus). La pression joue en effet un rôle sur le comportement de l'écoulement (diminution des vitesse au niveau local, augmentation de la densité et de la température). De plus, l'intégration système de la technologie requiert une analyse de l'influence de la pression.

L'augmentation de pression entraîne une augmentation de la valeur moyenne de la tension, traduite par une augmentation de la puissance dissipée aux bornes de l'arc et donc de sa résistance totale (cf figure 3.23), qui sont respectivement le produit et la division des valeurs moyennes de tension et de courant. Ce résultat est très important : non seulement l'arc fonctionne à hautes pressions, mais de plus la pression va augmenter la tension à ses bornes, et donc permettre de dissiper plus de puissance dans le système (le courant étant maintenu constant).

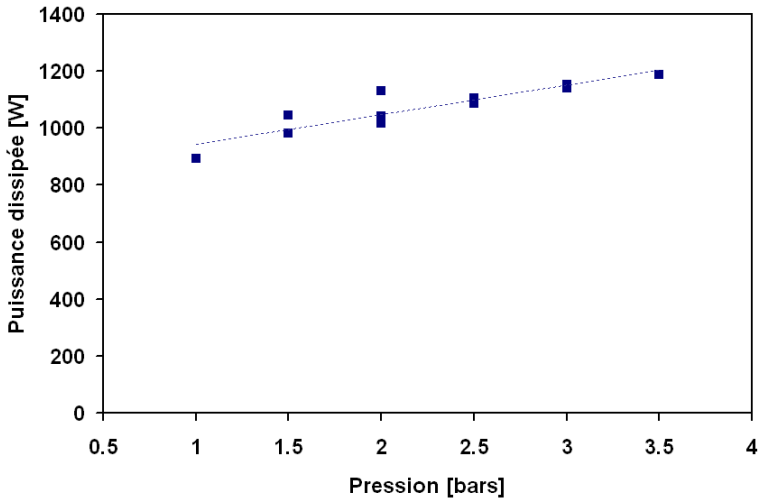


FIG. 3.23: *Variation de la puissance dissipée et de la résistance de l'arc en fonction de la pression (Débit = 2 Nm^3/h, I = 500 mA)*

Un second résultat « surprenant » réside dans la longueur de l'arc : elle augmente avec la pression (cf figure 3.24)... La composante de vitesse rotationnelle semble diminuer au profit de la composante axiale. De plus, la gravité joue un rôle plus important avec la pression : l'extrémité de la torche plasma semble pointer vers le haut au fur et à mesure que la pression croît. Les gradients de température, et donc de densité, doivent être plus importants avec la pression. Les effets de la viscosité prennent plus d'importance par rapport à ceux des forces inertielles : le nombre de Reynolds local

diminue ; on assiste à une « laminarisation » de l'écoulement (d'où l'augmentation de la longueur).

P= 1 bar P=2.5 bars P=3.5 bars

FIG. 3.24: *Influence de la pression sur la longueur d'arc (L2)*

Un autre paramètre est l'importance de l'amplitude des fluctuations (écart-type) par rapport à la valeur moyenne. Ces déviations peuvent avoir des conséquences importantes en mettant à l'épreuve la tenue mécanique du matériau, par exemple. L'évolution de ses fluctuations est représentée sur la figure 3.25 en fonction de la pression et pour des débits de 0.5, 1 et 2 Nm^3/h. Nous avons vu précédemment que la pression augmentait la valeur moyenne de la tension : elle ne joue toutefois pas un rôle primordial sur l'amplitude des fluctuations, excepté pour le cas où l'écoulement est fortement laminaire, comme nous pouvons le voir pour un débit de 0.5 Nm^3/h. Enfin, notons que le débit joue, lui, un rôle plus important.

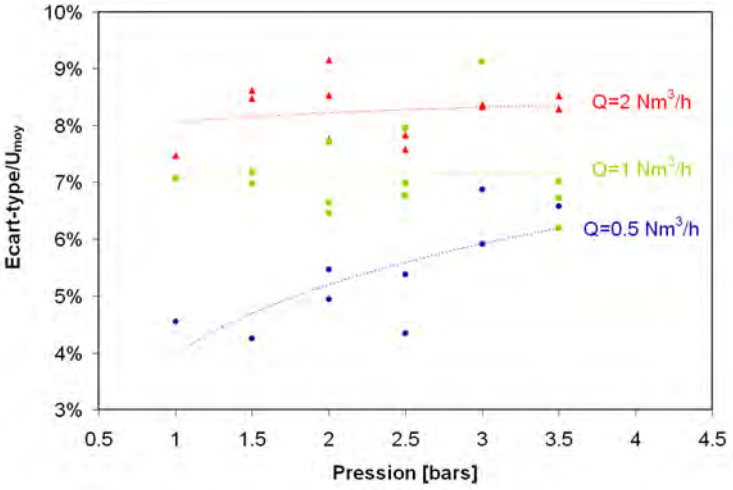


FIG. 3.25: *Variation de l'écart–type/Umoy en fonction de la pression*

La fréquence des fluctuations est sensible aux variations de pression. Cette dernière va permettre une stabilisation des oscillations, comme décrit sur la figure 3.26 (débits variant de 0.5 à 4 $Nm^3.h^{-1}$). En effet, la pression va permettre la mise en place d'un champ des vitesse moins important, qui va donc limiter les perturbations liées à la turbulence. L'influence de la pression et du débit à été étudiée sur une large gamme de valeurs, montrant que la pression est un paramètre plus sensible que le débit concernant la fréquence des oscillations.

Il est alors intéressant de faire un parallèle entre l'action du débit (à pression constante) et celle de la pression (à débit constant). En effet, certaines observations (diminution de la longueur d'arc, diminution de la fréquence des oscillations) font penser

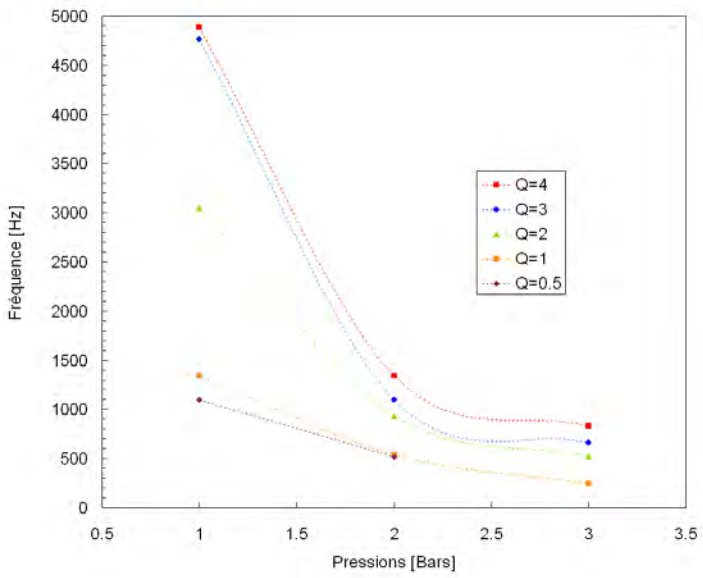


FIG. 3.26: *Influence de la pression sur la fréquence*

à l'effet de la diminution du nombre de Reynolds (voir 3.4.1). Toutefois, la pression va avoir pour effet d'augmenter la valeur des tensions, ce qui va à l'encontre d'une « laminarisation » de l'écoulement... Les effets liés à la pression et à la nature du régime ne sont donc pas analogues.

3.6 Mesure par spectroscopie d'émission

Afin d'estimer la température du plasma, nous avons analysé le spectre d'émission d'un plasma d'air dans les conditions suivantes : Q_{air} = 0.6 Nm^3/h, I = 500 mA (puissance plasma d'environ 700 W), longueur tuyère = 100 mm, diamètre interne = 8 mm, sans CD. Notons que les résultats présentés sont des travaux préliminaires.

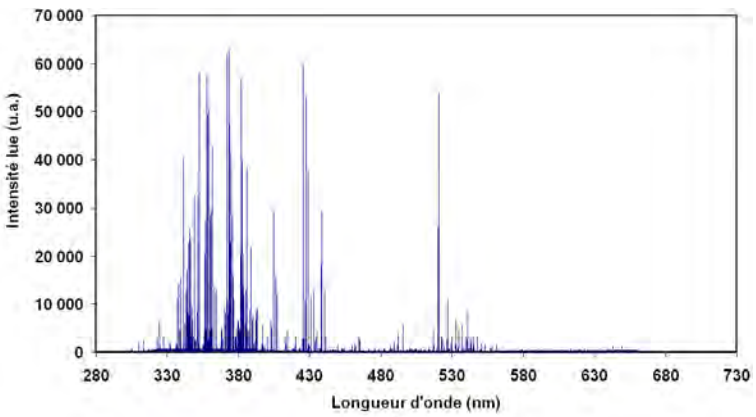


FIG. 3.27: *Spectre d'un plasma d'air. Q = 0.6 Nm^3/h*

Les variations de l'intensité en fonction du spectre observées expérimentalement sont reportées sur la figure 3.27. Nous pouvons identifier trois pics d'intensité : un à 520 nm, l'autre à 430 nm et un autre, plus large, situé entre 330 et 400 nm.

Après avoir appliqué un filtre, nous avons identifié l'intensité des pics observés expérimentalement avec des spectres connus d'éléments chimiques, notamment de la base de données NIST [125]. Nous nous sommes ainsi intéressés aux spectres de O II et N II, mais aussi à des métaux tels que Fe I, Ni I et Si II. Notons que le terme *I* signifie que l'élément est neutre, et le terme *II* signifie qu'il est ionisé une fois. Suivant une méthode simplifiée de la méthode du graphique de Boltzmann (décrite en Annexe A d'après [120]), nous obtenons les courbes représentées figure 3.28, dont les pentes nous donnent la température d'excitation associée à chaque élément. Le tableau 3.3 regroupe les résultats des mesures.

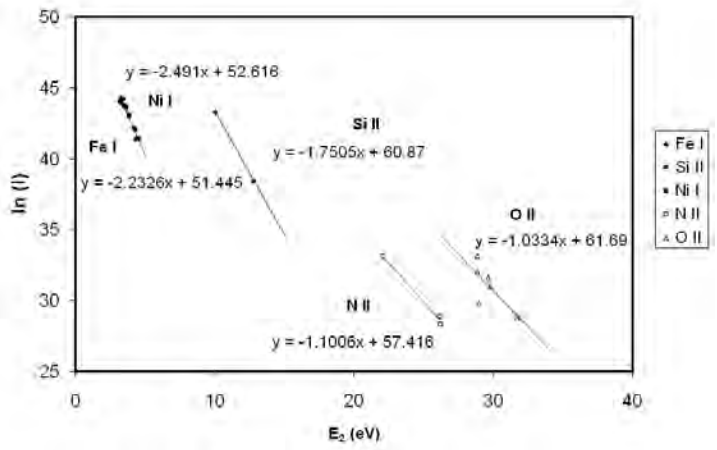


FIG. 3.28: *Régressions linéaires permettant de trouver la température*

TAB. 3.3: *Valeur de température associée à chaque élément*

Élément	T (eV)	T (K)
O II	0.967	11 230
N II	0.908	10 544
Fe I	0.447	5 197
Ni I	0.401	4 658
Si II	0.571	6 629

Nous pouvons remarquer que les températures mesurées pour les métaux se situent aux environ de 5 000 K, tandis qu'elles sont autour de 10 000 K pour les espèces atomiques ionisées. L'ordre de grandeur de ces mesures est cohérent, et nous donne quelques renseignements sur notre milieu. Tout d'abord, notre décharge plasma n'est pas dans les conditions d'équilibre thermodynamique, puisque nous observons des températures différentes. Ensuite, nous pouvons estimer la température des espèces lourdes (molécules excitées) voisines de 5 000 K.

3.7 Conclusion du chapitre

Nous avons pu caractériser, dans ce chapitre, l'influence de l'écoulement sur le comportement de la décharge haute tension/faible courant, à travers une étude expérimentale dans les conditions **non-réactives** (air, vapeur d'eau). L'absence d'hydrocarbure permet de faciliter la compréhension des phénomènes en limitant la réactivité du milieu (absence de réactions chimiques prépondérantes) ; tandis que les deux composés (air, vapeur d'eau) constituent, eux, les espèces majoritaires de la réaction de reformage. Nous rappelons ci-après les principaux résultats de l'étude.

Un mode de polarité « inverse » (**anode-pointe**) a tout d'abord été adopté car il présente un domaine d'existence du régime quasi-continu plus étendu (en fonction du débit de gaz et de l'intensité du courant, mais aussi de la géométrie de l'électrode cylindrique) et une érosion de l'électrode-pointe moindre par rapport à la polarité « normale ». L'étude de la géométrie de l'électrode cylindrique a ensuite montré le rôle important de la longueur et du diamètre de la tuyère, ainsi que celui de la présence du convergent–divergent (CD). Les effets observés ne sont notamment pas les mêmes en fonction du fluide testé (voir récapitulatif tableau 3.2). La création d'une décharge dans un débit de vapeur d'eau nécessite des conditions géométriques précises (faible longueur et présence d'un CD), liées sans doute à une capacité calorifique importante dans l'intervalle de température [5 000 K ; 15 000 K] (voir figure 3.3). Les décharges dans l'air sont, elles, réalisables sur une gamme beaucoup plus large de configurations. Toutefois, une stabilisation du phénomène et une maximisation de la puissance délivrée (augmentation de la tension) sont observées pour des longueurs importantes (150 mm), un diamètre de l'ordre de 8 mm et la présence d'un CD.

La nature de l'écoulement en régime quasi-continu a aussi été caractérisée pour les deux fluides : un écoulement laminaire (R_e<2 000) présente des faibles tensions et des longueurs de zone plasma importantes ; tandis qu'en régime turbulent (à partir d'un Reynolds de 2 000), nous pouvons observer un milieu plasma plus dense et lumineux, avec des valeurs de tension élevées et des composantes radiales marquées. Enfin, un effet favorable de la pression a été observé dans l'intervalle [0.1 MPa ; 0.35 MPa] dans le cas de l'air : puissance dissipée et longueur d'arc croissantes avec la pression, stabilisation des fluctuations.

Des mesures de températures d'excitation par spectroscopie d'émission à l'aide d'une version simplifiée de la méthode du graphique de Boltzmann ont été effectuées, mettant en évidence la présence d'espèces à des températures différentes.

CHAPITRE 4

Modélisation du réacteur de reformage assisté par plasma

L'objectif du travail de modélisation est non seulement de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant dans la réaction, mais aussi de donner la possibilité de prédire le comportement du système sur une large gamme de conditions opératoires. Dans ce chapitre, nous présentons les modèles de réacteur élaborés suivant deux approches : l'étude hydrodynamique (écoulement à l'intérieur du réacteur plasma) et celle de la cinétique chimique (réaction de reformage).

L'étude de l'écoulement à l'intérieur du réacteur a tout d'abord permis d'évaluer la qualité du mélange dans la zone d'injection et l'influence de la géométrie de la tuyère sur le champ de vitesses. À l'aide d'une approche similaire à celles effectuées dans le domaine de la combustion, des modèles de réacteur de cinétique chimique de complexité croissante ont ensuite été conçus et analysés. Notons que la majorité des travaux de modélisation de la cinétique du reformage assisté par plasma est réalisée suivant cette approche (voir chapitre 1). La puissance électrique dissipée par le plasma dans le milieu a en premier lieu été prise en compte à travers une source de chaleur appliquée à l'ensemble du volume du réacteur (réacteur homogène, modèle 0D). L'observation expérimentale nous a ensuite dirigé vers la mise en place d'un réacteur hétérogène - 1D, formé à l'aide de l'association de différents modèles de réacteurs et où la puissance plasma est transmise au milieu par l'intermédiaire d'un volume confiné (celui de la décharge). L'interaction entre les phénomènes hydrodynamiques et ceux de cinétique chimique a enfin été étudiée grâce à l'élaboration d'un modèle couplé 2D axisymétrique.

4.1 Modélisation hydrodynamique du réacteur

La CFD (Computational Fluid Dynamics) est un outil majeur pour l'interprétation de certains résultats expérimentaux : il permet de connaître l'écoulement à l'intérieur du réacteur, et ainsi comprendre son influence sur la réaction de reformage. De plus, la modélisation fournit des données non accessibles en laboratoire (degré de mélange dans une zone donnée du réacteur, par exemple). Dans cette approche, nous ne prenons en compte ni la présence de l'arc plasma ni celle de réactions chimiques susceptibles d'avoir lieu. L'écoulement est composé d'un mélange d'air, d'eau et d'isooctane.

L'étude de l'écoulement se décompose en deux parties complémentaires. Tout d'abord, la zone de mélange (zone délimitée par l'entrée des réactifs en amont, et le plan défini par l'électrode pointe, en aval) est modélisée à l'aide d'une approche 3D, où l'on passe d'une injection purement tangentielle à un écoulement axial. Le réacteur situé en aval (zones plasma plus post-plasma) est représenté ensuite par une géométrie 2D axisymétrique. Les hypothèses permettant cette approximation seront validées dans la suite. Cette approche apporte un gain considérable au niveau de la taille du maillage, et donc du temps de calcul.

Le solveur utilisé pour résoudre les équations de dynamique des fluides est le logiciel commercial Fluent. Le maillage du domaine de calcul est réalisé sous Gambit.

4.1.1 Présentation de la modélisation CFD

Dans cette partie, nous présentons les hypothèse ayant mené à la mise en place d'un système d'équations permettant la résolution du calcul de l'écoulement sur l'ensemble du réacteur modélisé.

Hypothèses

Le mélange contenu à l'intérieur du réacteur est considéré comme un milieu continu. Cette hypothèse est jugée par le paramètre adimensionnel appelé nombre de Knudsen et défini par :

$$Kn = \frac{\xi}{L} \tag{4.1}$$

où L est une échelle de longueur macroscopique de l'écoulement (typiquement, les dimensions du réacteur– ici, le diamètre intérieur de la tuyère) et ξ, le libre parcours moyen des particules dans le réacteur. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen s'exprime de la façon suivante :

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_B T}{P \pi d^2} \tag{4.2}$$

avec d, le diamètre de collision effectif des particules ; P et T la pression et la température. Pour d $\approx 2.10^{-10}$ m (diamètre de covalence moyen des particules), T $\approx$ 450 K et P = 0.1 MPa, nous avons Kn $\approx 4.10^{-5} \ll 0.01$, d'où la continuité du milieu.

L'écoulement possède un régime turbulent. En effet, le nombre de Reynolds donné par l'expression :

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \tag{4.3}$$

est compris entre 10^4 et 8.10^4. La modélisation de la turbulence a lieu dans notre cas à l'aide d'une approche de type RANS (Reynolds Average Navier Stokes). Ce modèle repose sur des équations de bilans moyens (décomposition des variables en deux composantes, moyenne et fluctuante), où le terme fluctuant est lié aux petites échelles de turbulence et possède une valeur moyenne non nulle. Nous obtenons alors un terme de contraintes supplémentaire (dit « de Reynolds »). Le nombre d'inconnues devenant supérieur au nombre d'équation, un modèle « de fermeture » est nécessaire. Les modèles simples de fermeture contiennent deux équations dont la résolution permet de connaître indépendamment les échelles turbulentes de vitesse et de longueur. Le modèle standard k-ϵ a par exemple été couramment utilisé depuis les travaux de Launder et Spalding [126], celui-ci proposant une précision relativement bonne pour une large classe d'écoulements turbulents (modèle semi-empirique). Le modèle k-ϵ repose ainsi sur la résolution des équations semi-empiriques de conservation de l'énergie cinétique turbulente k et du taux de dissipation de l'énergie cinétique ϵ. Le terme de viscosité turbulente μ_t s'exprime notamment :

$$\mu_t = 0.99\rho\frac{k^2}{\epsilon} \tag{4.4}$$

Un modèle plus adapté aux écoulements rotationnels a été développé plus récemment à partir de techniques d'analyse statistique poussées : le modèle RNG k-ϵ (Re-Normalization Group). La valeur empirique de 0.99 (équation ci-dessus) est remplacée par une fonction de k et ϵ. Plus de détails sur le modèle peuvent être trouvés dans [127]. Notons que c'est ce modèle que nous utilisons dans la résolution de notre système d'équations.

Le nombre de Mach, défini ci-après, permet d'évaluer la compressibilité de l'écoulement.

$$Ma = \frac{u}{a} \tag{4.5}$$

avec *u*, la vitesse locale du fluide et *a*, la célérité du son. Si les résultats issus du réacteur 3D démontrent, a posteriori, que l'écoulement possède un nombre de Mach inférieur à 0.3 (écoulement incompressible) ; ce n'est pas le cas pour le modèle 2D axisymétrique. En conséquence, l'expression de la densité du milieu pour le modèle 3D repose sur l'équation des gaz parfaits en incompressible, tandis que la densité du modèle 2D axisymétrique est calculée à partir de la théorie cinétique des gaz.

Le nombre de Brinkman s'intéresse à l'importance des échanges de chaleur par dissipation visqueuse par rapport au phénomène de combustion :

$$Br = \frac{\mu U_e^2}{\kappa \Delta T} \tag{4.6}$$

Puisque, dans notre cas, Br $\ll$ 1, nous pouvons négliger le tenseur de contraintes (chauffage visqueux) dans l'équation de conservation de l'énergie.

Dans cette approche, nous ne prenons en compte ni la présence de l'arc plasma ni les réactions chimiques susceptibles d'avoir lieu. Puisque les températures sont inférieures à 10 000 K, nous négligeons les termes d'échange de chaleur par rayonnement [32].

Puisque nous modélisons un écoulement comprenant plusieurs espèces, l'expression de la capacité calorifique du mélange repose sur une loi de mélange :

$$C_p = \sum_i Y_i C_{p,i} \tag{4.7}$$

où Y_i et $C_{p,i}$ représentent, respectivement, la fraction massique et la capacité calorifique de l'espèce i. La conductivité thermique du mélange et sa viscosité sont constantes (0,454 W/m.K et 1,72.10^{-5} kg/m.s). La constante de diffusion massique est elle aussi constante, quelle que soit l'interaction considérée (2,88. 10^{-5} m^2/s).

Le fluide considéré dans le modèle est composé de trois espèces : l'air, l'eau et l'isooctane. Contrairement à l'air et l'eau, l'isooctane n'est pas un fluide newtonien, c'est-à-dire que son tenseur des contraintes visqueuses n'est pas proportionnel à la partie symétrique de son tenseur des taux de déformation (hypothèse de Newton) et que le fluide ne respecte pas non plus la loi de Fourier (flux de chaleur proportionnel au gradient de température). Toutefois, considérant le fait que le débit d'air est environ 20 fois plus important que celui de l'isooctane, nous émettons l'hypothèse que le fluide est newtonien. Les espèces sont introduites à une température telle que le milieu soit en phase vapeur, c'est-à-dire à 450 K.

Les forces de pesanteur sont prises en compte dans les équations de conservation de la quantité de mouvement dans le modèle 3D uniquement.

Équations

Le modèle est basé sur la résolution des équations de Navier–Stokes dans un domaine 3D ou 2D axisymétrique, équations aux dérivées partielles qui décrivent le mouvement de fluides dans l'approximation des milieux continus, auxquelles nous avons rajouté une équation de transport. Ces équations appliquent le principe de conservation de quatre données : la masse totale, la quantité de mouvement, l'énergie, la quantité de matière pour chaque espèce sauf une, l'énergie cinétique turbulente k et le taux de dissipation ϵ. L'écoulement est composé des réactifs typiques de la réaction de reformage de l'isooctane : l'air, l'eau et l'isooctane.

En tenant compte des hypothèses énoncées précédemment, les équations de conservation permettant la résolution du mouvement du fluide dans notre domaine sont présentées ci–dessous. Afin d'alléger la présentation, nous ne détaillons pas ici les expressions liées à l'utilisation du modèle RNG k-ϵ. $\vec{V}$ représente le vecteur vitesse.

Équation de continuité (ou équation de bilan de la masse) :

$$\nabla \left(\rho \vec{V}\right) = 0 \tag{4.8}$$

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\nabla \left(\rho \vec{V} \vec{V}\right) = -\nabla p + \nabla \left(\overline{\overline{\tau}}\right) + \rho \vec{g} \tag{4.9}$$

avec $\overline{\overline{\tau}}$ le tenseur des contraintes, p la pression statique et $\vec{g}$ la force d'accélération de la pesanteur.

Conservation de l'énergie totale :

$$\nabla\left(\rho\vec{V}\left(h+\rho\frac{V^2}{2}\right)\right)=\nabla\left(\kappa_{eff}\nabla T-\sum_j h_j\vec{J_j}\right) \tag{4.10}$$

où la conductivité thermique effective, κ_{eff}, est composée d'un terme laminaire et d'un terme turbulent ($\kappa_{eff}=\kappa+\kappa_t$).

Équation de transport des espèces :

$$\nabla\left(\rho Y_i\vec{V}\right)=-\nabla\vec{J_i} \tag{4.11}$$

avec $\vec{J_i}$, le flux de l'espèce i, qui s'exprime de la façon suivante (loi de Fick) :

$$\vec{J_i}=-\left(\rho D_{i,m}+\frac{\mu_t}{Sc_t}\right)\nabla Y_i \tag{4.12}$$

avec $D_{i,m}$ le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu (terme moyen, constant quelle que soit l'espèce) et Sc_t le nombre de Schmidt turbulent (égal à 0.7).

Domaine de calcul 3D

La zone de mélange des réactifs est modélisée à l'aide d'un réacteur 3D, correspondant au volume situé entre l'entrée des réactifs et le haut de l'électrode-pointe (plan rouge sur la figure 4.1).

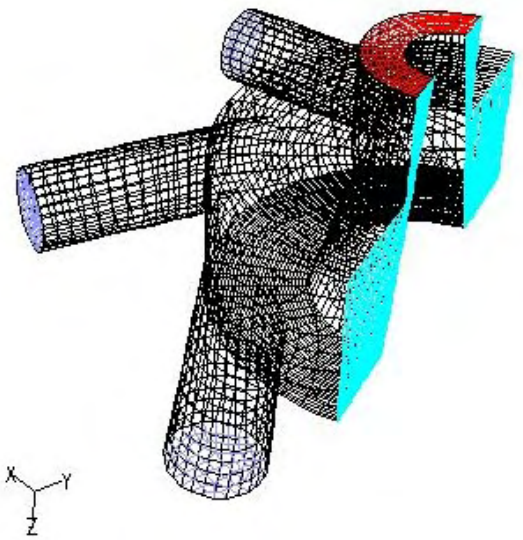


FIG. 4.1: *Maillage 3D à symétrie périodique de la zone de mélange*

Le diamètre extérieur de la géométrie est de 20 mm au niveau de l'entrée des réactifs, puis 8 mm ensuite. L'intérieur possède une forme conique (hauteur 10 mm, diamètre mini 4 mm, diamètre maxi 7 mm) et représente la céramique isolante.

Les trois réactifs nécessaires à la réaction de reformage sont introduits séparément dans le réacteur à travers six entrées tangentielles opposées 2 à 2, situées à la base de la céramique isolante et de diamètre tubulaire égal à 4 mm. Ces entrées étant diamétralement opposées, le dispositif possède une symétrie périodique de rotation (plans bleu clair sur figure 4.1). Les trois disques bleus observés sur la figure correspondent chacun à l'entrée d'une des 3 espèces, pour lesquels une condition de vitesse suivant la normale de la face est appliquée (de norme u, v ou w, suivant l'espèce). Pour l'entrée de l'espèce i, la fraction massique Y_i est définie à 1, les autres à 0.

La condition de symétrie périodique de rotation est appliquée sur les deux plans couleur bleu clair, situés de part et d'autre de l'axe Z. La condition agit comme si les deux plans étaient collés l'un sur l'autre, et assure ainsi la conservation des scalaires, mais aussi de leurs dérivées, au passage entre les deux plans.

La condition limite appliquée à la zone de sortie du réacteur (face rouge) est la condition « écoulement sortant » : le solveur extrapole les informations nécessaires à partir des conditions à l'intérieur tout en respectant la conservation de la masse. Enfin, les conditions de non-glissement et d'adabiaticité sont appliquées aux parois dans le reste du domaine, par défaut.

Les conditions aux limites nécessaires à la résolution des équations sur le domaine de calcul sont répertoriées dans le tableau 4.1. Étant donné le fait que différentes conditions initiales aient été testées, nous ne rappelons ici que l'ordre de grandeur pour chacune des entrées.

TAB. 4.1: *Conditions aux limites du modèle 3 D*

Zones	$\mathbf{V}_r$	$\mathbf{V}_\theta$	$\mathbf{V}_z$	**T** (K)	κ	ϵ
Entrée Air	u	-u tan(64°)	0	450	0	0
Entrée Eau	v	-v tan(64°)	0	450	0	0
Entrée Isooctane	w	-w tan(64°)	0	450	0	0
Sortie	$\frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2} = 0$	$\frac{\partial^2 V_\theta}{\partial z^2} = 0$	$\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} = 0$	$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$	$\frac{\partial \kappa}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial z} = 0$

Les caractéristiques du maillage de la zone sont données dans le tableau 4.2.

TAB. 4.2: *Données statistiques sur le modèle 3D*

Données	**Valeurs**
Nombre de cellules	16598
Volume mini	$2{,}847.10^{-12}$ m^3
Volume maxi	$8{,}938.10^{-10}$ m^3
Volume total	$1{,}507.10^{-6}$ m^3
Nombre des faces	51747
Surface mini	$6{,}397.10^{-9}$ m^2
Surface maxi	$2{,}985.10^{-6}$ m^2
Nombre de nœuds	19009

Domaine de calcul 2D axisymétrique

Le domaine de calcul correspondant au modèle 2D axisymétrique est schématisé sur la figure 4.2, où les dimensions du réacteur sont aussi reportées. L'axe AI représente l'axe de symétrie du domaine, orienté horizontalement suivant Z. Le domaine AEFD représente la tuyère et le domaine GHID la zone post-réacteur. Les conditions aux limites sont répertoriées dans le tableau 4.9. L'entrée des réactifs a lieu suivant l'axe AE. Le réacteur est discrétisé par un maillage non-structuré composé de 75647 éléments quadrilatères.

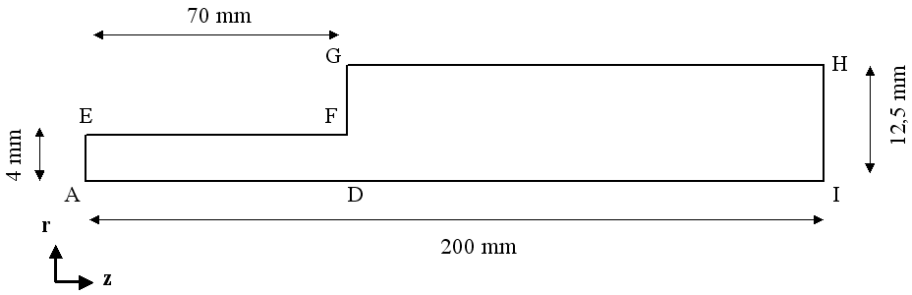


FIG. 4.2: *Domaine de calcul correspondant au modèle 2D axisymétrique*

Les conditions aux limites du domaine 2D axisymétrique sont reportées dans le tableau 4.3. Les données d'entrée du modèle sont les données de sortie du modèle 3D. Le principe est en effet de pouvoir coupler l'étude de l'écoulement avec un modèle plus léger (cas 2D axisymétrique), comme illustré sur la figure 4.3. Ainsi, les conditions aux limites suivant AE sont exprimées en fonction du rayon r.

FIG. 4.3: *Couplage entre les deux modèles lors de l'étude de l'écoulement*

TAB. 4.3: *Conditions aux limites du modèle 2D axisymétrique*

Zones	$\mathbf{V}_r$	$\mathbf{V}_\theta$	$\mathbf{V}_z$	**T** (K)	κ	ϵ
AE	V_r(r)	V_θ (r)	V_z (r)	450	κ (r)	ϵ (r)
AI	0	$\frac{\partial V_\theta}{\partial r}=0$	$\frac{\partial V_z}{\partial r}=0$	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \kappa}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial r}=0$
EH	0	0	0	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	κ_w	ϵ_w
IH	$\frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 V_\theta}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial \kappa}{\partial z}=0$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial z}=0$

4.1.2 Résultats : Étude de la zone de mélange – Modèle 3D

L'étude de l'écoulement dans la zone de mélange s'est intéressée à différentes conditions concernant les proportions relatives de chaque espèce. Nous présentons ici les conditions les plus défavorables, correspondant à des débits molaires d'air et de vapeur eau respectivement 15 et 3 fois plus importants que celui d'isooctane (soit des rapports O/C et H_2O/C de 0.8 et 0.36 [1], respectivement). Les conditions limites en entrée correspondant sont, en m/s : u = -23, v = -4.4 et w = -1.5 (débit total massique égal à 0.345 g/s).

La figure 4.4 présente les valeurs des différentes composantes de la vitesse au niveau de la section de sortie du modèle. Nous pouvons observer que ces valeurs sont indépendantes de leur position angulaire par rapport au centre : la distribution de la vitesse en sortie du modèle possède une symétrie axiale. Cet effet est aussi observé pour les valeurs κ et ϵ, la température (constante identique dans tout le domaine – 450 K) et les différents Y_i. Le caractère initial de symétrie périodique évolue donc rapidement (dès la base de l'électrode pointe) vers une symétrie axiale. Ce résultat justifie le raccordement du modèle 3D avec un modèle 2D axisymétrique pour l'étude de la partie aval du réacteur.

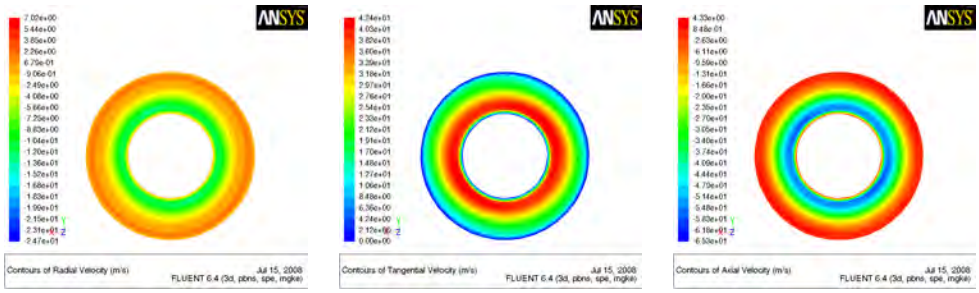


FIG. 4.4: *Valeurs des composantes de la vitesse sur la section de sortie du modèle 3D. Gauche : composante radiale ; Centre : composante tangentielle ; Droite : composante radiale*

De plus, bien que l'écoulement soit tangentiel lorsque les réactifs sont introduits dans le réacteur ; la composante axiale est majoritaire au niveau de l'électrode pointe. La figure 4.5 nous montre en effet la distribution radiale des composantes de la vitesse en sortie du modèle 3D. L'intensité des vitesses est plus importante vers l'intérieur de la géométrie, avec des valeurs maximales atteintes par la vitesse axiale.

La figure 4.6 présente la fraction molaire de l'air sur l'ensemble du modèle, grâce à des coupes transversales espacées de 1 mm. La valeur de la fraction molaire comprise entre 0 et 1 est représentée sur la figure par un code couleur, allant du bleu vers le rouge. Ceci nous permet, notamment, d'observer les deux entrées d'air (en rouge). D'après les débits définis en entrée, la fraction molaire d'air doit être, dans le cas d'un mélange parfait, d'environ 0.8 dans le réacteur. La coloration jaune-orangée correspondant à cette valeur est observée sur différents plans de la figure, et de façon homogène à une distance située à environ 6 mm de l'entrée des réactifs.

Étant donné le caractère de symétrie axiale démontré plus haut, nous pouvons évaluer la qualité du mélange en sortie en comparant la distribution radiale des frac-

[1] Ces rapports seront définis dans la section suivante

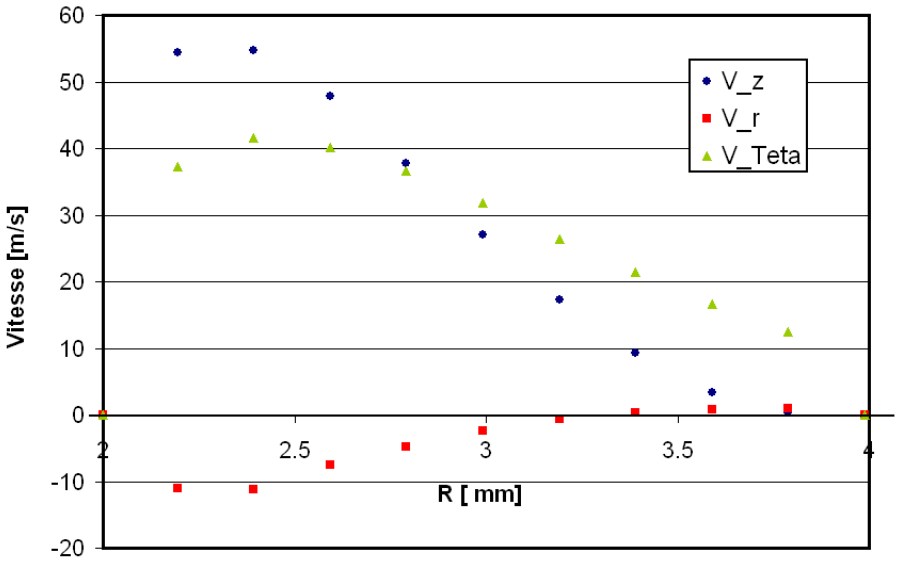


FIG. 4.5: *Composantes de la vitesse en sortie du modèle 3D en fonction du rayon*

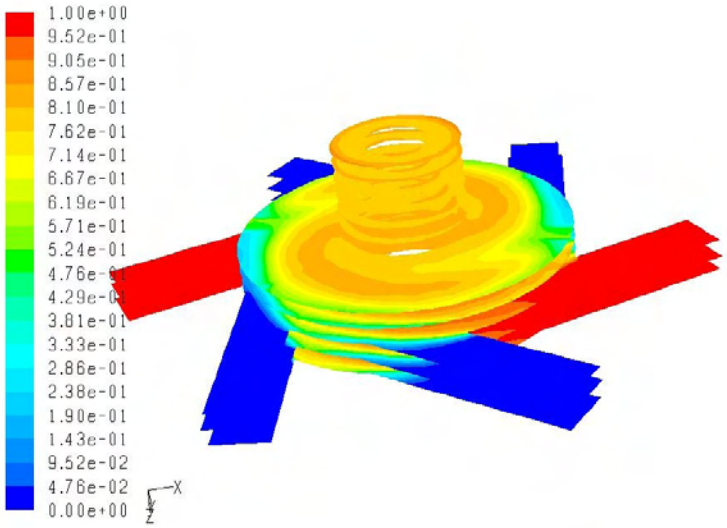


FIG. 4.6: *Coupes suivant l'axe Z de la fraction molaire d'air, correspondant au modèle 3D. Plans espacés de 1 mm*

tions molaires calculées par le modèle par rapport à la valeur « théorique » (celle accessible dans le cas d'un mélange parfait). Ainsi, sur la figure 4.7, une valeur en ordonnée égale à 100 correspondant un mélange parfait. Sur les 3/4 de la section, l'offset est compris entre -5 %et + 7 %. Sur la dernière partie, celui-ci est plus important (entre -31 % et + 8 %). En regard du relativement faible offset observé sur une majeure partie de la section, nous pouvons conclure que le mélange est réalisé de façon homogène en sortie du modèle 3D.

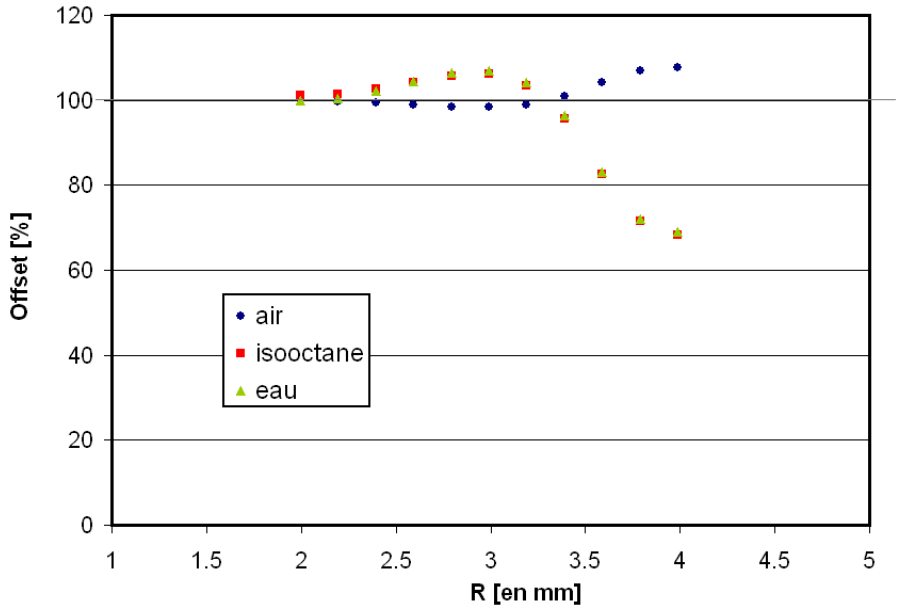


FIG. 4.7: *Qualité du mélange en sortie du modèle 3D*

Les résultats issus du modèle 3D nous ont permis de démontrer une symétrie axiale, tant au niveau de la distribution des vitesses que des compositions molaires et de la turbulence. De plus, les espèces sont parfaitement mélangées en sortie du modèle. Ces deux aspects sont probablement liés au fort cisaillement (lié à la différence des vitesses) mais aussi à une évolution constante de la section le long de l'axe et à la présence de zones de turbulence, phénomènes favorables au transfert de masse et de quantité de mouvement tendant à homogénéiser le milieu.

4.1.3 Influence de la géométrie du réacteur sur le champ des vitesses – Modèle 2D axisymétrique

Comme expliqué auparavant, nous utilisons les résultats issus du modèle 3D comme conditions d'entrée d'un modèle de réacteur 2D axisymétrique. Dans ce modèle, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de deux paramètres géométriques : la présence du convergent-divergent à l'extrémité de la tuyère (voir signification chapitre précédent) et le diamètre du réacteur post-plasma.

Nous pouvons nous rendre compte sur la figure 4.8 que le convergent-divergent crée une zone de vitesses très élevées en extrêmité de tuyère (435 m/s), alors qu'une vitesse maximale de 70 m/s est observée en l'absence de ce point d'accroche. Ce champ de vitesses s'avère potentiellement défavorable à la réalisation de la réaction.

Tout d'abord, celles-ci peuvent souffler le pied d'arc ou du moins le refroidir (saut de température d'environ 100 K le long de l'axe) et donc nuire à sa stabilité. De plus, ces vitesses viennent diminuer le temps de séjour d'une particule de fluide.

Le changement de section entre la tuyère et le réacteur post-plasma peut engendrer des phénomènes de recirculation importantes, et donc, là aussi, provoquer des instabilités (composantes tangentielles et radiales trop fortes). Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.9, l'effet de la recirculation est d'autant plus intense et proche de la tuyère que le diamètre post-réacteur est important.

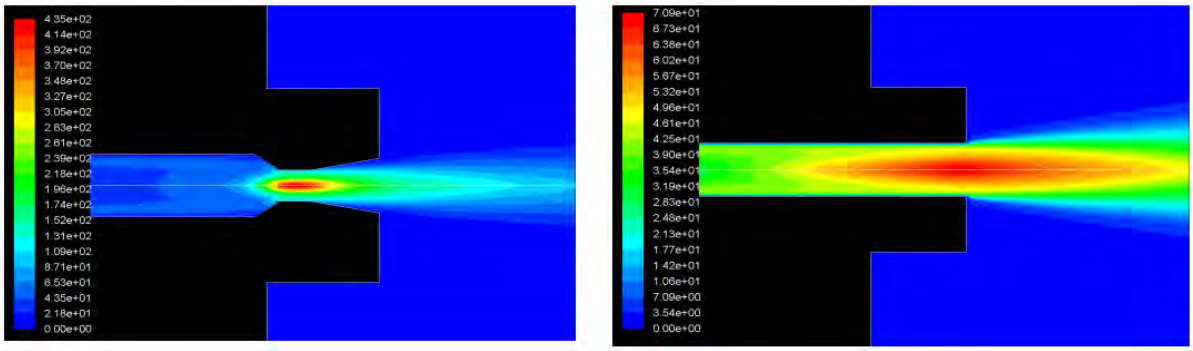


FIG. 4.8: *Influence de la présence du convergent–divergent sur le champ de vitesses (en $m.s^{-1}$)*

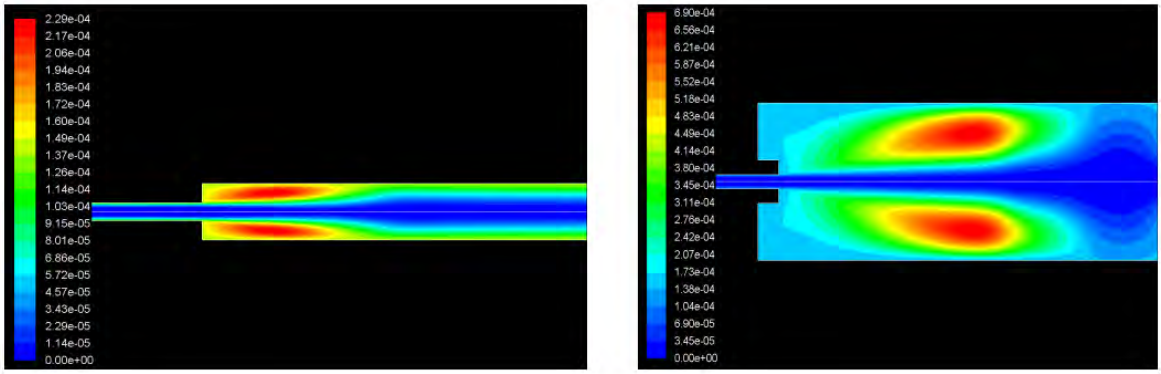


FIG. 4.9: *Influence du diamètre du réacteur sur les recirculations. Gauche : diamètre = 25 mm. Droite : diamètre = 90 mm*

4.2 Simulation des réactions de reformage : Modèle 0D

Ce modèle simple considère que la puissance électrique du plasma est injectée à l'ensemble du volume du réacteur. Il est donc relativement simple d'utilisation et permet de connaître rapidement l'influence d'un paramètre. Nous nous sommes servis du modèle dans le cadre de l'étude de l'influence de la pression dans les conditions de reformage. Des travaux précédents [4] se sont en effet intéressés à la caractérisation précise du modèle, c'est pourquoi nous ne détaillerons pas en profondeur celui-ci.

4.2.1 Présentation du modèle

Le modèle 0D correspond à un réacteur parfaitement mélangé (ou Perfectly Stirred Reactor), dans lequel on considère que le mélange est uniforme dans l'ensemble du réacteur plasma. Les calculs sont réalisés avec le module PSR de Chemkin II [95]. Cette approche permet de donner une première idée de l'influence des paramètres d'entrée sur les performances du reformeur. Les entrées/sorties du modèle 0D sont reportées dans le tableau 4.4. G représente le débit massique total entrant, X_i la fraction molaire de l'espèce i, T_{in} la température d'entrée des réactifs.

TAB. 4.4: *Entrées/Sorties du modèle 0D*

Entrées	Sorties
G, X_i (i = O_2, N_2,H_2O,C_8H_{18}) P_{plasma}, T_{in} , P, V	X_j,T_{out}

L'essence est un mélange complexe de chaînes d'hydrocarbures allant des C_4 aux C_{12}. Dans cette étude, le carburant est modélisé par la molécule d' isooctane (C_8H_{18}) afin de simplifier l'étude théorique. Le mécanisme cinétique utilisé est celui de Glaude *et al* [98], qui comporte 351 espèces chimiques et 1684 réactions chimiques. C'est un mécanisme assez détaillé car les auteurs ont désiré prendre en compte toutes les réactions chimiques du mécanisme d'oxydation permettant l'application du schéma à un éventail large de conditions (richesse comprise entre 0.5 et 2, températures allant de 600 à 1200 K). Toutefois, ces conditions ne correspondent pas exactement au cas du reformage assisté par plasma. De plus, le schéma ne prend en compte ni les espèces ionisées, ni la production de NOx. Considérant l'absence dans la littérature de schémas cinétiques plus proches de notre cas d'étude, nous avons choisi de supposer a priori l'applicabilité du schéma à notre cas.

4.2.2 Influence de la pression

La figure 4.10 présente l'influence de la pression sur le rendement énergétique dans le cas du modèle 0D, et le compare notamment avec un calcul thermodynamique (effectués à l'aide du module EQUIL de Chemkin II [95], et basé sur l'algorithme de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs). Les conditions d'entrées sont les suivantes : O/C = 0.5, H_2O/C = 0.5, $P_{électrique}$ = 1000 Watts, $Q_{isooctane}$ = 0.1 g/s, T_{in} = 400 K, Volume = 3 l (pour le modèle 0D uniquement).

La pression a une influence favorable dans le cas du modèle 0D cinétique, alors que ce n'est pas le cas dans le modèle thermodynamique. D'une part, la loi d'action de masse de Le Châtelier explique que la pression va orienter la réaction dans le sens d'une diminution du nombre d'espèces (donc vers les réactifs dans notre cas) ; d'autre part, la théorie cinétique prend en compte l'augmentation du temps de séjour, et donc de l'efficacité de la réaction, grâce à la pression. Ce résultat est fondamental pour la compréhension des différences entre les deux approches : le modèle 0D cinétique travaille à volume (et donc temps de séjour) fini, tandis que l'approche thermodynamique utilise un volume infini.

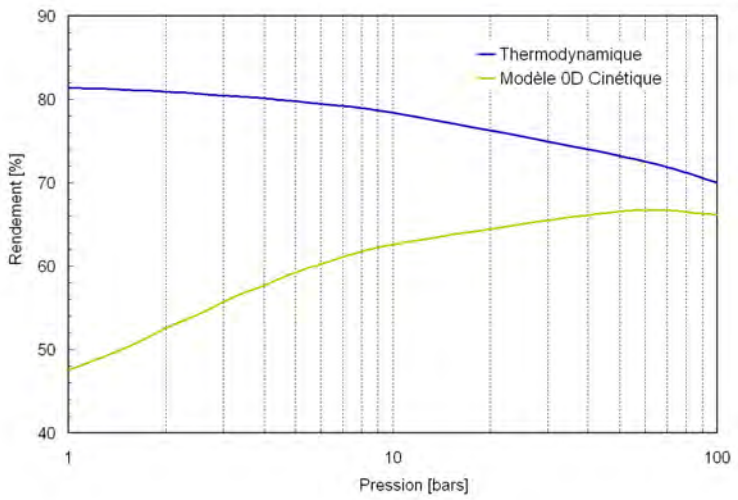


FIG. 4.10: *Influence de la pression : comparaison modèle 0D/thermodynamique*

4.3 Simulation des réactions de reformage : Modèle 1D

Le développement du modèle dit 1D a été initié lors de travaux précédents [4], et se présente sous la forme d'une association de réacteurs types tels que le réacteur parfaitement mélangé (Perfectly Stirred Reactor ou PSR - 0D) et le réacteur à écoulement piston (Plug Flow Reactor ou PFR [2] - 1D). Comme évoqué dans le chapitre 1, Benilov et Naidis [91] ont élaboré un modèle similaire, mais n'ont pas présenté de résultats issus de celui-ci puisqu'ils ont postulé que les différences avec le modèle 0D étaient suffisamment faibles pour que ce second prévale.

4.3.1 Présentation du modèle

Le modèle 1D a été développé sous FORTRAN en utilisant les modules PSR et SENKIN du logiciel CHEMKIN II[95]. Le système {*réacteur plasma*} que l'on modélise est schématisé figure 4.11. Une partie des réactifs introduits dans le modèle passe à travers la zone de la décharge électrique (réacteur PSR de faible volume) où elle est exposée à une forte densité d'énergie. Il n'y a pas de transfert de masse entre cette partie à hautes températures et le gaz environnant (pas de diffusion radiale). Les deux débits de gaz sont ensuite mélangés de façon instantanée à la sortie de la zone plasma, et le tout évolue ensuite dans un réacteur PFR (zone post-plasma).

Cette zone est modélisée par un réacteur tubulaire avec écoulement axial, et les données de composition et température sont considérées uniformes sur une surface normale au flux (hypothèses de l'écoulement piston dans le cas où le diamètre est faible devant la longueur axiale du réacteur). La densité du milieu est calculée pour chaque itération grâce à la loi des gaz parfaits et la valeur moyenne de la masse molaire, $\overline{M}$:

[2] Les abréviations PSR et PFR seront utilisées dans le reste du manuscrit, faisant référence à ces deux modèles de réacteur.

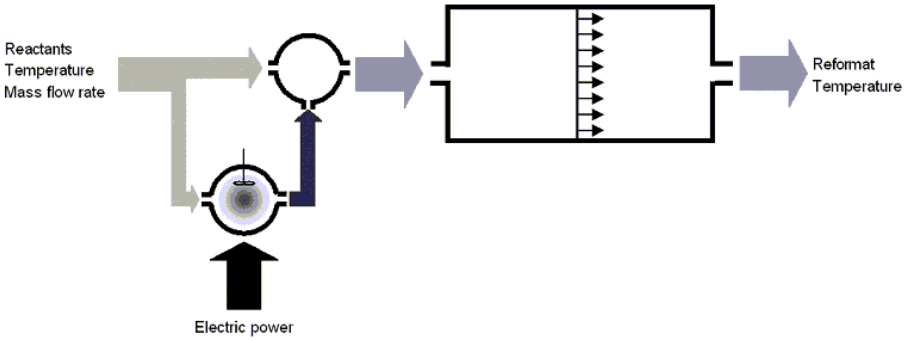


FIG. 4.11: *Schéma du modèle 1D hétérogène*

$$\frac{\overline{M}.P}{R.T} = \rho \tag{4.13}$$

$$\overline{M} = \sum_i X_i.M_i \tag{4.14}$$

avec ρ la masse volumique du milieu, $\overline{M}$ la masse molaire moyenne ,P la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits, X_i la fraction molaire de l'espèce *i* et M_i la masse molaire de l'espèce *i*.

Les données sont fournies par le logiciel pour chaque pas de temps. L'évolution volumique (ou suivant l'axe) est ensuite calculée de la façon suivante :

$$V_n = V_{n-1} + \frac{t_{n+1} - t_{n-1}}{\rho_{n+1} + \rho_{n-1}} \times Q \tag{4.15}$$

avec V_{n-1}le volume au pas précédent (V_0 = 0 cm^3), Q le débit massique, et t_n et ρ_n le temps écoulé et la densité du milieu au pas *n*.

Dans le modèle, la seule variable indépendante est la fraction de gaz α entrant dans la zone de la décharge électrique, qui s'exprime en fonction du rayon de l'arc R_{arc} et du rayon de la zone plasma (ou tuyère) $R_{tuyère}$:

$$\alpha = \frac{Q_{arc}}{Q_{total}} = \left(\frac{R_{arc}}{R_{tuyère}}\right)^2 \tag{4.16}$$

où Q_{arc} est le débit massique traversant la décharge électrique tandis que Q_{total} est le débit total de réactifs. La valeur de α est ajustée à travers des tests expérimentaux. Les entrées/sorties du modèle 1D sont répertoriées dans le tableau 4.5. X_j et X_j^*(t) représentent, respectivement, la fraction molaire des produits en sortie de la tuyère et à l'intérieur du réacteur post-plasma. Le volume de l'arc V_{arc} est fonction du rayon de l'arc (donc de α) et de la longueur de la tuyère. Le domaine de temps $\tau_{iteration}$ sur lequel s'effectue le calcul s'échelonne entre 3 et 6 secondes.

Les performances du reformeur ainsi modélisé ont été analysées grâce au rendement énergétique η et au taux de conversion τ, définis au chapitre 1. L'ensemble de l'étude a lieu à pression atmosphérique. Bien que le mécanisme cinétique utilisé soit celui de Glaude *et al* [98], il est possible d'utiliser différents modèles de combustion. La sensibilité de celui-ci sera notamment abordé à la fin de cette étude.

TAB. 4.5: *Entrée/Sorties du modèle 1D*

Entrées	Sorties
G, X_i (i = O_2, N_2,H_2O,C_8H_{18})	X_j, T_{out}
P_{plasma}, T_{in} , P, V	X_j^*(t), T_{out}^*(t)
α, V_{arc}, $\tau_{iteration}$	

Les valeurs par défaut des différents paramètres du modèle sont reportées dans le tableau 4.6 (conditions autothermes). Lorsque l'influence d'un paramètre est étudiée, les valeurs de autres paramètres sont, sauf mention contraire, celles énoncées dans ce tableau.

TAB. 4.6: *Valeurs par défaut du modèle 1D*

$Q_{isooctane}$	0,13 g.s^{-1}
T_{in}	400 K
P	0,1 MPa
$D_{tuyère}$	8 mm
V	$3,5.10^{-4}$ m^3
P_{plasma}	1200 Watts
R_{arc}	1 mm
O/C	1
H_2O/C	0.43

4.3.2 Description des principales étapes de la réaction de reformage de l'isooctane

La figure 4.12 décrit l'évolution des fractions molaires des différentes espèces et de la température dans la zone post-réacteur (zone « piston »).

Dans un premier temps (t compris entre 0 et 2.10^{-6} s), la concentration des espèces radicalaires décroît jusqu'à un équilibre lié à la température du mélange. Nous observons notamment une diminution brusque d'espèces très réactives telles que H, O ou OH, favorisant la formation d'hydrocarbures de petites tailles (C_1 et C_2) ainsi que celle du radical HO_2. La production d'espèces chimiques plus stables, par recombinaison des radicaux, augmente l'énergie cinétique du milieu, ce qui se traduit par une élévation de la température.

La seconde étape (qui s'étend jusqu'a $t \approx$ 1,5.10^{-5} s) est caractérisée par une faible consommation de O_2 et de l'isooctane. Sur le même intervalle, l'augmentation de la concentration des hydrocarbures légers se prolonge (notamment l'éthylène), tout comme celle de H_2O_2, liée à une consommation des radicaux. Le radical HO_2 constitue une exception : sa concentration augmente tout d'abord, atteint un maximum à t = 6,1.10^{-6} s, et ensuite diminue. Ce comportement peut s'expliquer par la transition d'une oxydation contrôlée par les radicaux vers une oxydation contrôlée par HO_2.

La réaction subit enfin une oxydation brusque à t = 1,6.10^{-2} s, phénomène sem-

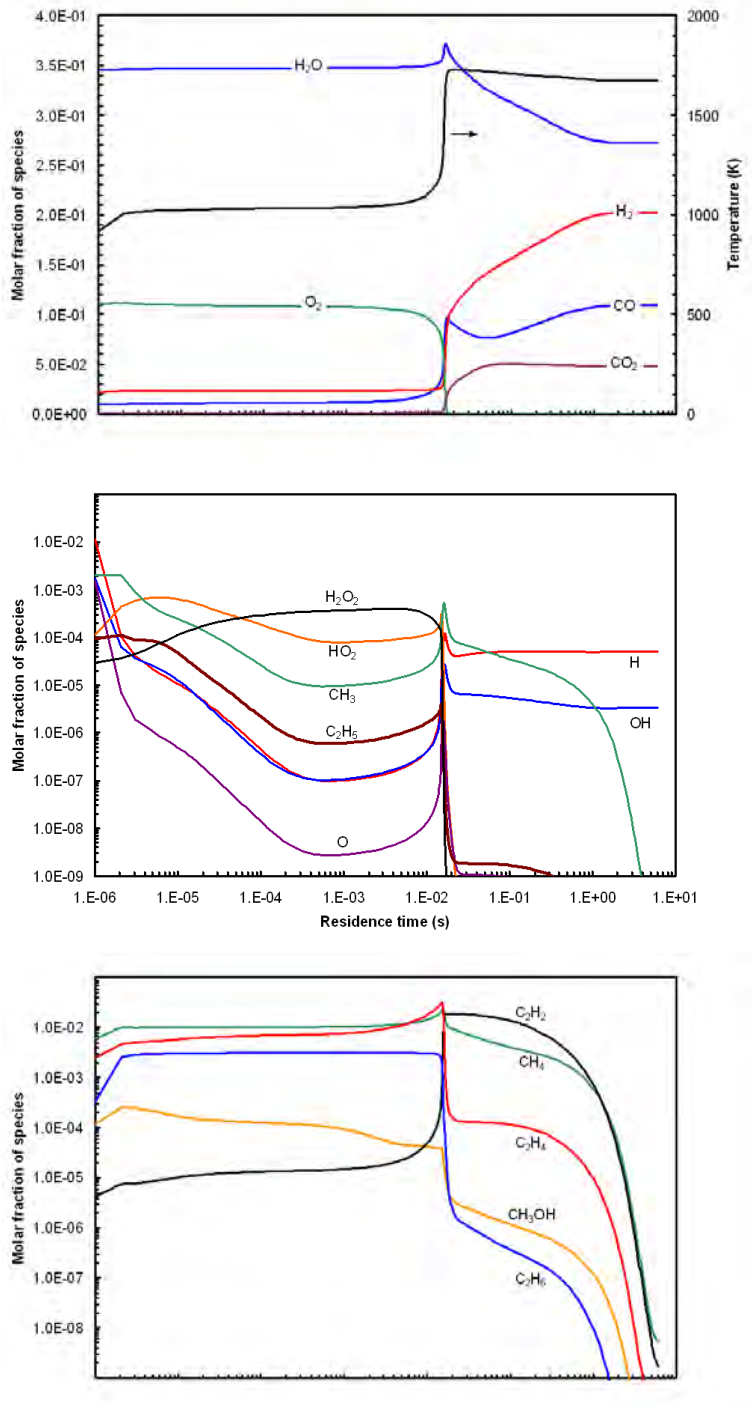


FIG. 4.12: *Évolution de la fraction molaire en fonction du temps (échelle logarithmique) dans la zone post-réacteur. En haut : H_2O, H_2, CO, CO_2, O_2. Au centre : H_2O_2 et les radicaux H, O, HO_2, CH_3, C_2H_5 et OH. En bas : hydrocarbures C_1 et C_2*

blable à un front de flamme avec un saut de température de 1000 K à 1700 K. Après ce pic, l'évolution des espèces chimiques poursuit un schéma classique de combustion. Les conditions stationnaires sont atteintes au bout de 1.6 s.

4.3.3 Du rôle du plasma dans l'activation de la réaction de reformage

Une question centrale dans notre recherche est de pouvoir évaluer la contribution relative de la température par rapport à la production des radicaux dans l'activation de la réaction de reformage par le plasma. Dans ce qui suit, nous tentons d'apporter des éléments de réponse. Considérant les spécifications de notre modèle, l'arc plasma peut en effet intervenir suivant ces 2 aspects. Différents tests ont été réalisés .

Le premier a consisté à introduire la chaleur dans la zone dite « plasma » sur l'ensemble du volume de la tuyère, et non plus travers le volume restreint de l'arc. Dans ce cas, le rapport α est égal à 1, tandis qu'une valeur de 0.0625, correspondant à un rayon d'arc de 1 mm, est communément utilisée dans le cas « arc plasma ». La densité volumique de puissance est ainsi d'environ 0.34 W/mm^3 pour le cas $\alpha = 1$, contre 5.45 W/mm^3 pour le cas arc. Nous nous sommes intéressés à la zone dite de « mélange », située en sortie de tuyère : le tableau 4.7 présente la température et la fraction volumique des espèces principales dans cette zone, tandis que les concentrations des espèces radicalaires sont repertoriées figure 4.13.

TAB. 4.7: *Composition dans la zone de mélange*

	α = **1**	α = **0.0625**
Tm	2163 K	938 K
N_2	0.5054	0.6001
O_2	4.58e^{-3}	0.1494
H_2O	0.1977	0.128
H_2	0.1114	2.22e^{-4}
CO	0.1053	1.18e^{-2}
CO_2	3.12e^{-2}	2.95e^{-6}

Dans le cas où la zone plasma est chauffée uniformément ($\alpha = 1$), le mélange atteint une température plus importante, qui s'explique par le fort avancement de la réaction : une grande quantité de gaz de synthèse est déjà produite, le di-oxygène est quasiment entièrement consommé. Nous pouvons aussi observer la présence importante des radicaux monoatomiques C, H et O dans le cas $\alpha = 0.0625$, à une température à laquelle ils ne devraient pas exister (938 K). Ceci s'explique par une différence importante de température entre la zone d'arc, soumise à une forte densité de puissance et donc des températures de l'ordre de 5000 K favorables à la dissociation, et la périphérie (environ 450 K) : la seconde zone va refroidir brusquement le milieu, tout en conservant les espèces atomiques. La figure 4.14 représente l'évolution de la température et de la production de gaz de synthèse dans la zone post-plasma pour les deux cas.

La production de gaz de synthèse devient plus importante pour $\alpha = 0.0625$ à partir d'environ 2 mm après la sortie de la tuyère, tandis que les températures sont similaires

[2] Les valeurs par défaut des différents paramètres du modèle sont celles du tableau 4.6

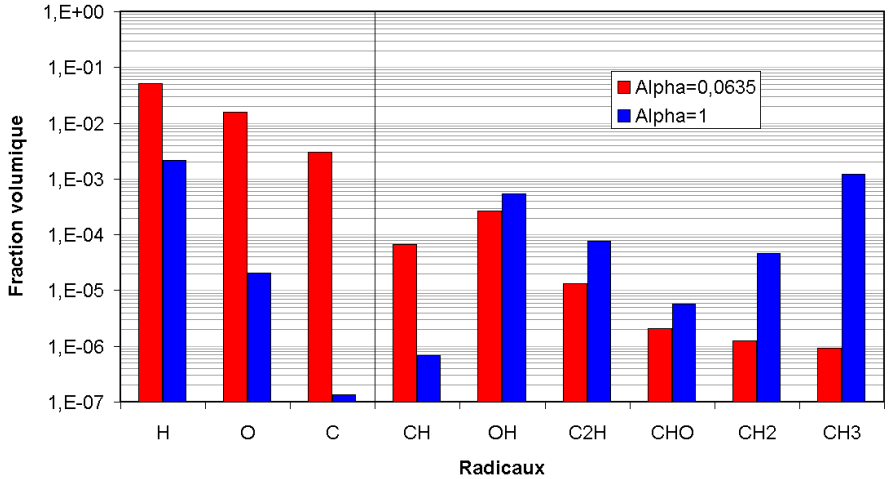


FIG. 4.13: *Fraction volumique (ou molaire) des principaux radicaux présents dans la zone de mélange (sortie de tuyère) pour deux valeurs de alpha : 1 et 0.0625. Échelle logarithmique en ordonnées*

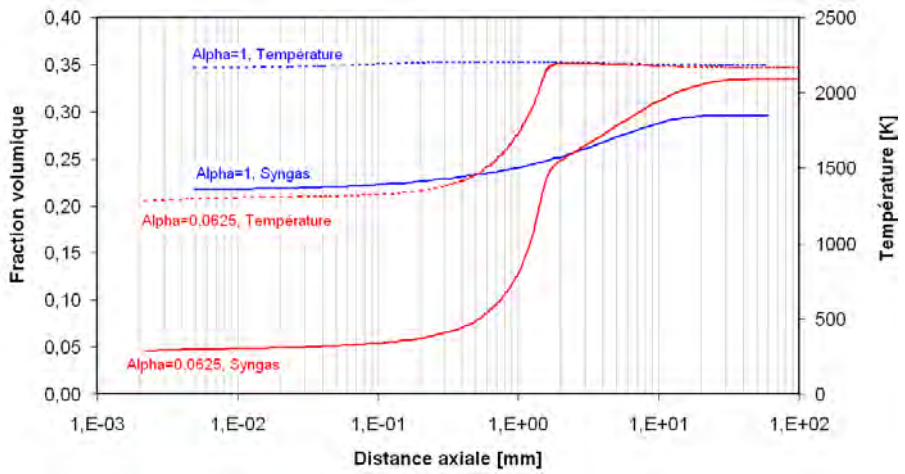


FIG. 4.14: *Évolution de la température et de la fraction volumique de gaz de synthèse (syngas) suivant l'axe du réacteur post-plasma, pour deux valeurs de alpha : 1 et 0.0625. Échelle logarithmique en ordonnées*

pour les deux cas à partir de cette distance. La réaction de reformage est donc plus performante lorsqu'elle est réalisée à l'aide d'un arc plasma (création locale d'une forte concentration de radicaux atomiques).

Au cours d'un second test, nous avons supprimé tour à tour les radicaux monoatomiques (C, H et O) de la zone de mélange dans le cas d'une configuration arc plasma. Nous pouvons observer figure 4.15 que les radicaux contribuent nettement à l'avancement de la réaction de reformage : un retard d'environ 4 ms (soit environ 20 mm compte tenu des débits) est créé par l'absence du radical H, par exemple.

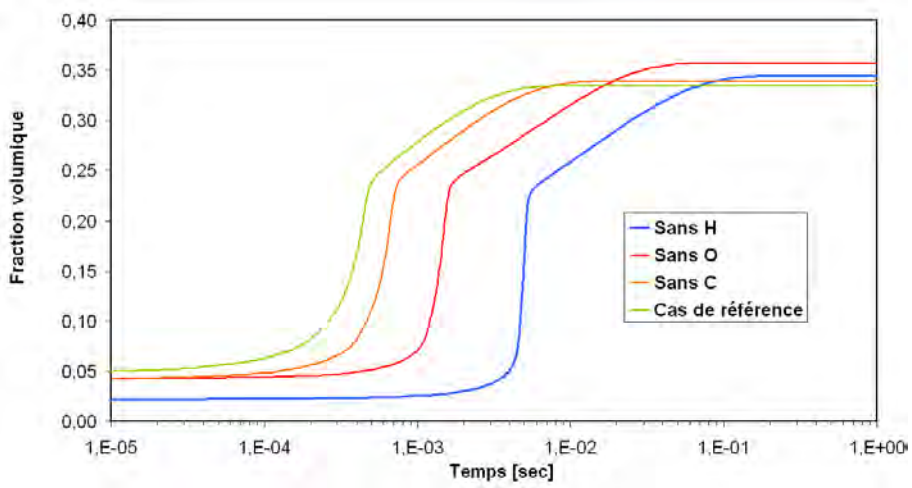


FIG. 4.15: *Évolution de la fraction volumique de gaz de synthèse en fonction du temps dans le réacteur post-plasma dans le cas α = 0.0625 : cas de référence, absence de C, O puis H. Échelle logarithmique en ordonnées*

Nous nous sommes enfin intéressés à l'importance de la thermique dans la production du gaz de synthèse, en faisant varier la température de mélange entre 238 et 938 K (voir profils de température et de production de gaz de synthèse figures 4.16 et 4.17, respectivement) . Nous observons qu'une température de mélange importante favorise la cinétique de la réaction : une longueur de réacteur de 1.5 m est nécessaire pour atteindre 35 % de syngas pour Tm = 538 K, contre quelques centimètres pour Tm = 938 K. Nous remarquons aussi que la production « finale » de gaz de synthèse (extrémité gauche du graphique 4.17) est inversement proportionnelle à la valeur de la température de mélange. Comme démontré dans [92] à l'aide de calculs thermodynamiques, la température permettant de maximiser la production de gaz de synthèse se situe aux alentours de 1200 K, valeur inférieure aux températures observées figure 4.16. Pour des valeurs supérieures, des phénomènes de dissociation viennent consommer les molécules H_2 et CO.

En conclusion, bien que la température ait un impact sur la cinétique de la réaction, on ne peut limiter le rôle de l'arc plasma à la seule élévation de la température (rôle purement thermique). À l'aide de gradients de température élevés (entre l'arc et sa périphérie) puis d'un mélange des deux zones, le système arc plasma permet l'existence d'espèces réactives (radicaux atomiques C, H et O) à des niveaux de température relativement faibles (inférieurs à 1000 K). Réunis, ces deux aspects aboutissent à une maximisation et une accélération de la production de gaz de synthèse.

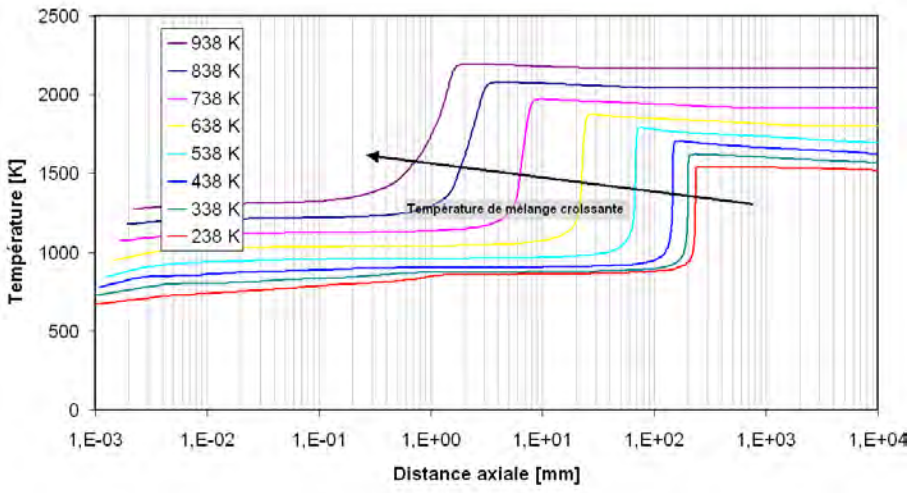


FIG. 4.16: *Évolution de la température suivant l'axe du réacteur post-plasma, pour différentes valeurs de la température de mélange dans le cas alpha = 0.0625. Échelle logarithmique en ordonnées*

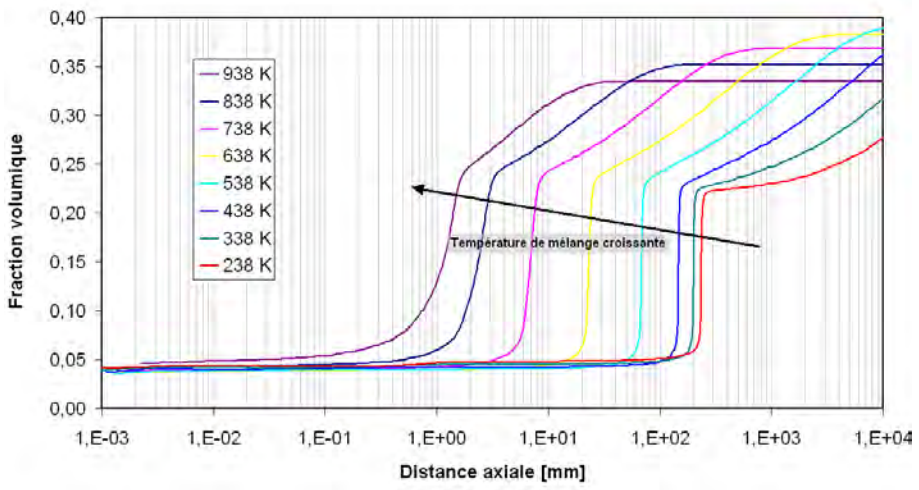


FIG. 4.17: *Évolution de la fraction volumique de gaz de synthèse suivant l'axe du réacteur post-plasma, pour différentes valeurs de la température de mélange dans le cas α = 0.0625. Échelle logarithmique en ordonnées*

4.3.4 Étude de sensibilité du modèle 1D dans le cas de l'essence

Afin d'étudier le comportement du modèle, différents tests de sensibilité ont été effectués. Le premier a concerné le paramètre α, paramètre indépendant du système. Les tests suivants se sont ensuite intéressés à l'influence de la composition initiale (à travers les rapports H_2O/C et O/C), celle de la puissance électrique, et enfin l'importance du schéma cinétique. La cinétique globale de la réaction de reformage sera aussi abordée. Les valeurs par défaut des différents paramètres du modèle sont celles du tableau 4.6.

Influence du rayon de l'arc

Le modèle 1D repose sur la séparation du flux de réactifs entrant dans le système du fait de la présence de l'arc : les réactifs vont soit traverser la zone d'arc, et alors être soumis à de très hautes températures (création de radicaux) ; soit rester dans une gaine froide où leur réchauffement sera réduit voir nul du fait de la faible diffusion radiale de la température. La fraction de fluide allant se diriger vers telle ou telle zone est donc directement fonction du rayon de l'arc : plus celui-ci sera important et plus le débit de gaz dans la zone chaude augmentera ; et inversement.

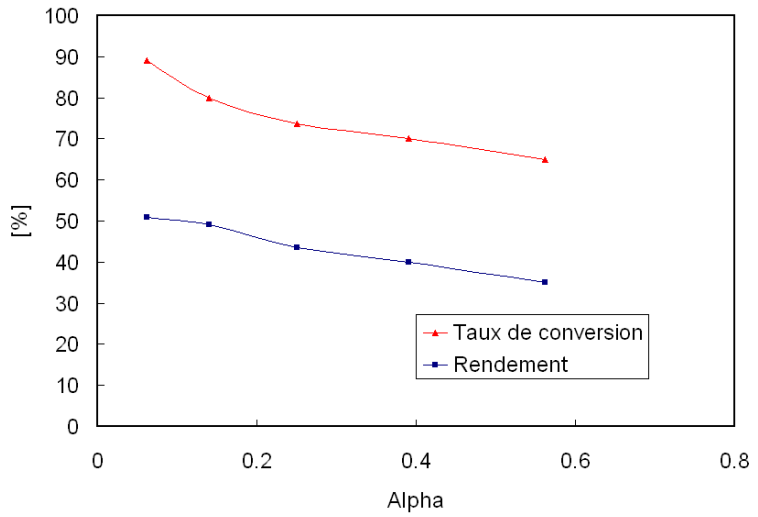


FIG. 4.18: *Influence du rapport α sur le taux de conversion et le rendement du système pour le cas de l'isooctane*

La valeur du rayon d'arc, et donc le rapport α, est un paramètre ajustable du modèle. Avec les moyens d'investigation actuels, il nous est impossible de déterminer cette valeur expérimentalement. Pour cette raison, il est nécessaire d'effectuer une étude de sensibilité de ce paramètre. Pour cela, différents rayons d'arc ont été testés (de 1 à 3 mm, soit α compris entre 0.0625 et 0.56) à travers leur influence sur le taux de conversion et le rendement énergétique du système (voir figure 4.18). Dans nos conditions, les performances du système sont des fonctions décroissantes du rapport α : plus le rayon (donc le volume chauffé) est important, plus la température diminue et plus l'efficacité de la réaction diminue. Un rayon de 0.5 mm donne lieu à des températures très importantes : le modèle donne alors des résultats incohérents. À

l'inverse, si le rayon est trop important (supérieur à 3 mm), nous n'obtenons pas de solutions (l'algorithme ne converge pas).

Un rayon d'arc de 1 mm (valeur en concordance avec les observations qualitatives obtenues lors des tests expérimentaux, et permettant de maximiser les performances) est fixé dans la suite de l'étude, qui correspond à un rapport α de 6.25 % (fraction du débit massique traversant la zone d'arc électrique).

Influence de la concentration initiale (rapports O/C et H_2O/C)

Deux rapports permettent de caractériser la composition initiale des réactifs : les rapports O/C et H_2O/C. Le ratio O/C définit le ratio entre le nombre d'atomes d'oxygène provenant de l'air injecté dans le système et le nombre d'atomes de carbone provenant de la molécule d'hydrocarbure. Le ratio H_2O/C s'intéresse au ratio entre le nombre de molécules d'eau injectées et le nombre d'atomes de carbone provenant de la molécule d'hydrocarbure. Ainsi, le doublet {O/C = 1 ; H_2O/C = 0} définit la réaction d'oxydation partielle pure, et {O/C = 0 ; H_2O/C = 1} la réaction de vaporeformage pur. L'oxydation partielle apporte de l'énergie car elle est exothermique mais l'air injecté est susceptible de produire des quantités importantes de NOx. Á l'inverse, la réaction de vaporeformage est endothermique mais permet de produire plus de molécules d'hydrogène par molécule de carbone injectée.

Les figures 4.19, 4.20, 4.21 et 4.22 présentent l'étude de l'influence des rapports H_2O/C et O/C sur la production de gaz et les performances du système. Au fur et à mesure que l'on injecte de la vapeur d'eau, la température du système diminue. Toutefois, le taux de conversion et le rendement énergétique augmentent jusqu'à un maximum (84 %, 50 %, respectivement) situé à H_2O/C = 0.8 (voir figure 4.19), ce qui correspond au maximum de la production d'hydrogène (19 % - voir figure 4.20).

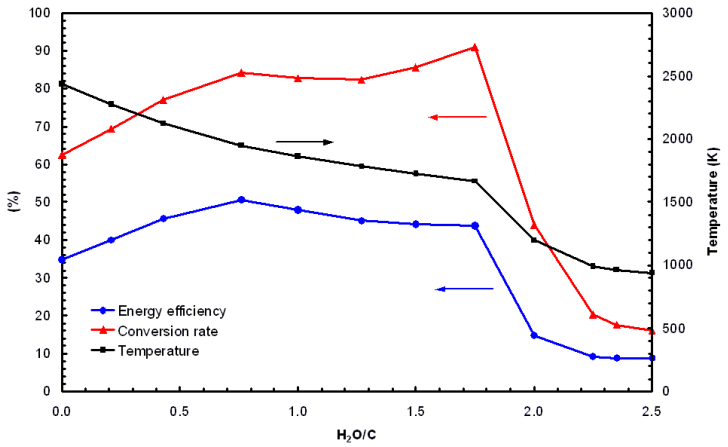


FIG. 4.19: *Influence du rapport H_2O/C sur les performances et la température du système. Reformage de l'isooctane*

Les performances du système diminuent lentement jusqu'à H_2O/C = 1.70 (réduction du H_2 et CO). La formation de CO_2 et CH_4 compense cette tendance, ce qui implique une nouvelle augmentation du taux de conversion entre H_2O/C = 1.5 et H_2O/C = 1.7. Pour des rapports H_2O/C supérieurs à 1.70, les performances du reformeur

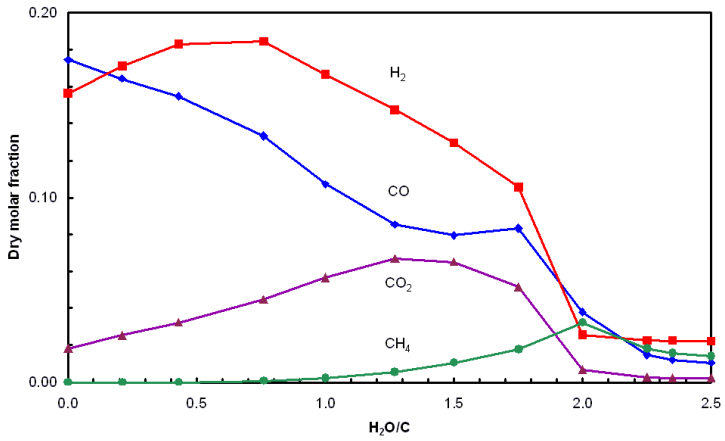


FIG. 4.20: *Influence du rapport H_2O/C sur la production d'espèces (fractions sèches). Reformage de l'isooctane*

chutent. Les calculs indiquent que l'ajout de vapeur d'eau ralentit la cinétique de la réaction (voir ci-après). Pour des ratios H_2O/C supérieurs à 1.70, le temps de séjour est supérieur au temps nécessaire pour que la réaction ait lieu et le mélange ne réagit pas à l'intérieur du réacteur. Les figures 4.21 et 4.22 montrent l'influence du rapport O/C. Ce dernier favorise l'augmentation de température, la conversion de l'hydrocarbure et la diminution de la production d'hydrogène. Le rendement énergétique optimal est atteint à O/C = 0.8 et correspond à la production maximale de CO.

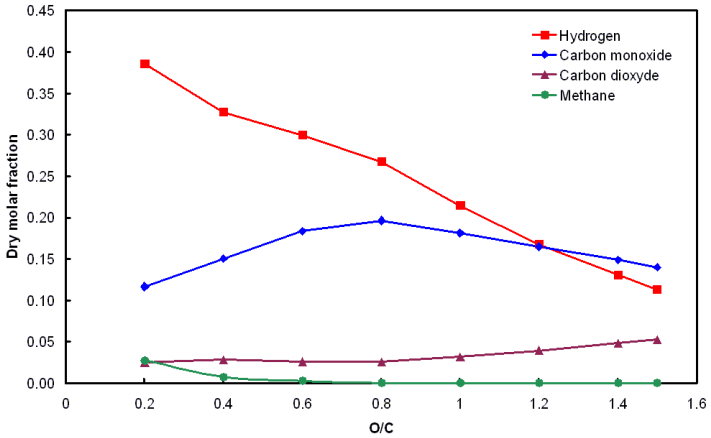


FIG. 4.21: *Influence du rapport O/C sur la production d'espèces (fractions sèches). Reformage de l'isooctane*

Influence de la puissance électrique

Le terme « %PCI » traduit la proportion d'énergie électrique injectée par le plasma par rapport à l'énergie thermique du carburant injecté. Nous avons choisi cette expression car elle permet de relativiser la puissance du plasma et ainsi donner une

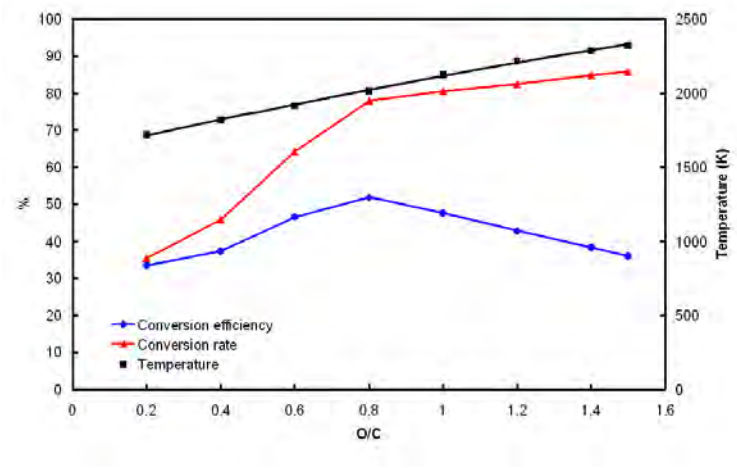


FIG. 4.22: *Influence du rapport O/C sur les performances du système et la température. Reformage de l'isooctane*

meilleure idée de l'importance du paramètre. Dans le cadre de notre application, il est particulièrement important de connaître l'importance de ce paramètre sur les performances du reformeur : en effet, l'énergie électrique disponible sur une application embarquée est plus rare et coûte plus cher que l'énergie thermique du carburant. Le facteur %PCI a été testé pour des valeurs allant de 10 à 25. La figure 4.23 présente l'influence du %PCI sur le taux de conversion, le rendement énergétique et la température.

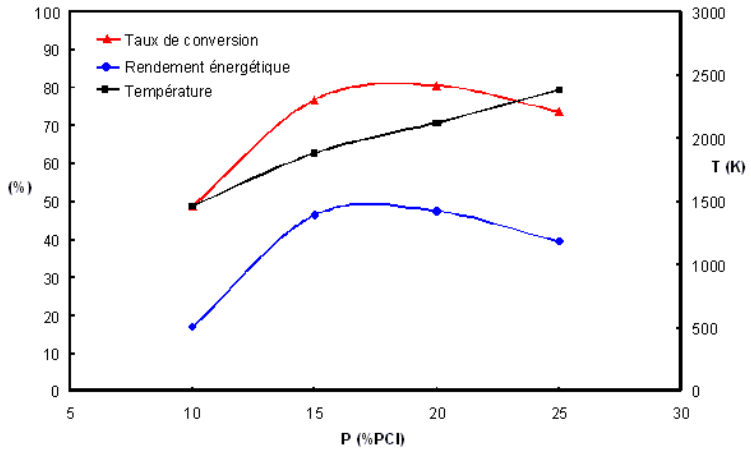


FIG. 4.23: *Influence de la puissance électrique injectée, exprimée en terme de %PCI, sur les performances du système. Reformage de l'isooctane*

Au fur et à mesure que le facteur %PCI augmente, l'énergie totale injectée dans le système augmente (on travaille à débit carburant fixe). Cela a pour conséquence une élévation de la température, mais pas nécessairement de meilleures performances : des températures élevées vont dissocier les molécules du reformat et donc provoquer une diminution des débits de gaz de synthèse.

Influence du schéma cinétique

Afin de pouvoir comparer l'influence d'un grand nombre de mécanismes cinétiques, nous avons choisi d'étudier l'oxydation partielle du méthane assisté par plasma ; molécule pour laquelle une grande variété de schémas sont disponibles. Cinq schémas ont été retenus et listés dans le tableau 4.8, où NS et NR désignent, respectivement, le nombre d'espèces et de réactions considérées dans chaque mécanisme.

TAB. 4.8: *Liste des mécanismes cinétiques pris en compte pour l'étude de leur influence dans le modèle 1D*

Nom du schéma	NS	NR	Observations
Smooke [128]	17	46	Utilisé pour notre modèle 2D axisymétrique
Pedersen & Brown [102]	31	86	Contient des espèces ionisées
Leeds [97]	37	175	Schéma de référence validé par Benilov & Naidis pour le cas du reformage du méthane assisté par arc électrique [91]
Whitehead [101]	37	142	Développé pour l'étude du reformage assisté par plasma à partir du schéma de Leeds
Ensic [98]	353	1481	Utilisé pour le modèle 1D dans le cas du reformage de l'isooctane

La comparaison entre les différents mécanismes cinétiques a eu lieu à travers l'évolution des fractions molaires de H_2 et de CO (figure 4.24) et de la température (figure 4.25) dans la zone post-plasma (écoulement piston). Le débit de méthane choisi est de 0.17 g/s, soit une puissance thermique de 8419 W. Une puissance électrique de 1400 W est injectée, soit un facteur %PCI égal à 16 %. Le rayon de l'arc est de 1 mm.

Nous pouvons observer une influence notable du schéma cinétique. Les taux finaux de H_2 s'échelonnent entre 26 % (schéma de Whitehead) et 37 % (schéma de Brown) (9 à 19 % pour le CO). La hiérarchie des schémas cinétiques est respectée pour les deux cas : les valeurs les plus faibles sont observées avec le schéma de Whitehead, puis ceux de Leeds, Ensic, Smooke et, enfin, Brown. Concernant la cinétique globale, le schéma Ensic s'avère être le plus rapide, suivi par celui de Smooke. Il est intéressant de remarquer que les schémas de Brown et de Smooke présentent une pente assez importante au moment de l'oxydation. Notons que ces schémas sont les plus légers (nombres d'espèces NS et de réactions NR prises en compte les plus faibles, voir tableau 4.8) des 5 schémas utilisés dans cette étude comparative... Enfin, les taux de production pour les schémas de Brown et Smooke diminuent au fur et à mesure que le temps augmente (dérivées secondes négatives), alors que l'inverse est observé pour les autres schémas.

Concernant l'évolution de la température, les deux schémas (Brown et Smooke) se distinguent encore par des températures relativement élevées par rapport aux autres courbes. Le schéma cinétique présentant les températures les plus basses est aussi celui pour lequel la production de gaz de synthèse est la plus faible (celui de Whitehead). Le comportement de la température pour le cas du schéma de Whitehead est assez similaire à celui issu du schéma de Leeds, schéma dont il a été extrait.

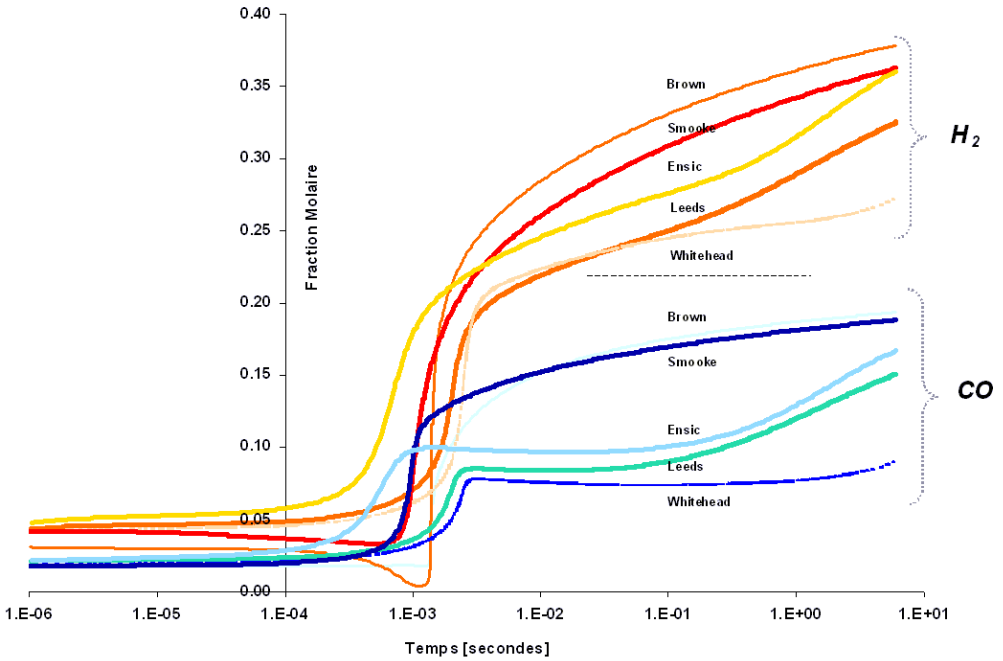


FIG. 4.24: *Évolution temporelle de la production de CO et H_2 dans la zone post-plasma. Modèle 1 D. Influence du schéma cinétique dans le cas de l'oxydation partielle du méthane*

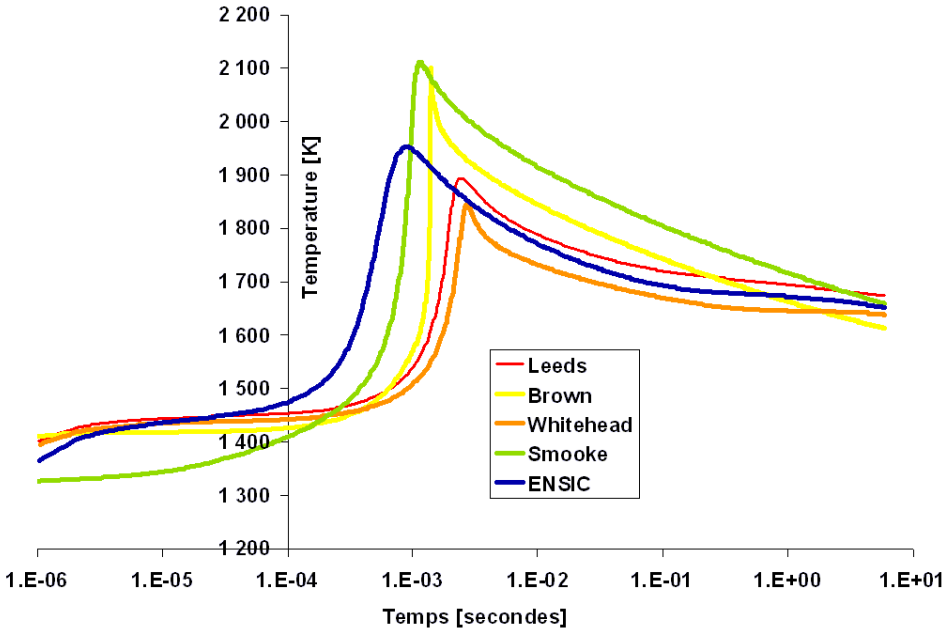


FIG. 4.25: *Évolution temporelle de la température dans la zone post-plasma. Modèle 1 D. Influence du schéma cinétique dans le cas de l'oxydation partielle du méthane*

Nous pouvons alors distinguer deux groupes de schémas cinétiques, en fonction de leur influence sur le comportement de la production du gaz de synthèse et de la température dans la zone post–plasma dans le modèle 1D pour le cas de l'oxydation partielle du méthane :

Groupe A : mécanismes de Brown et de Smooke. Ces mécanismes prennent en compte 17 espèces et entre 46 et 86 réactions. Ce sont des schémas réduits. La production de gaz de synthèse et la température sont plus importantes avec ces schémas,

Groupe B : mécanismes ENSIC, Whitehead et Leeds. Ces mécanismes prennent en compte un nombre beaucoup plus important de réactions (de 142 à 1481). Ils présentent des taux de production plus faibles.

Il n'est pas aisé de conclure sur ce genre de résultat. En effet, chaque mécanisme à été élaboré pour des conditions précises de température, pression et condition initiales ; somme toute assez éloignées des conditions de reformage assisté par plasma (où nous avons des températures élevées - supérieures à 1000 K, un mélange très riche et éventuellement la présence d'eau). Considérant les travaux effectués par Benilov & Naidis [91], nous aurions tendance à préférer les schémas de l'ENSIC et Leeds (pour l'étude du reformage de l'isooctane et du méthane, respectivement). De plus, ces mécanismes ne sont pas des schémas réduits, et sont donc plus à même de décrire correctement la réaction de reformage. Toutefois, le couplage à des modèles hydrodynamiques, comme cela va être présenté dans la partie suivante, impose une restriction de la taille du schéma, et donc l'utilisation de schémas du groupe A.

Enfin, la sensibilité du modèle 1D au schéma cinétique est relativement importante. Aussi, le choix de ce dernier apparaît être, au même titre que le paramètre α, un paramètre ajustable du modèle. Ce choix ne peut être réalisé qu'à l'aide d'une démarche semi-empirique, en effectuant une comparaison avec des résultats expérimentaux. La comparaison de l'influence de différents schémas cinétiques peut être limitée s'il existe peu de schémas prenant en compte certaines espèces, comme c'est le cas pour l'étude de l'isooctane.

Influence de la puissance et de l'eau sur la cinétique globale

L'évolution de la composition le long de l'axe nous renseigne sur la rapidité de la réaction. Cette zone correspond à la zone post–plasma, c'est-à-dire que l'abscisse x = 0 correspond à la sortie de la zone plasma. Ainsi, plus la production d'H_2 est observée à de faibles valeurs de x, plus la réaction peut être considérée comme étant rapide (le débit massique total est constant), et par conséquent plus le système sera compact (nous n'avons alors pas besoin d'utiliser un réacteur très « long »). Dans ces calculs, le diamètre de la zone post–plasma est pris égal à 40 mm. La figure 4.26 illustre l'influence de la puissance électrique sur la rapidité de la réaction, en se basant sur la production de gaz de synthèse.

L'échelle logarithmique vient mettre en évidence la rapidité relative de la réaction : plus la puissance électrique est importante (variant entre 5 et 20 %PCI), plus la production de gaz de synthèse est déclenchée au plus proche de la zone plasma. Bien que la température augmente de façon linéaire avec la puissance électrique (voir figure 4.23), nous pouvons nous rendre compte que ce n'est pas le cas pour la production de gaz de synthèse. En effet, lorsque la température est trop importante (%PCI

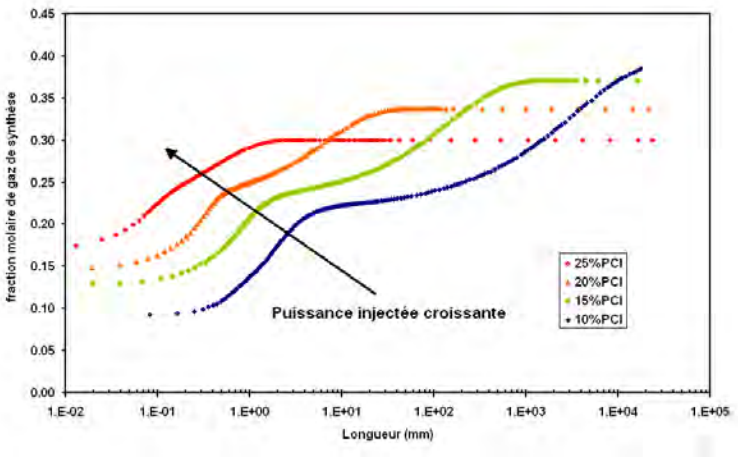


FIG. 4.26: *Influence du %PCI sur la production de gaz de synthèse, le long de l'axe. O/C = 1, H_2O/C = 0.43*

élevé), l'évolution de la production de gaz de synthèse s'interrompt (palier), d'autant plus tôt que le %PCI est important. Comme discuté plus haut et dans [92], le recours au calcul thermodynamique permet de se rendre compte que la température idéale de reformage (maximisation du gaz de synthèse) se situe aux alentours de 1200 K. Au delà de cette valeur, les molécules H_2 et CO sont dissociées. Pour des températures supérieurs à 1200 K, ce qui est notre cas dans l'intervalle de puissance considérée, la production de gaz de synthèse est donc inversement proportionnelle à la température du milieu. Idéalement, si l'on possédait un réacteur de taille importante, le fait d'utiliser une faible puissance électrique du plasma nous permettrait d'atteindre une production importante de gaz de synthèse, proche des valeurs obtenues par le calcul thermodynamique (40 % pour une longueur de réacteur d'environ 10 m et une puissance électrique correspondant à 10 % de la puissance chimique injectée).

Cet exemple illustre la cohérence de la démarche de modélisation : les calculs thermodynamiques modélisent un réacteur où les espèces sont en contact pendant un temps infini (cas idéal de réacteur de taille infini), tandis que le modèle 1D développé permet de prendre en compte un paramètre supplémentaire plus proche des conditions de laboratoire : la longueur du réacteur.

La vapeur d'eau est présente en quantité non–négligeable dans les gaz de sortie, comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.27, qui représente l'évolution de la vapeur d'eau dans le réacteur post-plasma, pour différentes puissances électriques. La proportion d'eau dans les produits diminue lorsque le %PCI augmente, c'est-à-dire lorsque la production de gaz de synthèse augmente. Une partie de l'H_2 produit dans le réacteur post–plasma vient donc de l'eau. La réaction de vaporeformage possède une cinétique relativement lente, même si elle mène, *in fine*, à une production plus importante d'H_2. Ces deux aspects sont observés sur la figure 4.28.

L'un des intérêts du modèle 1D réside donc dans l'évaluation des temps (ou des longueurs de réacteur) nécessaires à la réalisation de la réaction de reformage, et dans l'étude de l'influence des paramètres d'entrée sur ce temps. Le modèle prend en compte un critère de laboratoire (choix de la taille du réacteur), ce qui est important pour l'utilisation de ce dernier en tant qu'outil de design.

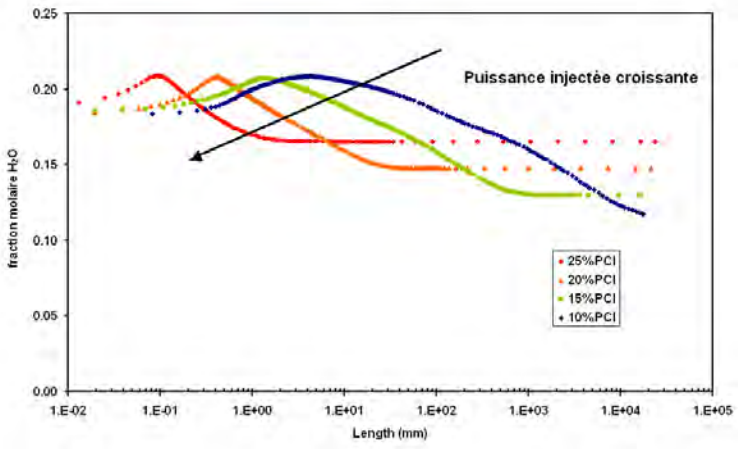


FIG. 4.27: *Influence du %PCI sur la production de vapeur d'eau le long de l'axe. O/C = 1, $H_2O/C = 0.43$*

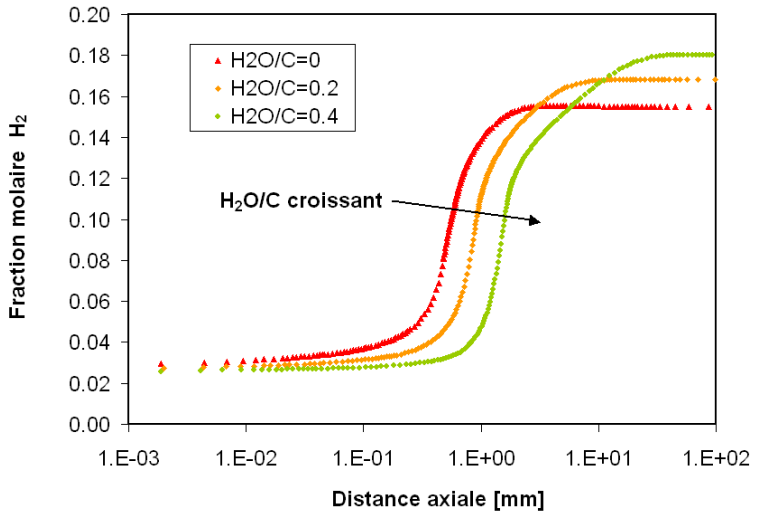


FIG. 4.28: *Influence rapport H_2O/C sur la production d'hydrogène, le long de l'axe. O/C = 1, %PCI = 20 %*

4.4 Simulation des réactions de reformage : Modèle 2D axisymétrique

Ce dernier modèle s'inscrit dans la continuité des modèles précédents, en étudiant l'interaction entre les phénomènes hydrodynamiques et ceux de cinétique chimique. En effet, de par la présence de forts gradients de température, et donc de viscosité et de vitesse, nous ne pouvons pas considérer *a priori* le mélange comme étant parfait et uniforme, comme c'est le cas dans des modèles de réacteur type PSR (Perfectly Stirred Reactor - Réacteur parfaitement mélangé) ou encore PFR (Plug Flow Reactor - Ecoulement piston). Ce modèle 3D permet donc une connaissance précise du phénomène d'interaction entre l'arc plasma, l'écoulement fluide et les réactions menant à la production de gaz de synthèse.

Le logiciel Fluent, utilisé pour la résolution numérique des équations du modèle, limite la taille du schéma cinétique (50 espèces, avec le modèle EDC). Il n'existe pas à notre connaissance de schémas aussi réduits d'oxydation de l'isooctane. Pour cette raison, nous avons du restreindre notre étude au cas du **méthane**, pour lequel des schémas suffisamment réduits existent. Nous pouvons tout de même penser que la plupart des résultats obtenus sont valables dans le cas d'hydrocarbures plus lourds.

4.4.1 Présentation générale du modèle

Hypothèses

Les hypothèses concernant l'écoulement sont similaires à celles présentées au début du chapitre (voir 4.1). L'écoulement est donc continu (nombre de Knudsen inférieur à 0.001), permanent et incompressible (nombre de Mach inférieur à 0.3). Là encore, les termes d'échange de chaleur par rayonnement sont négligés. Les phénomènes de turbulence ont été pris en compte grâce au modèle de fermeture RNG κ-ϵ (décrit plus haut).

Nous considérons le mélange réalisé à l'entrée du domaine 2D axisymétrique (hypothèse validée par l'étude décrite en 4.1). Afin de faciliter l'interprétation des résultats, la vitesse en entrée ne comporte qu'une seule composante axiale. Des tests sur l'importance de la composante tangentielle ont montré à posteriori la faible influence de cette dernière sur l'écoulement et la réaction.

Équations

En plus des équations « classiques » de la mécanique des fluides, des termes ont été ajoutés afin de prendre en compte les phénomènes de cinétique chimique (oxydation d'un hydrocarbure).

La plupart des réactions d'oxydation sont contrôlées par les phénomènes de mélange turbulent. La turbulence permet en effet de mélanger et d'amener par convection le carburant et le comburant dans les zones réactionnelles où ils s'oxydent rapidement. Le modèle **Eddy-dissipation** [129] est un modèle basé sur l'interaction entre la turbulence et la cinétique chimique. Le taux de réaction chimique est gouverné par l'échelle de temps de mélange des grands tourbillons (κ/ϵ) : la combustion a lieu dès que la turbulence est présente (κ/ϵ>0) sans que la présence d'une source extérieure

(« étincelle ») ne soit requise. Dans ce modèle, toutes les réactions ont le même taux de turbulence, alors que les mécanismes cinétiques sont souvent basés sur la réalisation de différentes réactions, aux taux d'Arrhénius très différents. Le modèle ne peut donc pas prendre en compte des espèces comme les radicaux, dont les taux de réaction sont contrôlés par cinétique. Afin d'utiliser des mécanismes à plusieurs réactions dans des écoulements turbulents, nous avons donc choisi d'utiliser le modèle **Eddy Dissipation Concept** (ou EDC).

Le modèle EDC [130] considère que la réaction chimique a lieu dans des petites structures turbulentes, appelées les *échelles fines*. L'échelle de longueur de ces dernières s'écrit :

$$\xi^* = C_\xi \left(\frac{\nu\epsilon}{\kappa^2}\right)^{1/2} \tag{4.17}$$

avec C_ξ = 2.1377. Les espèces sont alors sensées réagir dans ces structures fines suivant les taux de réaction d'Arrhénius et dans l'intervalle de temps :

$$\tau^* = C_\tau \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2} \tag{4.18}$$

avec C_τ = 0.4082.

Bien que le modèle EDC soit lourd au niveau des temps de calcul, il permet de donner des résultats cohérents dans les cas où l'hypothèse de chimie infiniment rapide n'est pas respectée...

La zone d'écoulement est axisymétrique, comme démontré dans le paragraphe 4.1.2. Le plasma est modélisé par un cylindre de rayon et longueur donnés dans lequel la densité de chaleur dissipée est constante (environ 5 W/mm^3). Ces tests ont été réalisés avec le schéma de Smooke [128] de l'oxydation du méthane, comportant 17 espèces et 43 réactions (mécanisme détaillé dans l'Annexe B).

Les équation de continuité et de conservation de qunatité de mouvement sont les mêmes que celles énoncées plus hauts (paragraphe 4.1.1). Deux termes « source » sont ajoutés à l'équation de conservation de l'énergie totale : S_{Joule} et $S_{Reaction}$. S_{joule} est le terme lié à la présence de l'arc, respectant les conditions suivantes (R_{arc}, rayon de l'arc) :

$$S_{Joule} = \begin{cases} \frac{W_{elec}}{V_{arc}} & si \quad r \leq R_{arc} \\ 0 & si \quad r > R_{arc} \end{cases}$$

$S_{Reaction}$ représente le terme source lié au dégagement de chaleur de l'espèce j :

$$S_{Reaction} = -\sum_j \frac{h_j^0}{M_j} R_j$$

où h_j^0 est l'enthalpie de formation de l'espèce j et R_j le taux volumique de création de l'espèce j. Dans l'approximation des gaz parfaits, nous avons :

$$\begin{aligned} h &= \textstyle\sum_j Y_j h_j \\ h_j &= \textstyle\int_{T_{ref}}^{T} C_{P,j} dT \end{aligned}$$

Enfin, le terme R_j est ajouté en tant que terme source dans l'équation de transport des espèces.

Domaine de calcul du modèle 2D axisymétrique

Le domaine de calcul est schématisé sur la figure 4.29, où les dimensions du réacteur sont aussi reportées. Il se présente sous la forme d'un réacteur axisymétrique de 200 mm de longueur et 12.4 mm de rayon maximal. Le rayon de la zone plasma est de 4 mm pour une longueur de 70 mm. L'axe AI représente l'axe de symétrie du domaine, orienté horizontalement. Le domaine ABCD représente la zone d'arc, le domaine AEFD la tuyère et le domaine GHID la zone post-réacteur. L'entrée des réactifs a lieu dans une direction normale à l'axe AE. Le réacteur est discrétisé par un maillage non-structuré composé de 75647 éléments quadrilatères, afin de rendre compte des perturbations dans les directions axiale et radiale (hauteur de maille : 222 μm).

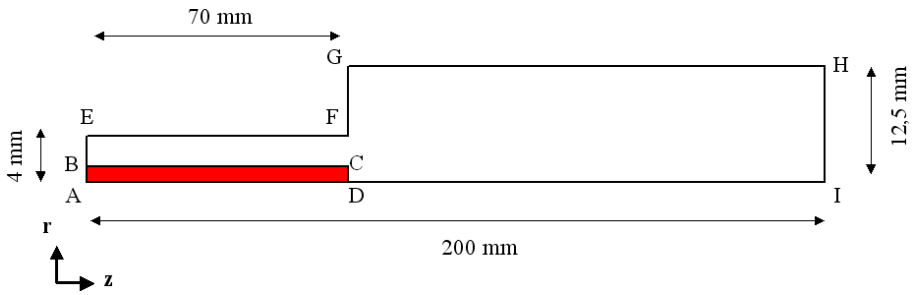


FIG. 4.29: *Domaine de calcul du modéle 2D axisymétrique*

Les conditions aux limites sont répertoriées dans le tableau 4.9. La condition d'entrée *mass flow inlet* permet de spécifier le débit massique entrant, tout en laissant varier la pression totale. De plus, cette condition offre une meilleure convergence (en opposition à pressure inlet, où la pression est fixée). Tant que le débit reste subsonique (ce qui est notre cas), la condition de sortie *pressure outlet* assure la continuité de la solution. Enfin, la condition limite sur le pourtour extérieur est le mur adiabatique et le non-glissement. L'arc plasma est pris en compte à travers l'ajout d'un terme source dans l'équation d'énergie (densité de puissance dans un espace fini), dont l'emplacement dans le maillage, le volume et la puissance sont contrôlés à l'aide d'une fonction UDF (*User Defined Function*) par l'utilisateur.

TAB. 4.9: *Conditions aux limites du modèle 2D axisymétrique*

Zones	$\mathbf{V}_r$	$\mathbf{V}_\theta$	$\mathbf{V}_z$	**T** (K)	κ	ϵ	$\mathbf{Y}_i$
AE	0	0	u	450	0	0	Y_i(r)
AI	0	$\frac{\partial V_\theta}{\partial r}=0$	$\frac{\partial V_z}{\partial r}=0$	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \kappa}{\partial r}=0$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial r}=0$	$\frac{\partial Y_i}{\partial r}=0$
EH	0	0	0	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	κ_w	ϵ_w	0
IH	$\frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 V_\theta}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}=0$	$\frac{\partial \kappa}{\partial z}=0$	$\frac{\partial \epsilon}{\partial z}=0$	$\frac{\partial Y_i}{\partial z}=0$

4.4.2 Calcul préliminaire : validation du modèle dans le cas de la combustion du méthane

Afin de valider notre modèle dans les conditions « standards », nous avons testé le cas de la combustion totale du méthane (conditions stœchiométriques de la combustion, richesse égale à 1, O/C = 4), pour un débit total de 0.89 g/s et une température d'entrée de 450 K. Pour ce faire, nous avons ajouté un terme source dans l'équation de l'énergie dans les 500 premières itérations du calcul, afin de provoquer l'inflammation du milieu (phénomène semblable à une étincelle). Nous avons ensuite retiré ce terme et laissé la solution converger. Le profil de température dans l'ensemble du domaine de calcul est présenté dans la figure 4.30, tandis que l'évolution des espèces est reportée sur la figure 4.31. L'évolution de la concentration de N_2 n'est pas représentée par souci de clarté. Le résultat est similaire à celui d'une flamme de diffusion : une grande majorité des réactifs est consommée au niveau du front de flamme (distance axiale d'environ 0.1 m), où sont concentrés l'ensemble des radicaux (non représentés sur la figure). De plus, l'évolution des concentrations des espèces majoritaires est en accord avec la littérature [131].

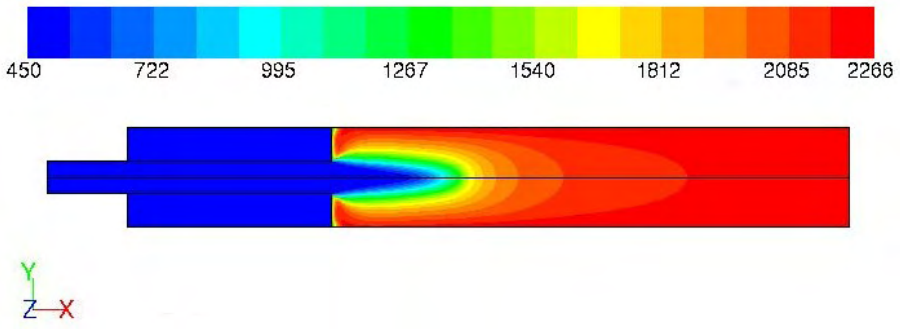


FIG. 4.30: *Profils de température pour le cas de la combustion du méthane*

4.4.3 Analyse du modèle 2D axisymétrique dans les conditions du reformage du méthane assisté par plasma

Présentation des résultats

L'intérêt du modèle par rapport aux modèles 0D et 1D précédemment décrits réside notamment dans l'accès à un grand nombre de données dans l'ensemble du domaine : vitesses radiale et axiale, viscosité, conductivité thermique, turbulence, répartition radiale, taux de production d'une espèce... De plus, la géométrie du réacteur est prise en compte. Les conditions de référence prises pour les calculs sont les suivantes : débit massique en entrée égal à 0.89 g/s ; O/C = 1 ; H_2O/C = 0 ; température d'entrée de 450 K ; puissance électrique injectée de 1400 Watts (16 % du PCI) et rayon d'arc égal à 1 mm.

La présence de l'arc est clairement identifiée dans la zone plasma par des températures importantes (voir figure 4.32). Sur l'axe du réacteur, la température peut atteindre des valeurs comprises entre 3700 et 4800 K, tandis qu'elle se stabilise pour des valeurs d'environ 2100 K dans la zone post-plasma. Des refroidissements importants

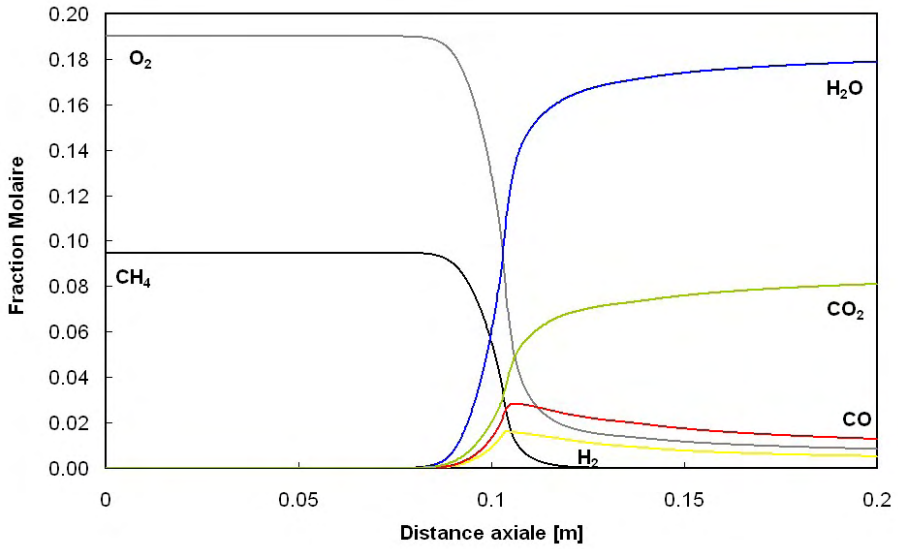


FIG. 4.31: *Fraction molaire le long de l'axe lors de la combustion (oxydation complète) du méthane*

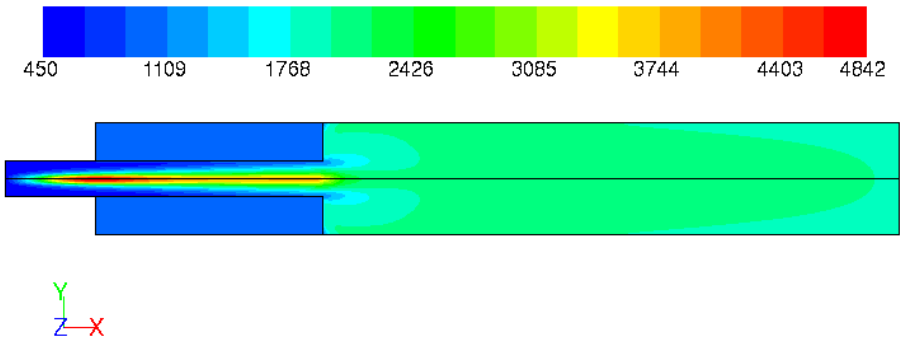


FIG. 4.32: *Valeurs de température à l'intérieur du domaine 2D dans les conditions d'oxydation partielle du méthane*

sont observés en sortie de tuyère. Cette distribution de température a pour conséquence de créer des forts gradients de viscosité (entre $2.3.10^{-5}$ et 11.10^{-5} kg/m.s) et de conductivité thermique (entre 0.04 et 0.5 W/m.K) dans le milieu, ainsi que des pics de concentration d'hydrogène, comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.33, où les valeurs maximales (en rouge) sont situées sur l'axe (températures maximales).

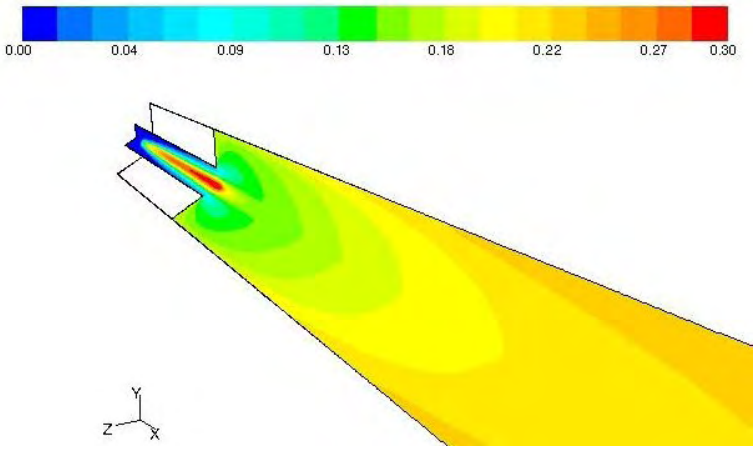


FIG. 4.33: *Fraction molaire locale d'hydrogène dans le domaine*

La sortie de tuyère est le siège de vitesses et de phénomènes de turbulence importants (voir figures 4.34 et 4.35). Un rapide calcul par rapport à la célérité du son dans l'air dans nos conditions de température et de pression permet d'estimer la valeur maximale du nombre de Mach à environ 0.2 (conformément à nos hypothèses). L'intensité de turbulence met en évidence une zone de perturbations, liées à la fois au gradient de température et au changement brusque de section.

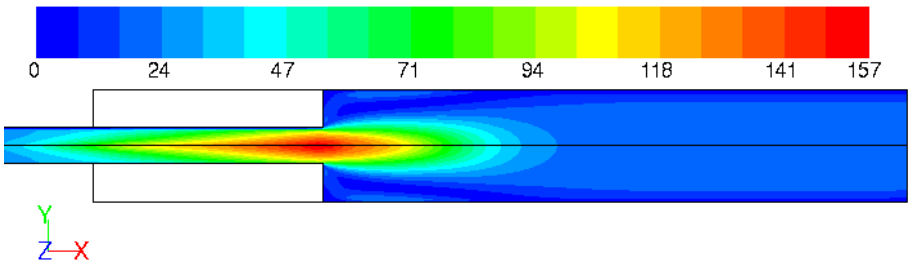


FIG. 4.34: *Valeur de la vitesse dans le domaine, en m/s*

Enfin, la vitesse radiale vient rendre compte des phénomènes de dispersion et de recirculation (figure 4.36). Pour une longueur inférieure à 70 mm (zone plasma), l'écoulement est axial : la composante radiale est quasi nulle. Dans la zone située en aval, le débit de gaz subit une expansion liée à l'augmentation de la section (composante positive). Nous pouvons aussi observer des valeurs négatives au centre et en proche-paroi, liées aux phénomènes de recirculation.

Les résultats du modèle 2D axisymétrique permettent de valider les hypothèses du modèle 1D hétérogène concernant le mélange en sortie de tuyère (mélange parfait instantané). En effet, nous pouvons observer dans cette région une intensité de turbulence importante (figure 4.35), ainsi qu'une dispersion radiale (figure 4.36).

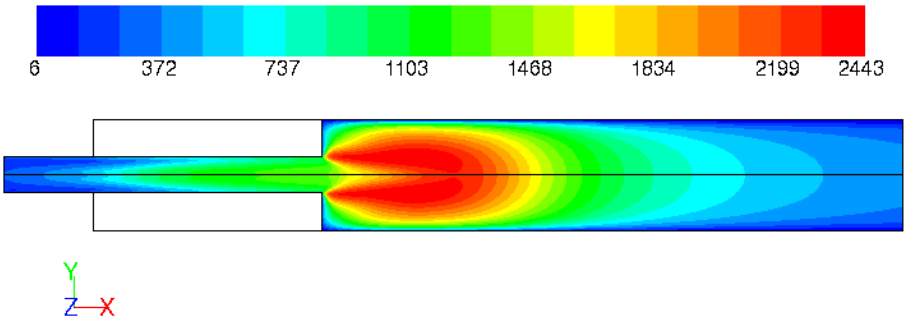


FIG. 4.35: *Intensité de la turbulence dans le domaine*

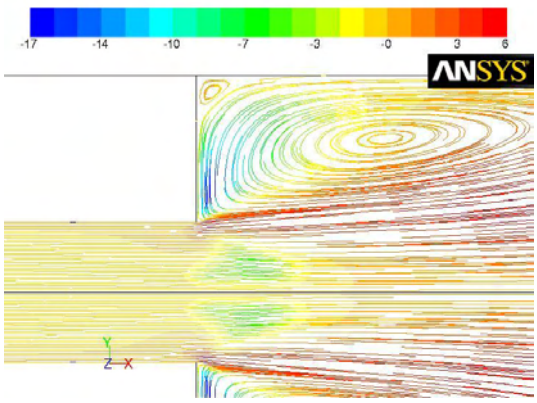


FIG. 4.36: *Composante radiale de la vitesse en sortie de tuyère*

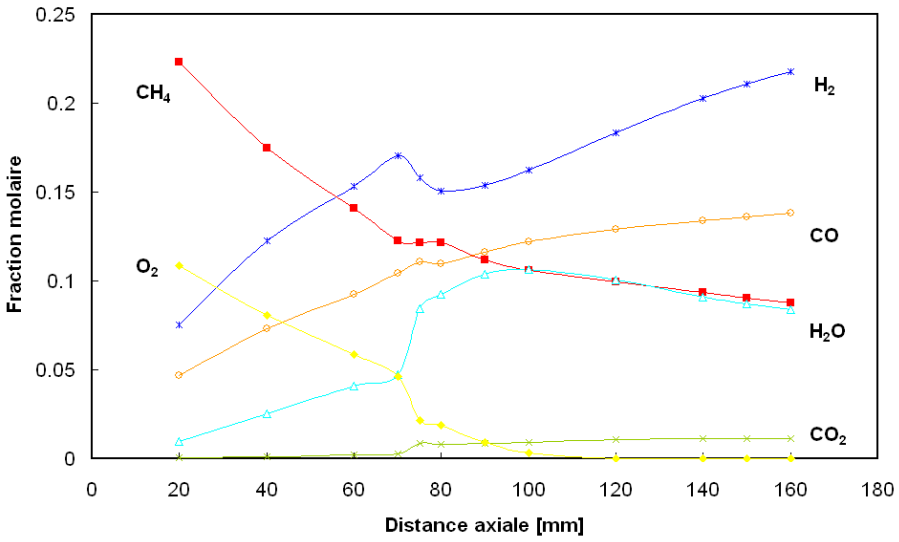


FIG. 4.37: *Évolution de la composition moyenne en fonction de la distance axiale*

Identification des étapes du mécanisme de reformage

La figure 4.37 présente l'évolution de la composition des espèces majoritaires le long de l'axe, en valeur moyenne. Par souci de clarté, la molécule d'azote n'est pas représentée (dans le cadre des hypothèses de l'étude, cette dernière ne subit pas de transformation). L'évolution des fractions molaires d'eau, d'hydrogène et d'oxygène présente un comportement singulier : dans la zone comprise entre l = 70 mm et l = 80 mm, c'est-à-dire en sortie de tuyère, la concentration molaire d'eau augmente brusquement, en accord avec une consommation d'hydrogène et d'oxygène. La réalisation de cette réaction est doublement néfaste : elle consomme une partie de l'hydrogène et donc diminue le rendement global, et sa consommation en oxygène empêche la conversion totale du méthane.

Afin d'identifier les différentes étapes de la réaction de reformage, nous disposons de deux données : le taux de production de chaque espèce ainsi que la constante de vitesse d'Arrhénius, qui nous renseignent sur l'intensité de chaque réaction sur l'ensemble du domaine. Les deux taux sont exprimés ici en kmol/m^3.s. La figure 4.38 présente l'évolution des taux de production des espèces majoritaires en valeur moyenne.

Nous pouvons observer que la majorité de l'activité chimique se situe dans la tuyère (distance axiale inférieure à 70 mm), avec encore une fois une singularité en sortie dans le cas de l'eau. L'évolution des constantes de vitesse des réactions est moins lisible du fait de la disparité et du grand nombre des résultats (46 réactions), et n'est donc pas représentée. La corrélation entre les deux données nous permet d'identifier avec précision les différentes étapes du mécanismes global d'oxydation partielle du méthane assisté par plasma.

L'amorçage de la réaction a lieu sur l'axe du réacteur, à une position située à environ 6 mm en aval du lieu d'injection des réactifs pour une température proche de 2000 K. Les réactions prédominantes sont les réactions numéro 3, 2, 1, 30 et 5 (les numéros des réactions font référence à leur position dans le schéma réactionnel, dé-

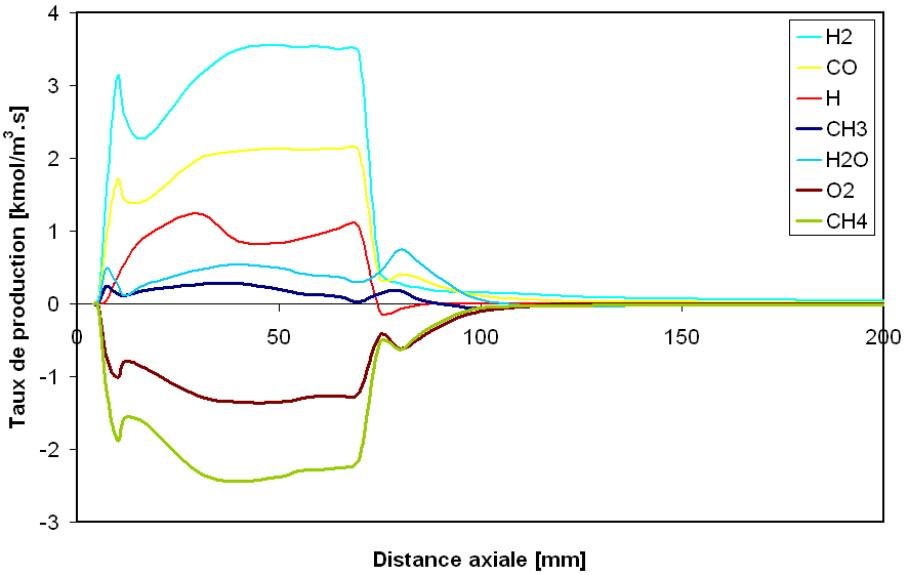


FIG. 4.38: *Évolution de la valeur moyenne du taux de production des espèces principales*

taillé en Annexe B). Nous assistons à un pic de production de H_2 (suivant la réaction 3), mais aussi de CO, CH_3 ainsi qu'une forte consommation de CH_4 et de O_2. Les températures sur l'axe deviennent rapidement trop importantes et la production des espèces a alors lieu en périphérie de l'axe, comme l'illustre la figure 4.39. Si l'on s'intéresse à la position des maxima de taux de production (en négatif pour le cas des réactifs CH_4 et O_2), nous voyons qu'à partir de l = 10 mm, la majorité de l'activité chimique (11 espèces sur 15) se concentre dans une zone dont le rayon est compris entre 1 et 2 mm, c'est-à-dire en périphérie immédiate de l'arc où les températures sont entre 1000 et 2700 K (voir figure 4.39).

Seule la dissociation de H_2 en H a alors lieu sur l'axe, tandis que les productions de HO_2 et H_2O_2 ont lieu à des températures moindres (rayon supérieur à 2 mm) et à des taux assez faibles (2 et 0.6 kmol/m^3.s, respectivement). Notons que les activités de production du radical méthoxy CH_3O et du formaldéhyde CH_2O présentent des variations semblables sur l'ensemble du domaine, bien que leurs ordres de grandeur diffèrent d'un facteur 10, au profit de CH_2O. Même si le radical méthyl CH_3 est intensément produit à l'aide des réactions précédemment décrites, ce dernier est quasiment instantanément oxydé en CH_2O, qui produit de l'hydrogène à travers la réaction numéro 7. À cet « écartement » de la zone d'activité chimique coïncide le maximum du pic de production, qui chute au profit de la production du radical H (réactions 39, 42 et 8), jusqu'à un point d'inflexion situé à l = 12 mm. Entre l = 12 et l = 40 mm, les réactions entrant en jeu sont les réactions numéro 8, 39, 42, 17, 28, 2, 36, 16, 11 (en ordre décroissant d'importance). Les taux de production moyens des espèces majoritaires se stabilisent ensuite dans une zone comprise entre l = 40 mm et l'extrémité de la zone plasma. La production d'eau repose sur un équilibre entre la réaction 5 et la réaction 29. La première produit de l'eau à partir de CH_4 et OH tandis que la seconde participe, avec l'aide du radical H, à sa consommation au profit de H_2 et OH. Lorsque le radical H devient moins présent, l'activité de la réaction 29 chute, ce qui favorise la réaction 5 et donc la production importante d'eau (coïncidant avec un pic

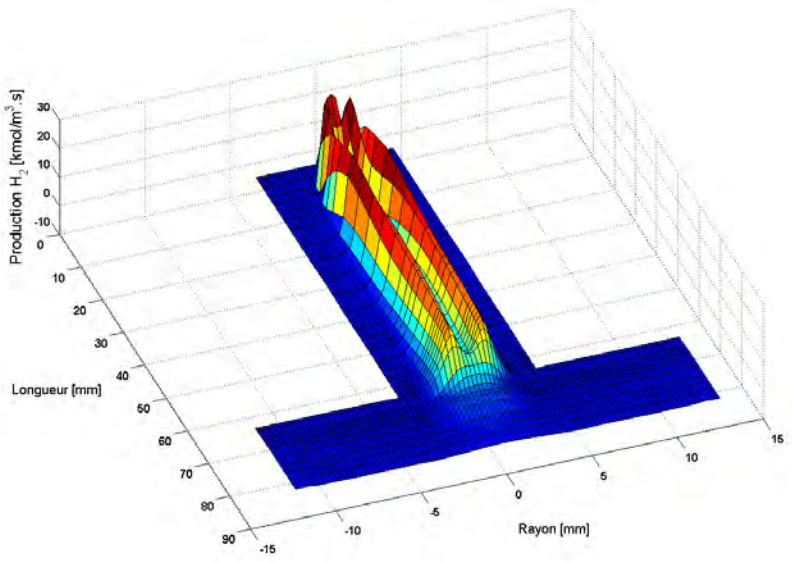


FIG. 4.39: *Taux de production d'H_2 dans la zone plasma*

de production de méthyl). Cette dernière est prédominante aux alentours de l'extrémité de la tuyère. À l = 70 mm, l'ensemble des constantes de vitesse d'Arrhénius chute brusquement vers 0. Enfin, au-delà de l = 100 mm, les taux de production atteignent des valeurs très faibles, à cause des effets de dilution et de l'absence d'activité due à la faible présence de l'élément oxydant O_2 (voir figure 4.37). La composition du milieu évolue grâce au caractère adiabatique du réacteur. L'oxydation partielle du méthane assisté par plasma peut donc être décomposée en 4 étapes majeures :

- **Entre l = 6 mm et l = 10 mm :** la réaction s'amorce sur l'axe à une température proche de 2000 K. On observe des pics de production de H_2, et de CO. Les réactions de production du radical méthyl CH_3 sont importantes, mais ce dernier s'oxyde rapidement en CH_2O et CH_3O, qui eux-même conduisent à la production de H_2 et de HCO (précurseur de CO),
- **Entre l = 10 mm et l = 70 mm :** on assiste à la décomposition de H_2 en H à partir de 3000K. L'activité chimique se décale en périphérie immédiate de l'arc, où les températures sont plus faibles (entre 1000 et 2700 K). La majorité de la production de gaz de synthèse a lieu dans cette zone. On note aussi une production de H_2O, CH_3 et H,
- **Entre l= 70 mm et l = 100 mm :** c'est la zone de mélange. Un refroidissement important a lieu sur l'axe : on passe de 3800 K à 2200 K en quelques mm. On observe une chute importante de la production de H_2, CO et H tandis que le taux de production de H_2O devient très significatif,
- **À partir de l = 100 mm :** tous les taux de production/consommation d'espèces tendent vers 0, pour atteindre des valeurs inférieurs à 0.2 mol/m^3.s (en valeur absolue) et une température de d'environ 2040 K.

Nous pouvons alors proposer un schéma mécanistique général de l'oxydation partielle du méthane assisté par plasma, représenté figure 4.40.

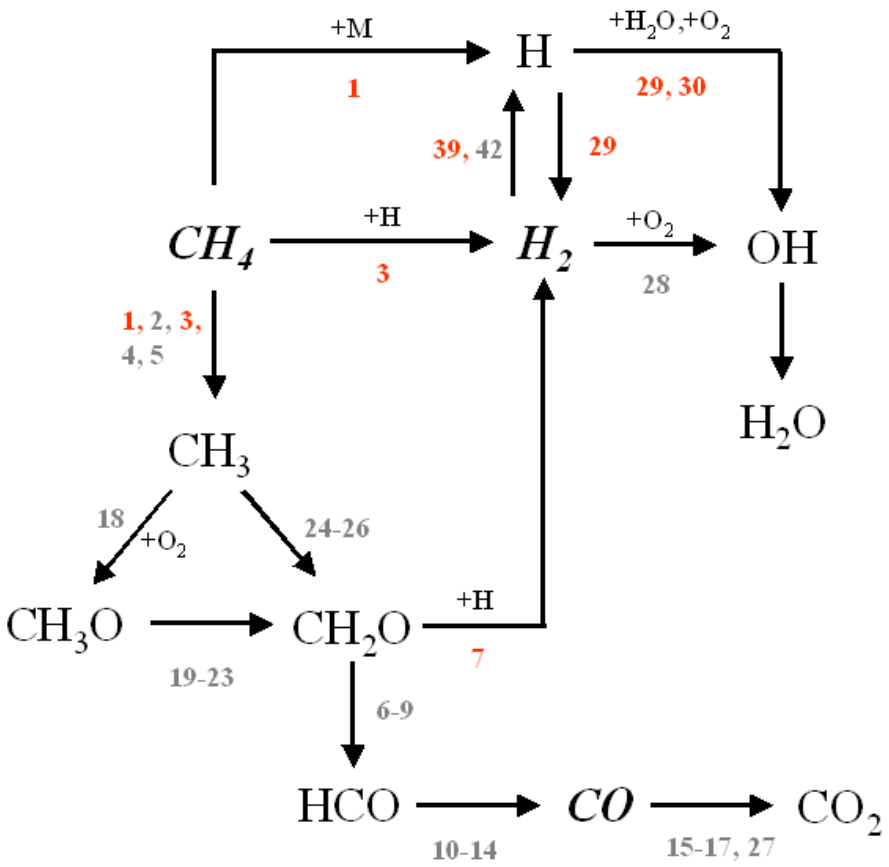


FIG. 4.40: *Schéma mécanistique général de l'oxydation partielle du méthane assisté par plasma*

Les numéros en rouge correspondent aux réactions chimiques les plus intenses (coefficient d'Arrhénius élevé). La production des radicaux CH_3 et H sont des étapes clés dans la réaction de reformage du méthane. Le premier évolue rapidement en CH_2O, intermédiaire permettant de produire efficacement une variété d'espèces (HCO, H_2...), tandis que le radical H est un partenaire important pour la fabrication de H_2 (réaction numéro 3, notamment). Les réactions limitantes pour la fabrication d'hydrogène sont les réactions 39 et 28. Le radical HCO est le principal précurseur du CO. La production importante de H_2O a lieu à cause de la présence du radical OH, lui-même lié à la réaction entre O_2 et H. Ce schéma est en accord avec les travaux de Fleys *et al* [132], qui ont décrits l'oxydation partielle catalytique du méthane. Nair *et al* [76] en propose une version plus complexe (reformage assisté par DBD), en mettant notamment en avant le rôle des C_2, espèces absentes de notre mécanisme réduit. De façon similaire à la dissociation par excitation électronique citée par [76] et [14], les réactions permettant l'amorçage de la réaction de reformage assisté par plasma sont ainsi :

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H \tag{4.19}$$

$$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2 \tag{4.20}$$

Si l'on compare enfin l'intensité de l'activité chimique (les maxima des taux de production) des phénomènes de combustion d'une part, et de reformage assisté par plasma d'autre part, nous remarquons que le second procédé est plus intense pour l'ensemble des espèces, sauf les radical O (voir espèces majoritaires sur la figure 4.41 et espèces minoritaires sur la figure 4.42). Cette comparaison vient donc souligner le rôle du plasma : il permet de créer des taux importants de radicaux. Parmi les espèces radicalaires dont l'activité est remarquable et caractéristique du reformage assisté par plasma, nous pouvons citer H, CH_3, OH et HCHO (CH_2O).

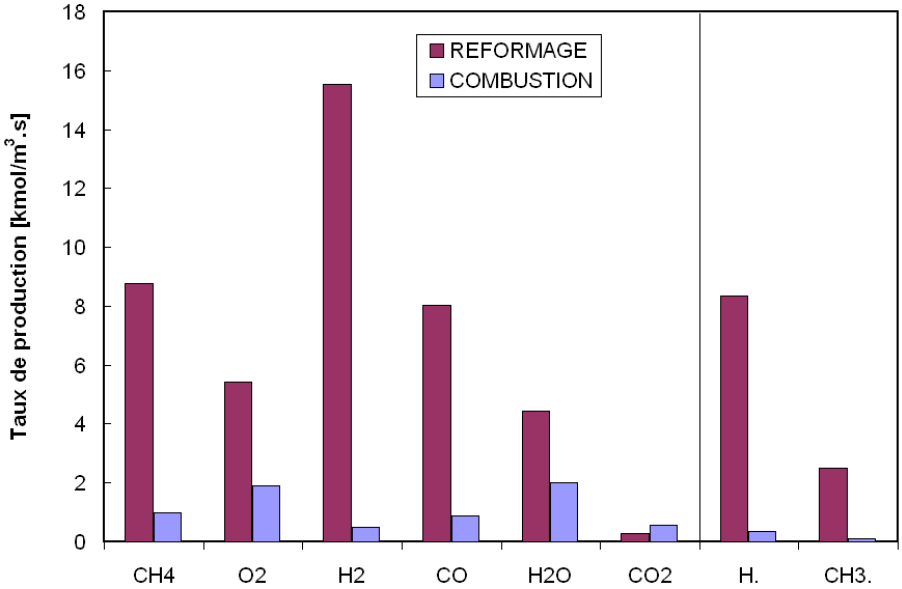


FIG. 4.41: *Comparaison de l'intensité de l'activité chimique de la combustion et du reformage assisté par plasma. Espèces majoritaires*

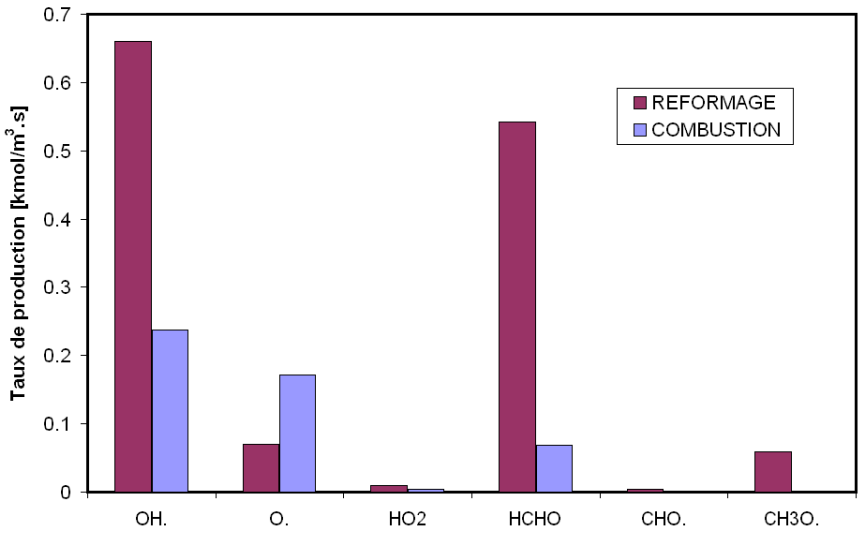


FIG. 4.42: *Comparaison de l'intensité de l'activité chimique de la combustion et du reformage assisté par plasma. Espèces minoritaires*

4.4.4 Utilisation du modèle comme outil de design et d'optimisation

Il est intéressant d'utiliser le modèle 2D axisymétrique comme outil de design, en conduisant par exemple différents tests sur la géométrie afin de déterminer la configuration optimale. L'avantage évident de cette démarche est le gain de temps et la mise à disposition d'une quantité importante de données permettant l'interprétation la plus juste des résultats. Comme souligné dans le paragraphe précédent, la production d'eau est particulièrement néfaste aux performances du réacteur. L'un des critères de l'optimisation va donc être le contrôle de cette réaction.

Rayon de l'arc

L'influence du rayon de l'arc a été testée dans les conditions énoncées au paragraphe précédent ; pour des rayons d'arc variant entre 0.5 mm et 3 mm. Nous avons observé son influence sur la fraction molaire locale et les maxima de taux de production en H_2 (figures 4.43 et 4.44).

Bien que des différences notoires puissent être observées au niveau de la zone plasma (distance sur l'axe inférieur à 70 mm), nous pouvons nous rendre compte que la température finale et la production finale d'H_2 ne sont que très peu affectées par la variation du rayon de l'arc (sauf peut-être dans le cas extrême d'un rayon de 3 mm). Rajoutons aussi que l'activité maximale (taux de production d'hydrogène) est toujours située dans des régions où la température est inférieure à 3000 K. Le rayon d'arc n'apparaît donc pas comme étant un paramètre critique du modèle. Ce résultat est important car il est très difficile de connaître, expérimentalement ou par calcul, la valeur du rayon d'arc.

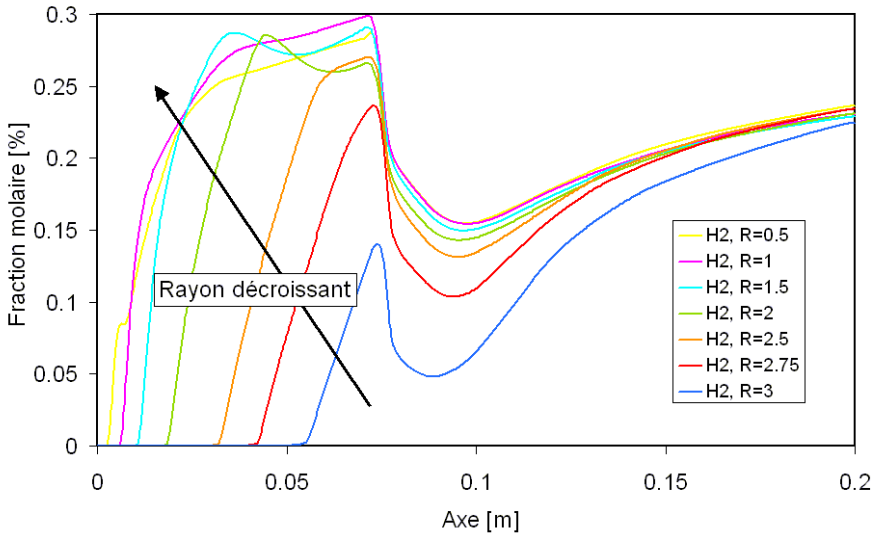


FIG. 4.43: *Influence du rayon d'arc sur la production d'H_2*

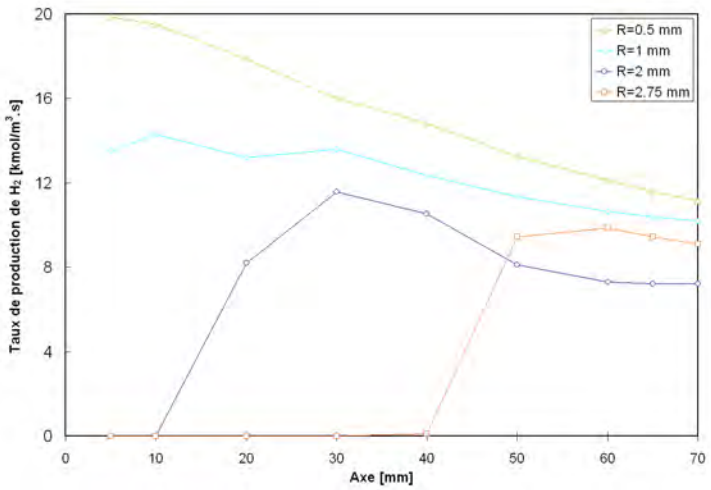
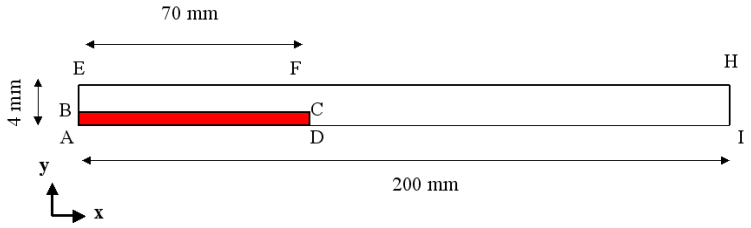


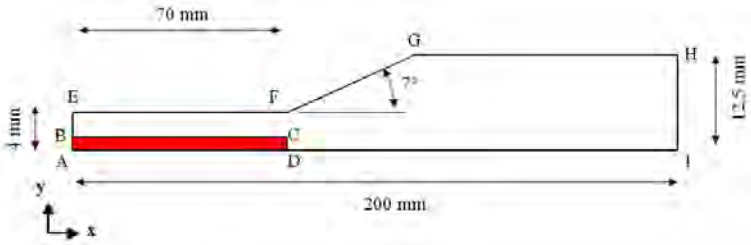
FIG. 4.44: *Influence du rayon d'arc sur les maxima de taux de production en hydrogène*

Influence du changement de section

Nous avons vu dans la description du modèle que l'une des réactions limitantes était la production d'eau au niveau de l'extrémité de la tuyère, c'est-à-dire dans la zone de transition entre la zone plasma et la zone post-plasma. Cette zone de transition est un point clé du dispositif car elle permet le mélange entre les espèces radicalaires issues du plasma et celles situées en périphérie, et mène donc à la réalisation complète de la réaction de reformage. Nous avons donc décidé de faire varier la géométrie de cette zone afin de voir s'il était possible de réduire l'importance de cette réaction. Deux cas ont ainsi été testés (voir figure 4.45) : une géométrie sans changement de section (le réacteur se trouve être alors un tube de 4 mm de rayon sur une longueur de 200 mm)-cas A ; une autre où le changement de section a lieu à travers un cône d'angle égal à 7° - cas B. Cette valeur d'angle correspond, en mécanique des fluides, à une valeur idéale limitant les turbulences. Chaque cas a été comparé à la géométrie de référence (figure 4.29).



Cas A



Cas B

FIG. 4.45: *Domaines de calcul utilisés pour l'étude de l'influence du changement de section entre la zone plasma et la tuyère*

Si l'on compare le cas A avec le cas de référence, nous pouvons remarquer que la présence du changement de section permet d'atteindre une production de gaz de synthèse plus importante (voir figure 4.46).

En effet, bien que les valeurs moyennes de température soient similaires dans les deux cas (non représenté), nous observons une conversion moins importante du méthane et donc une production faible de gaz de synthèse (27 % à l = 160 mm, contre 34 % dans le cas de référence), au profit de l'eau (11 % contre 8 %). De plus, l'intensité de la turbulence est d'environ 1500 à l'extrémité de l'arc, alors qu'elle est de 2400 pour notre cas de référence en sortie de tuyère. Il est donc important d'avoir, d'une part, une tuyère à faible diamètre afin de stabiliser l'arc (effet paroi), et d'autre part, une zone post plasma de diamètre plus important, afin d'aider au mélange grâce aux fortes turbulences créées et donner un temps de séjour suffisant pour la réaction.

Nous nous sommes alors intéressés à la forme optimale du changement de sec-

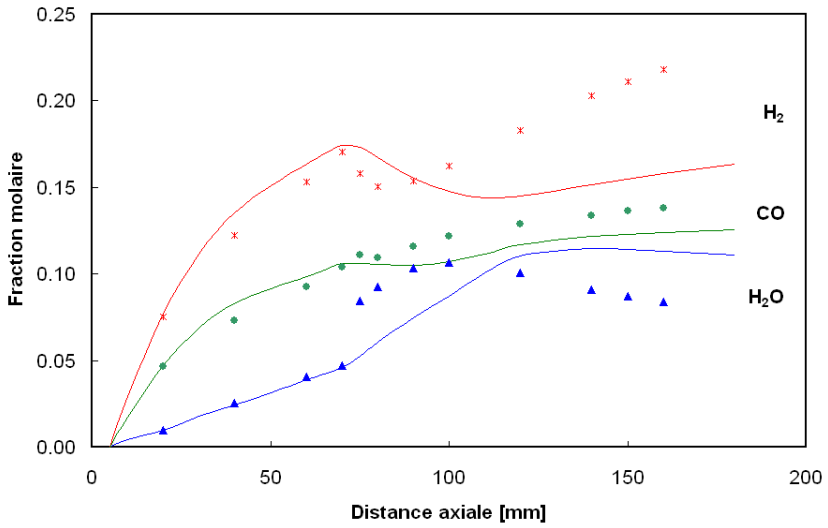


FIG. 4.46: *Influence de la présence du divergent sur la production des espèces principales (H_2, CO et H_2O). Les lignes continues rapportent les résultats en l'absence du changement de section (cas A) tandis que les symboles sont les résultats de référence*

tion, en comparant le cas de référence (changement *brusque* de section) avec le cas B. Nous avons pu remarquer que l'angle de 7° permettait de réduire considérablement les recirculations et le niveau de turbulence dans la zone transition (voir figures 4.47 et 4.48).

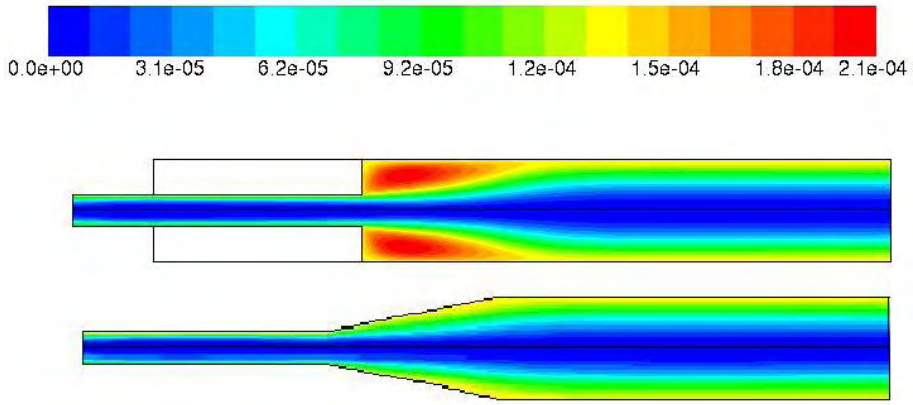


FIG. 4.47: *Influence de la forme du divergent sur les recirculations (en kg/s). En haut, cas de référence ; en bas, cas B*

Les résultats issus de la comparaison concernant les productions d'espèces sont présentés sur la figure 4.49. Nous remarquons une consommation assez importante d'hydrogène à l'extrémité de l'arc plasma (l = 70 mm) dans le cas de l'ajout d'un cône, qui va, encore une fois, venir produire de l'eau. Cette modification géométrique ne permet donc pas d'optimiser la production de H_2.

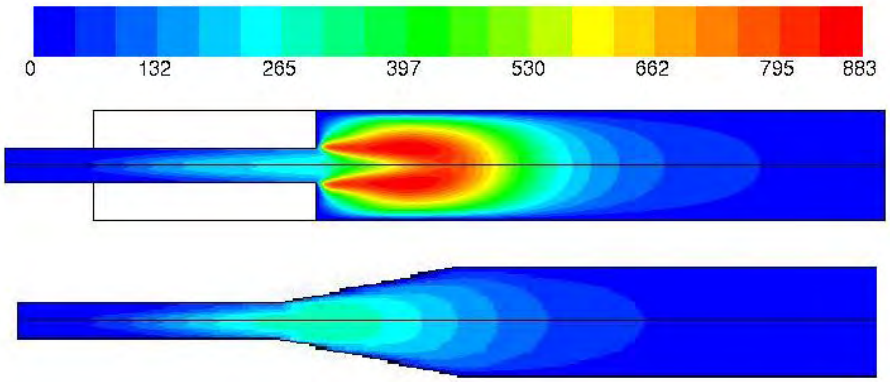


FIG. 4.48: *Influence de la forme du divergent sur les valeurs de l'énergie cinétique turbulente - variable k du modèle RNG k-ϵ (en m^2/s^2). En haut, cas de référence ; en bas, cas B*

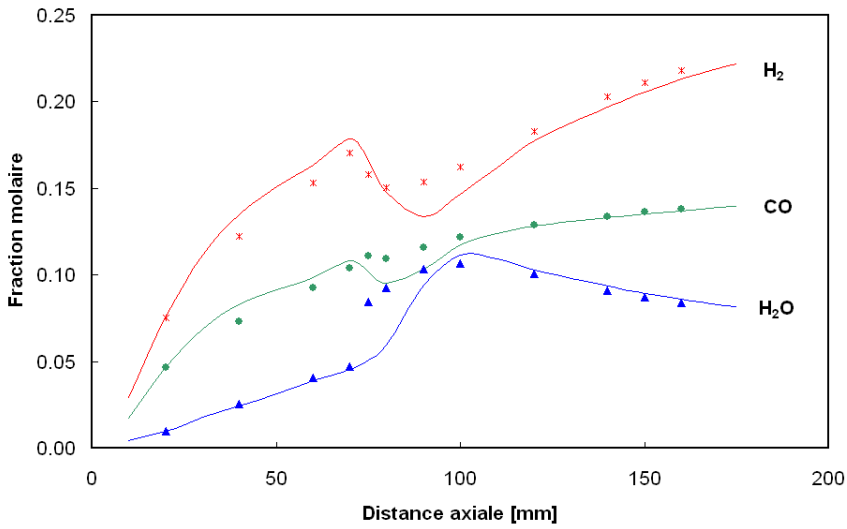


FIG. 4.49: *Influence de la forme du divergent sur la production des espèces principales (H_2, CO et H_2O). Les lignes continues présentent les résultats dans le cas d'un divergent conique (cas B) tandis que les symboles sont les résultats de référence*

4.5 Comparaison entre les modèles 1D et 2D axisymétrique : Oxydation partielle du Méthane

La comparaison entre le modèle 2D axisymétrique et le modèle 1D permet de connaître l'influence du mélange dans la réaction de reformage. En effet, le mélange parfait et instantané représente l'hypothèse fondamentale du modèle 1D. Les résultats issus de la comparaison entre les deux modèles et pris à l = 200 mm sont donnés dans le tableau 4.10, dans le cas du schéma cinétique simplifié évoqué précédemment de Smooke [128]. Une différence maximale de 30 % est observée pour le cas du CO_2, tandis que les espèces majoritaires H_2 et CO sont calculées par les deux modèles de façon relativement proche (15.6 % et 9.4 %, respectivement).

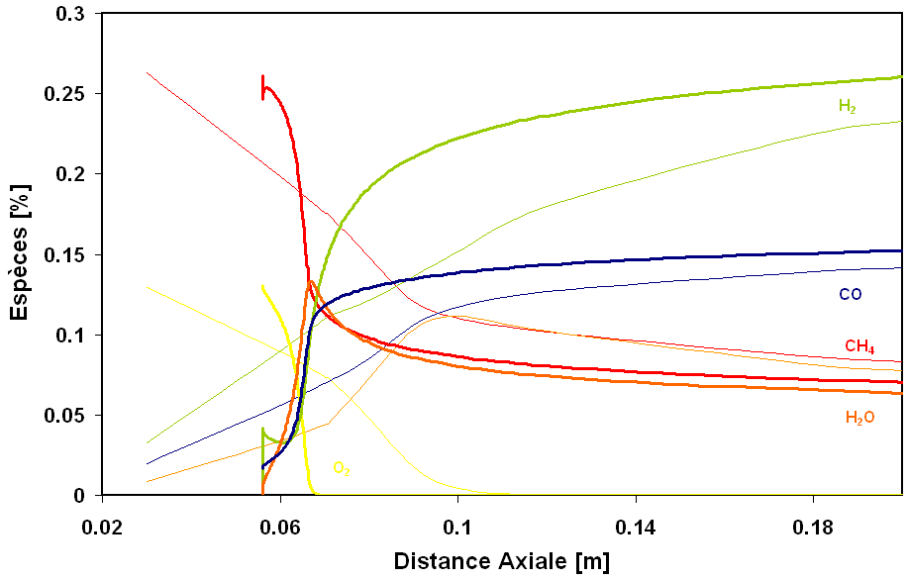


FIG. 4.50: *Évolution de la production des espèces principales le long de l'axe pour les modèles 1D (traits gras) et 2D axisymétrique (traits fins). Oxydation partielle du méthane (O/C = 1), %PCI = 20 %*

TAB. 4.10: *Comparaison de la composition de sortie (l = 200 mm) entre le modèle 1D et le modèle 2D axisymétrique, dans le cas de l'oxydation partielle du méthane avec le schéma de Smooke [128]*

	Modèle 1D	Modèle 2D axisymétrique	Différence relative (%)
$\%H_2$	26.9	23.26	15.6
%CO	15.5	14.17	9.4
$\%CH_4$	6.65	8.7	23.5
$\%CO_2$	0.8	1.14	30
$\%H_2O$	6.01	7.7	28.1
$\%N_2$	43.7	44.8	2.4
T (kelvins)	1897	1956	3

La comparaison entre les deux modèles peut aussi permettre d'estimer l'influence du schéma cinétique. En effet, le modèle 2D axisymétrique est limité en terme de taille

TAB. 4.11: *Comparaison de la composition de sortie (l = 200 mm) entre le modèle 1D et le modèle 2D axisymétrique, dans le cas de l'oxydation partielle du méthane avec le schéma explicite ENSIC [98]*

	Modèle 1D	Modèle 2D axisymétrique	Différence relative (%)
$\%H_2$	24.7	23.26	6.2
%CO	9.68	14.17	31.6
$\%CH_4$	2.81	8.7	70
$\%CO_2$	1.13	1.14	0.8
$\%H_2O$	11.9	7.7	54.5
$\%N_2$	44.8	44.8	0
T (kelvins)	1770	1956	9.5

de schéma (50 réactions chimiques maximum), ce qui nous oblige à travailler avec un schéma réduit. Bien entendu, cela empêche l'intervention de certaines espèces et de certaines réactions, notamment l'action de C_2H_2 et C_2H_4, non considérées dans le schéma réduit. Si l'on suppose que le modèle 1D nous donne un résultat proche à 15 % du modèle 2D axisymétrique, nous pouvons comparer les résultats obtenus avec un schéma explicite dans le modèle 1D, par exemple celui de Glaude *et al* (ENSIC) [98], qui comporte 351 espèces chimiques et 1684 réactions chimiques. La comparaison donne des différences (tableau 4.11) assez importantes, notamment pour CO, CH_4 et H_2O (31 %, 70 % et 54.5 %, respectivement), alors que les autres composés sont similaires à moins de 10 %.

4.6 Conclusion du chapitre

La modélisation nous permet de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant dans la réaction et donne aussi la possibilité de prédire le comportement du système sur une large gamme de conditions opératoires.

À l'intérieur de ce chapitre, nous avons développé des modèles selon deux approches particulières : l'étude hydrodynamique (écoulement à l'intérieur du réacteur plasma) et celle de la cinétique chimique (réaction de reformage).

La modélisation de l'écoulement (approche CFD) a montré l'établissement rapide (env. 6 mm en aval de l'entrée des réactifs) d'un écoulement à symétrie axiale et de mélange homogène dans le réacteur, lié à la présence de forts phénomènes de cisaillement et de turbulence dans la zone d'injection (embase du réacteur). Ces résultats nous ont permis, par la suite, de travailler à l'aide d'une géométrie 2D axisymétrique pour modéliser le réacteur. L'étude de l'écoulement au niveau de la tuyère (électrode cylindrique) a aussi mis en évidence l'influence de la présence d'un convergent-divergent à l'extrémité, caractérisée par des fortes vitesses (nombre de Mach supérieur à 1) susceptibles de créer des instabilités sur le pied d'arc et réduire le temps de séjour.

Les travaux de simulation des phénomènes de cinétique chimique ont ensuite été effectués suivant une approche similaire à celle rencontrée dans l'étude de la combustion (modèles de réacteur, schémas cinétiques), en modélisant le plasma comme un terme source de chaleur.

Un modèle 0D PSR (milieu homogène, puissance plasma appliquée à l'ensemble des espèces du volume) a tout d'abord montré l'intérêt de la mise sous pression sur

l'efficacité du procédé, en opposition avec des résultats issus d'un modèle thermodynamique (basé sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs), où le volume est considéré comme étant infini.

Une caractérisation plus approfondie de la réaction de reformage d'hydrocarbure assisté par arc plasma a ensuite été effectuée à l'aide d'un modèle 1D hétérogène mettant en évidence le rôle des radicaux dans des phénomènes semblables à la présence d'un front de flamme. L'arc électrique permet la production de radicaux atomiques (C, H et O) qui, mélangés au débit de gaz froid, vont venir accélérer la réaction reformage et maximiser la production de gaz de synthèse. Une étude paramétrique nous a permis d'extraire les meilleures conditions permettant de maximiser les performances (le rendement, notamment) dans nos conditions géométriques : O/C = 0.8, H_2O/C = 0.43 et %PCI compris entre 15 et 20 %. Nous avons aussi montré que même si la puissance électrique permettait d'accélérer la réaction, elle ne conduisait pas nécessairement, *in fine*, à une maximisation de la production de gaz de synthèse. La sensibilité du modèle au schéma cinétique a enfin été mise en évidence, révélant l'importance du choix du schéma dans la validation des résultats. Bien que des schémas cinétiques relativement complets semblent être plus appropriés pour modéliser au mieux la réaction de reformage, vis-à-vis de la littérature notamment, le recours à des schémas réduits s'avère, pour l'instant, indispensable si l'on souhaite utiliser les équations de la mécanique des fluides (modèle couplé).

Le dernier modèle étudié est le modèle 2D axisymétrique, basé sur un couplage entre les approches CDF et cinétique. Nous rappelons ici que nous avons limité l'étude au cas du méthane. Le modèle nous permet de mieux comprendre les effets liés à la diffusion et turbulence. Nous avons aussi la possibilité de cartographier avec précision le rôle de chaque espèce. D'après les résultats du modèle, nous avons pu observer que la réaction de reformage était amorcée environ 6 mm en aval de l'entrée des réactifs et à une température voisine de 2000 K. Nous assistons alors à une décomposition du méthane en radical méthyl (CH_3) qui s'oxyde rapidement en formaldéhyde (CH_2O) et méthoxy (CH_3O). Lorsque la température sur l'axe devient trop importante (à partir de 2700 K), la majorité de l'activité chimique se situe alors en périphérie immédiate de l'arc (rayon supérieur à 1 mm), où les températures sont situées entre 2000 K et 2700 K. Seule la réaction de dissociation de H_2 en H est alors observée dans la zone d'arc. Un brusque refroidissement du milieu a ensuite lieu lors de la transition entre la zone plasma et le réacteur post–plasma (la température sur l'axe chute de 3800 K à 2000 K en quelques mm). L'activité chimique des espèces subit alors une forte atténuation, sauf pour l'espèce H_2O. La présence de cette dernière repose en effet sur l'équilibre entre deux réactions : production par réaction de CH_4 avec OH, et consommation par réaction avec H. Du fait du changement de température, le radical H est rapidement recombiné, ce qui favorise la production d'eau, à cause de l'équilibre décrit précédemment. La production de H_2O dans le milieu est doublement néfaste : elle consomme une partie de l'hydrogène et donc diminue le rendement global, et sa consommation en oxygène empêche la conversion totale du méthane. Des tests de variation de la géométrie afin de minimiser sa production n'ont donné aucun résultat flagrant. La production des radicaux H, OH, HCO et CH_3 sont des étapes réactionnelles clés dans la production de gaz de synthèse.

Des tests de comparaisons entre les modèles 1D et 2D axisymétrique ont montré une bonne cohérence des résultats.

Le rôle du plasma dans l'activation du reformage assisté par plasma revêt deux aspects : thermique et radicalaire. La densité de puissance élevée va en effet créer un taux important de radicaux dans la région de l'arc qui vont produire du gaz de synthèse par des voies réactionnelles spécifiques. La température va, elle, activer la réaction reformage pour les espèces moléculaires.

La continuation des travaux concernant l'approche couplée écoulement/cinétique chimique se situe, d'après nous, au niveau de l'intégration de schémas cinétiques plus complexes, afin de déterminer avec précision l'influence de ceux-ci (bien réelle compte tenu des résultats obtenus avec le modèle 1D). L'évolution des capacités numériques permettra sans doute cette intégration dans un futur proche. Une comparaison entre l'influence des schémas cinétiques et les résultats expérimentaux permettra alors de valider ou non les différentes hypothèses effectuées. Si les résultats ne sont pas cohérents, des approches plus complexes seront alors nécessaires (modèle à 2 températures, MHD...). Là encore des difficultés subsistent, puisque nous avons vu (chapitre 1) qu'à l'heure actuelle, seuls des mélanges simples avec peu d'espèces sont modélisés.

CHAPITRE 5

Étude expérimentale du reformage assisté par plasma hors-équilibre

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'étude du reformage assisté par plasma réalisée au laboratoire. De la même façon qu'au chapitre 3, nous effectuons une étude systématique de l'influence des conditions de fonctionnement. Cette connaissance nous permettra ensuite d'orienter la technologie en vue de l'optimisation de la réalisation de la réaction. Les phases de tests expérimentaux ont concerné l'étude de l'architecture d'une part et celle des paramètres chimiques d'autre part (composition initiale, débit total, puissance électrique injectée...). Nous nous sommes aussi intéressés à la production de gaz de synthèse à partir de différents hydrocarbures (essence SP95, éthanol, E85, gazole).

5.1 Cadre de l'étude

De la même façon qu'au chapitre 3, la modularité du banc d'essai nous a permis de tester différentes conditions opératoires, dans les conditions réactives. Ainsi, l'influence de la géométrie de la tuyère a d'abord été analysée, en se limitant cette fois à trois critères : la longueur (L), le diamètre (D) et la géométrie de l'extrémité (C) (voir figure 5.1).

Nous avons démontré dans ces travaux qu'il était possible de produire efficacement du gaz de synthèse à partir non seulement d'essence (SP 95), mais aussi d'éthanol, d'E85 et de gazole, à l'aide de notre dispositif.

L'E85 est un mélange composé de 85 % en volume d'éthanol pur et 15 % d'essence. L'utilisation de l'éthanol présente un bilan CO_2 global favorable par rapport aux sources fossiles conventionnelles (le CO_2 qu'il produit lors de son utilisation est

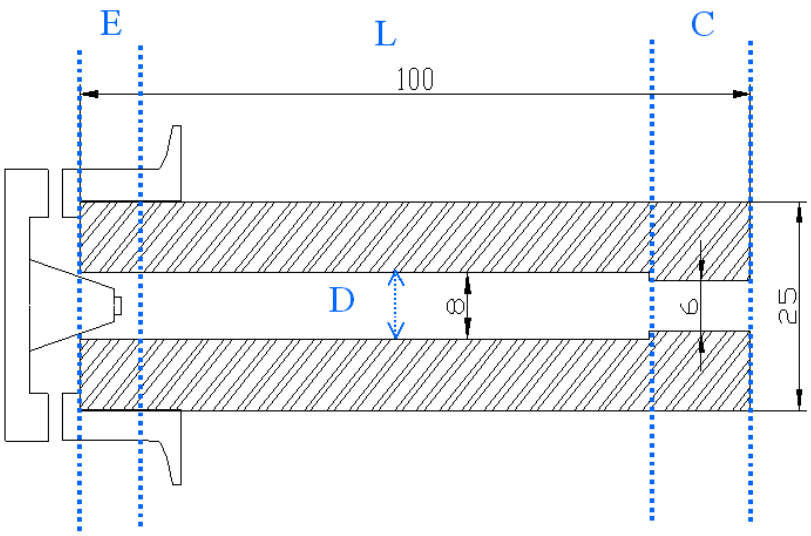


FIG. 5.1: *Schéma des 3 zones d'étude en mode réactif de la géométrie de l'électrode cylindrique. L : longueur de tuyère ; D : diamètre intérieur ; C : extrémité de la tuyère*

partiellement composé par du CO_2 absorbé pendant son cycle de vie) et est considéré comme source renouvelable (carbone non-fossile). À ce sujet, trois rapports différents (réalisés par l'ADEME [133], l'EDEN [134] et la commission européenne [135]) permettent d'évaluer l'impact des agrocarburants sur la production de CO_2 et sur la filière énergétique. L'E85 est disponible à la pompe en France depuis le 1er janvier 2007.

Ce caractère « multi-carburant » (on parle de aussi de **versatilité** du réacteur) est un avantage important de la technologie par rapport aux systèmes de catalyse hétérogène, dédiés à l'utilisation d'un seul précurseur. Nous rappelons ci–dessous (tableau 5.1) les enthalpies des réactions de reformage en fonction du carburant considéré. Celles-ci ont été calculées à partir des formules moyennes des carburants et de [136]. Du fait de la présence d'un atome d'oxygène, déjà lié à un atome de carbone ou d'hydrogène, dans la molécule d'éthanol, la réaction d'oxydation partielle de l'éthanol est endothermique. Celle de l'E85 est légèrement exothermique.

TAB. 5.1: *Enthalpies des principales réactions de reformage en fonction du carburant (conditions atmosphériques), en kJ/mol (calculées à partir de [136])*

	Essence	**Éthanol**	**E85**	**Gazole**
Oxydation Partielle	-675.8	13.89	-30.11	- 1195.2
Vaporeformage	1258	256.7	337.41	1780

Ensuite, nous reportons au tableau 5.2 les caractéristiques principales des hydrocarbures, prises en compte pour le calcul du rendement notamment. La littérature étant encore assez pauvre concernant les caractéristiques chimiques de l'E85, celles-ci ont été calculées.

[1] On modélise la molécule d'essence par une molécule d'isooctane

TAB. 5.2: *Caractéristiques principales des hydrocarbures étudiés (calculées et extraites de [137])*

	Essence	**Éthanol**	**E85**	**Gazole**
Densité (g/cm^3)	0.7	0.794	0.787	0.835
PCI (kJ/g)	44.4	26.805	29.17	42.6
Poids Moléculaire (g/mol)	114	46.07	50.03	169.8
Formule Chimique	C_8H_{18}[1]	C_2H_5OH	$C_{2.36}H_{5.78}O_{0.94}$	$C_{12.3}H_{22.2}$

Nous avons décidé de nous orienter vers un débit de carburant tel que le pouvoir calorifique injecté soit identique quel que soit le carburant, soit une valeur d'environ 5.72 kW, qui correspond à un débit essence de 0.13 g/s, un débit E85 de 0.188 g/s et un débit gazole de 0.133 g/s.

L'étude du reformage de ces différents carburants a été effectuée à travers l'analyse de l'influence de paramètres d'ordre chimique : le débit total, la puissance du plasma, la pression, la température du réacteur et la composition initiale, caractérisée par 2 rapports : les rapports O/C et H_2O/C. Le rapport O/C définit le ratio entre le nombre d'atomes d'oxygène provenant de l'air injecté dans le système et le nombre d'atomes de carbone provenant de la molécule d'hydrocarbure. Le rapport H_2O/C s'intéresse au ratio entre le nombre de molécules d'eau injectées et le nombre d'atomes de carbone provenant de la molécule d'hydrocarbure. Ainsi, le doublet {O/C = 1, H_2O/C = 0} définit la réaction d'oxydation partielle pure, et {O/C = 0, H_2O/C = 1} la réaction de vaporeformage pur.

Le tableau 5.3 présente les gammes de variations des différents paramètres au cours des tests expérimentaux.

TAB. 5.3: *Paramètres étudiés lors de l'étude dans les conditions réactives*

Paramètres	**Gamme**
Longueur de tuyère (L)	50, 75 et 100 mm
Diamètre tuyère (D)	6, 8 et 12 mm
Extrémité (C)	avec ou sans CD
O/C	Essence : 0.5 à 1.15 Éthanol : 0.4 à 0.62 E85 : 0.6 à 1.3 Gazole : 0.9 à 1.27
H_2O/C	Essence : 0 à 1.4 Éthanol : 0.2 à 0.8 E85 : 0 à 1.2 Gazole : 0 et 1.2
Débit total	ATR essencce : 0.3 à 0.8 L/s SR essence : 0.05 à 0.3 L/s
%PCI	SR essence : 20 à 70 %
Débit massique carburant	SR essence : 0.03 à 0.17 g/s
Pression	0.1 et 0.15 MPa

Les performances de la réaction de reformage ont été évaluées à travers trois critères : le rendement énergétique η, le taux de conversion χ et la sélectivité S_{H_2}, définis

par les équations 5.1, 5.2 et 5.3. D'autres critères d'ordre qualitatif ont aussi été utilisés : stabilité de la décharge et importance du volume réactionnel.

$$\eta = \frac{(q_{CO} + q_{H_2}) \times PCI_{H_2}}{q_{C_nH_m} \times PCI_{C_nH_m} + W} \tag{5.1}$$

où q_i et PCI_i représentent respectivement le débit et le Pouvoir Calorifique Inférieur (ou PCI) molaires de l'espèce i et W la puissance électrique fournie par la source plasma.

$$\tau = \frac{q_{CO} + q_{CO_2} + q_{CH_4}}{n \times q_{C_nH_m}} \tag{5.2}$$

$$S_{\mathrm{H}_2} = \frac{2 \times q_{H_2}}{m \times q_{C_nH_m}} \tag{5.3}$$

Le rendement η permet d'évaluer l'efficacité du reformeur au niveau énergétique (puissance en sortie par rapport à puissance en entrée). Nous avons volontairement choisi de ne pas prendre en compte la puissance nécessaire pour chauffer les réactifs. Cette technologie n'est pas optimisée et son intégration dans le calcul risquerait de « masquer » les résultats pertinents. Le taux de conversion χ permet de connaître l'importance de la réaction de craquage, c'est-à-dire de dissociation de la molécule de carburant. Une valeur élevée ne signifie pas forcément une meilleure production d'hydrogène (dans une réaction de combustion, le taux de conversion est proche de 100 %). La sélectivité S_{H_2}, enfin, s'intéresse au nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule de carburant servant à produire du di-hydrogène. En effet, l'hydrogène du carburant peut tout aussi bien être transformé en eau, méthane ou autres chaînes carbonées.

Notons que l'ensemble de ces tests concerne la réaction de reformage en régime permanent.

5.2 Influence de la géométrie

Comme souligné dans le chapitre 3, la tuyère a un rôle clé. L'étude paramétrique a été effectuée avec l'essence. Nous avons en effet émis l'hypothèse que les résultats seraient, dans les grandes lignes, applicables à l'ensemble des carburants de l'étude. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 5.4. Nous présentons aussi une géométrie atypique (cas dit injection post-tuyère), où nous avons essayé de dissocier les réactions de vaporeformage de celles d'oxydation partielle.

5.2.1 Étude paramétrique de l'influence de la tuyère

Les conditions de référence sont les valeurs suivantes : $H_2O/C = 0.37$, débit essence égal à 0.13 g/s et puissance électrique d'environ 1100 Watts. La géométrie de la tuyère de référence est celle représentée figure 5.1.

Lors de tests préliminaires, nous nous sommes rendus compte que l'arc semblait rester confiné à l'intérieur de la tuyère. Pour cette raison, le premier paramètre que nous avons décidé de faire varier a été la longueur de la tuyère (trois valeurs, 50, 75 et 100 mm, voir figure 5.2). Une longueur de 75 mm semble fournir un compromis entre un volume réactionnel suffisamment important et un arc pas trop étiré.

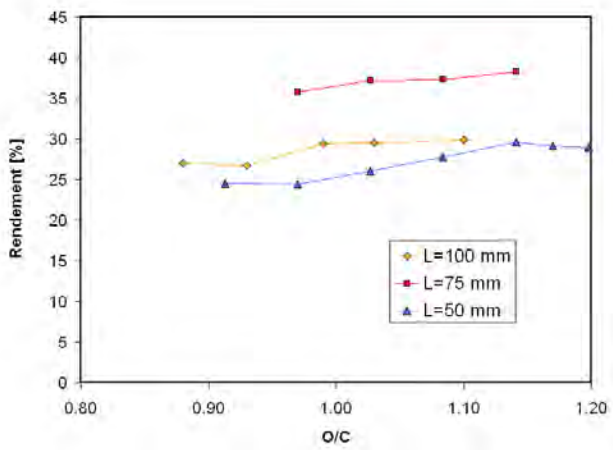


FIG. 5.2: *Influence de la longueur de tuyère sur le rendement, à travers la variation de O/C. Tuyère avec CD. Reformage de l'essence*

Malgré l'amélioration nette du rendement, nous observions toujours un confinement du phénomène. Nous avons donc décidé de tester une tuyère dépourvue de convergent–divergent (CD), c'est-à-dire tout simplement un tube de 8 mm de diamètre intérieur de longueur 100 mm. Nous avons tout d'abord observé que cette modification entraînait une augmentation significative du rendement (figure 5.3).

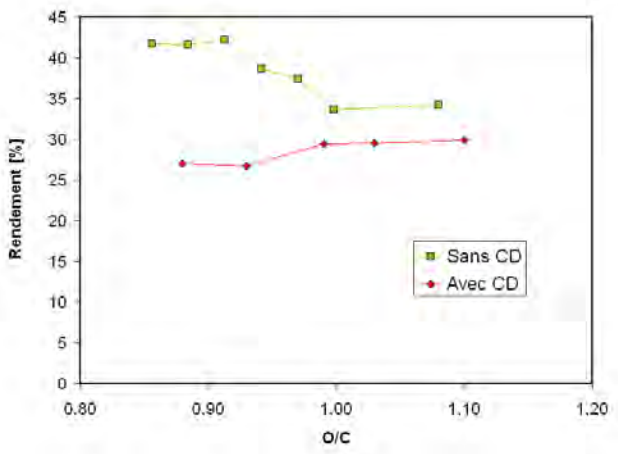
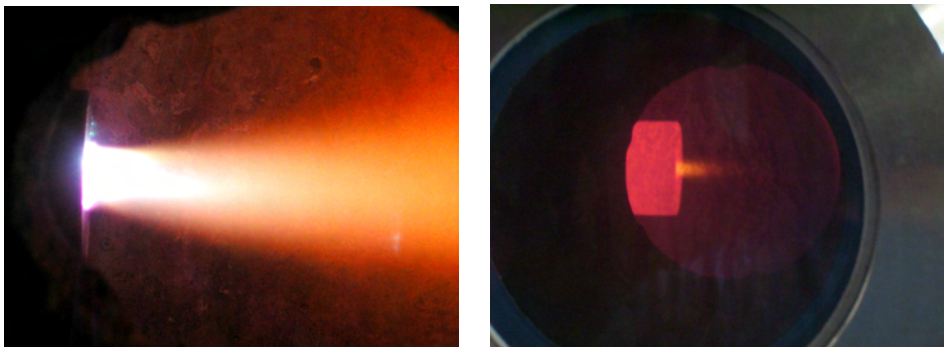


FIG. 5.3: *Influence de la géométrie de l'extrêmité de la tuyère sur le rendement, L = 100 mm. Reformage de l'essence*

Comme évoqué dans le chapitre 4 à l'aide du modèle d'écoulement, cet effet est sans doute lié à la présence d'un champ de vitesses élevées (et donc des temps de séjours réduits, défavorables à la réalisation de la réaction) dans le cas où la tuyère comporte un CD. La seconde observation a concerné l'aspect visuel de la zone réactionnelle : le fait d'utiliser une tuyère dépourvue de CD permet de créer un phénomène développé, semblable à une flamme, alors que la zone réactionnelle apparaît beaucoup plus confiné dans l'autre cas (voir figure 5.4).



Sans Convergent-Divergent
Phénomène développé

Avec Convergent-Divergent
Phénomène confiné

FIG. 5.4: *Photographie de l'extrémité de la tuyère sans et avec CD, L = 100 mm. Reformage de l'essence*

Suite à ces résultats, nous avons décidé de tester une tuyère plus courte (L =75 mm) et ne comportant pas de CD. Nous avons ainsi obtenu des performances légèrement supérieures, mais surtout un phénomène quasi-continu avec un volume réactionnel bien marqué, comme nous pouvons l'observer figure 5.5.

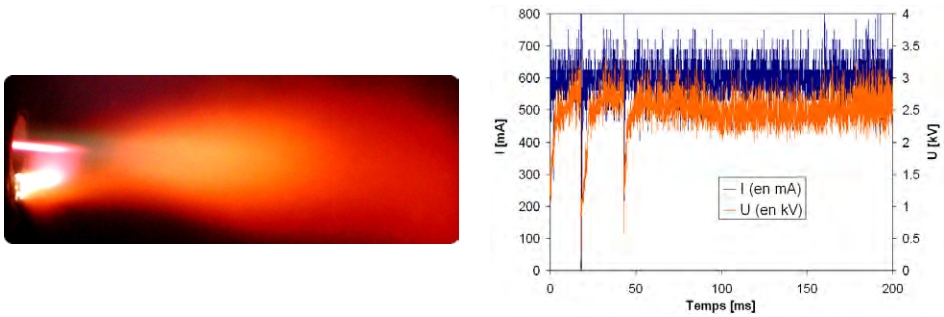


FIG. 5.5: *Photographie de la zone réactive lors du reformage autotherme de l'essence et oscillogramme correspondant. L = 75 mm. O/C = 1.06*

Le dernier paramètre que nous avons décidé de faire varier a été le diamètre interne de la tuyère (6 et 8 mm, figure 5.6). Là encore, un compromis doit avoir lieu : un diamètre important assure des temps de séjour importants, alors qu'un faible diamètre permet de stabiliser l'arc par effet paroi. Une valeur de 8 mm semble convenable.

Les caractéristiques de la tuyère permettant d'améliorer les performances dans les conditions O/C voisin de 1, H_2O/C = 0.37, débit essence égal à 0.13 g/s et puissance électrique d'environ 1100 Watts sont donc les suivantes : longueur de 75 mm, diamètre interne de 8 mm et absence de CD. Nous obtenons notamment un arc bien développé sur l'ensemble de la longueur et un régime quasi-continu dans cette configuration.

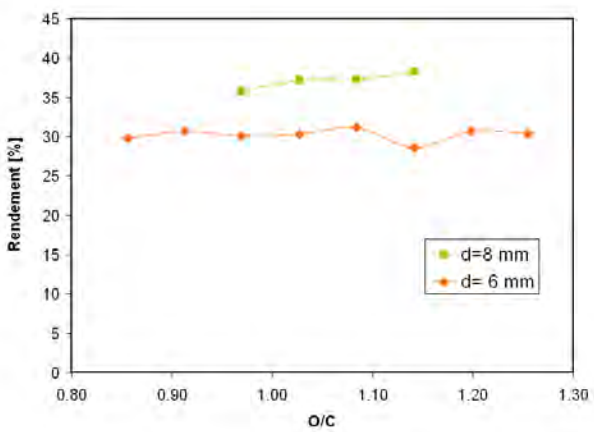


FIG. 5.6: *Influence du diamètre interne de la tuyère sur le rendement. O/C = 0.9, H_2O/C = 0.37. Reformage de l'essence*

5.2.2 Étude de l'injection d'air en post-tuyère

Dans la démarche d'amélioration de la stabilité et de la conversion, il nous a paru intéressant d'étudier l'injection d'air en sortie de tuyère, afin de pouvoir isoler les effets liés à l'oxydation partielle de ceux liés au vaporeformage. Le fait d'injecter l'air à la sortie de la zone plasma permettrait de plus d'éviter les instabilités observées, liées aux phénomènes d'oxydation brusque. La tuyère que nous avons choisie est représentée sur la figure 5.7. L'influence de l'injection d'air a ensuite été évaluée sur la figure 5.8 : bien que des taux de conversion intéressants aient été obtenus, les valeurs de rendement étaient globalement assez faibles et cette solution n'a pas été retenue.

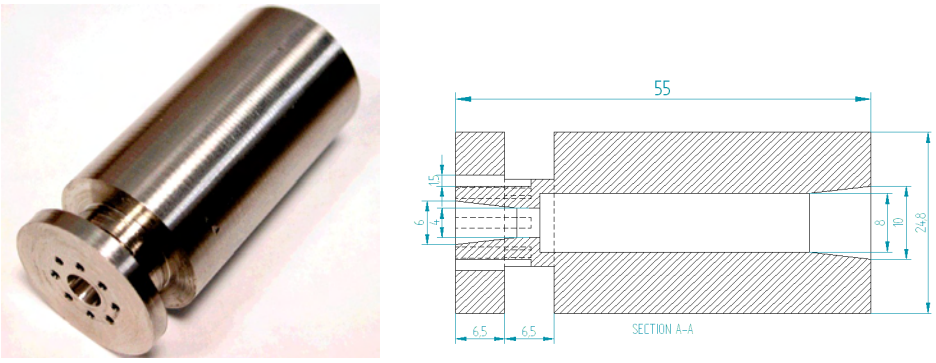


FIG. 5.7: *Photographie et plan (dimensions en mm) de la tuyère permettant l'injection d'air en post-tuyère*

5.3 Étude des paramètres chimiques

Cette partie concerne l'influence des paramètres chimiques tels que la composition initiale (rapports O/C et H_2O/C), le débit total, la puissance électrique, la tempé-

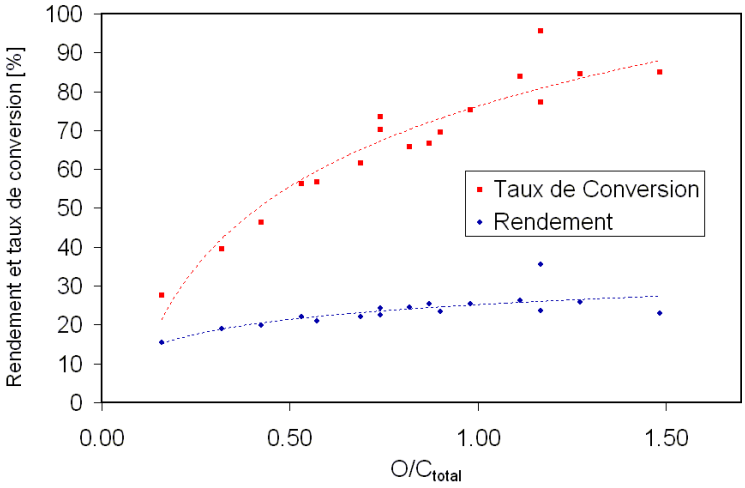


FIG. 5.8: *Rendement et taux de conversion pour l'injection d'air en post-tuyère. H_2O/C = 1.1. Reformage de l'essence*

rature et la pression du réacteur sur les performances du reformeur. Sauf pour la réaction de vaporeformage pur (O/C = 0), ces résultats ont été obtenus avec une tuyère définie suite à l'étude précédente. Toutefois, nous avons dû adapter la longueur de la tuyère pour l'éthanol (L = 55 mm).

Là encore, les résultats sont supposés être applicables quel que soit le carburant. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la partie 5.4.

5.3.1 Influence du rapport O/C

Le rapport O/C est un paramètre couramment utilisé dans le domaine du reformage. Il définit le ratio entre le nombre d'atomes d'oxygène provenant de l'air injecté dans le système et le nombre d'atomes de carbone provenant de la molécule d'hydrocarbure. Ainsi, la réaction d'oxydation partielle, faisant intervenir un hydrocarbure et du dioxygène pour donner du gaz de synthèse ($CO + H_2$), est à la stœchiométrie pour O/C = 1. Le rapport est équivalent, dans le domaine de la combustion, à la richesse. Afin de donner un ordre d'idée au lecteur, un rapport O/C de 1 équivaut à une richesse de 6.25 pour l'isooctane, 4 pour le méthane. Le rapport O/C est inversement proportionnel à la richesse : une richesse de 1 équivaut à un rapport O/C de 3.125 pour l'isooctane. Nous travaillons donc dans des conditions assez éloignées de la combustion.

Le rapport O/C a un double impact : il apporte de l'énergie au système (réaction endothermique) et permet d'élever la température du milieu, et la limitation de sa valeur permet d'orienter la réaction d'oxydation vers la production de gaz de synthèse ($CO + H_2$) au lieu de ($CO_2 + H_2O$). Nous présentons d'abord l'étude de l'influence du rapport O/C sur une gamme de variations allant de 0.52 à 1.14, tandis que les autres paramètres sont les suivants : rapport H_2O/C de 0.37, débit essence de 0.13 g/s et puissance électrique de l'ordre de 20 % de la puissance chimique injectée (soit 1100 W). La figure 5.9 présente les résultats issus de 4 séries de test différentes concernant l'influence du rapport O/C sur le rendement énergétique du système.

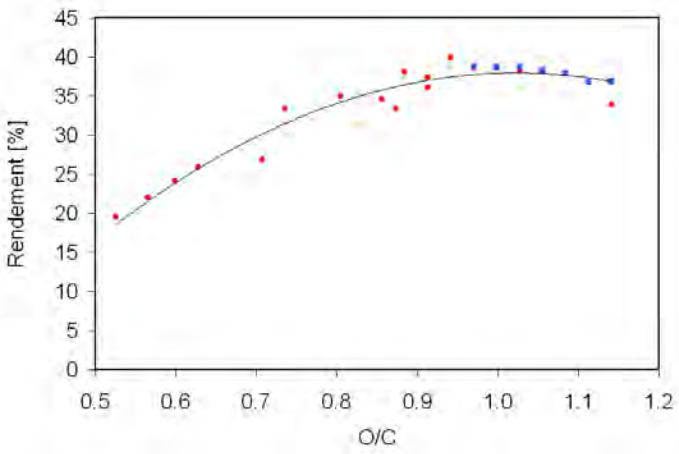


FIG. 5.9: *Influence du rapport O/C sur le rendement. $H_2O/C = 0.37$, $P_{électrique} = 1200$ W. Reformage de l'essence. Chaque série de symboles correspond à une série de tests*

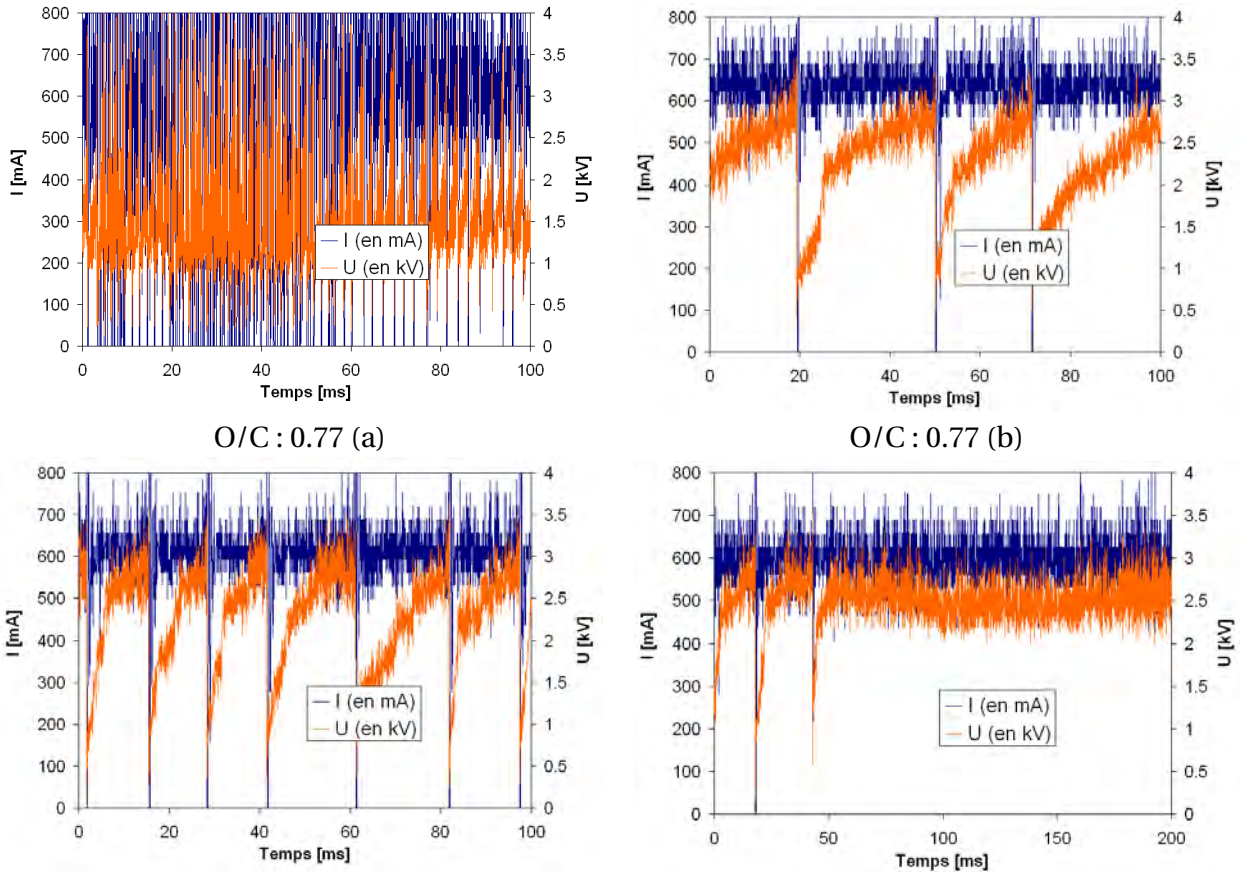
Tout d'abord, nous pouvons remarquer que l'ensemble des points expérimentaux suit la même tendance : la répétitivité de l'expérience est relativement bonne. Ensuite, le rendement maximal du système se situe pour un rapport O/C compris entre 0.95 et 1, c'est-à-dire pour une composition relativement proche de la stœchiométrie. Cette remarque est en accord avec la littérature. Le taux de conversion, non représenté ici, est une fonction croissante du rapport O/C : plus on se rapproche des conditions de la combustion, plus la conversion est importante. Il est notamment supérieur à 80 % à partir de O/C = 0.9. Le rapport O/C a aussi une influence sur la stabilité de la décharge. Plus il est important, plus l'enthalpie du milieu augmente du fait de l'exothermicité de l'oxydation. En conséquence, l'arc est moins refroidi et plus susceptible d'évoluer en régime quasi-continu. Sur la figure 5.10, nous représentons les variations de l'intensité du courant et de la tension aux bornes de la décharge, pour différents cas. Pour O/C = 0.77, deux régimes sont observés en alternance (toutes les 2 secondes environ) on passe d'une régime confiné type filamentaire (a) à un régime glidarc (b). Au fur et à mesure que le rapport O/C augmente, le régime glidarc se stabilise (O/C = 0.94) pour ensuite évoluer vers un régime quasi-continu (O/C = 1.06). Ce rapport coïncide notamment avec une valeur maximale du rendement observée figure 5.9.

Le réaction d'oxydation partielle de l'éthanol s'écrit, à la stœchiométrie :

$$C_2H_5OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2 \tag{5.4}$$

Soit un rapport O/C égal à 0.5. Or, les tests de variation du rapport O/C n'ont pas montré un optimum autour de ce point (figure 5.11).

Pour l'E85, une plus large gamme de rapports O/C a donc été testée (voir figure 5.12). La stœchiométrie pour la molécule est d'environ 0.63. Le maximum d'efficacité (rendement voisin de 44 %, taux de conversion égale à 92 %) se situe aux alentours de O/C = 1. De plus, comme dans le cas de l'éthanol pur, nous n'avons observé aucune formation de suie. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Bromberg et al [44] : le comportement de la réaction de reformage de l'éthanol est similaire à celui



O/C : 0.77 (a)

O/C : 0.77 (b)

O/C : 0.94

O/C : 1.06

FIG. 5.10: *Influence du rapport O/C sur le régime de la décharge.* $P_{électrique}$ *= 1200 W,* H_2O/C *= 0.37. Reformage de l'essence*

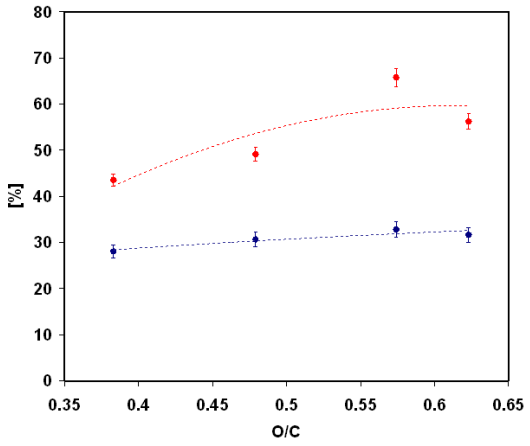


FIG. 5.11: *Résultats préliminaires reformage éthanol. Influence O/C Rouge : taux de conversion, Bleu : rendement énergétique.* $P_{électrique}$ *= 1100 Watts.* H_2O/C *= 0.5*

observé pour un alcane de type C_nH_m (optimum vers O/C = 1). L'atome d'oxygène est en fait déjà suffisamment saturé pour intervenir dans les réactions de reformage. Le taux de conversion, lui, continue d'augmenter après ce maximum car le système produit moins de gaz de synthèse au profit d'une production de CO_2 et CH_4.

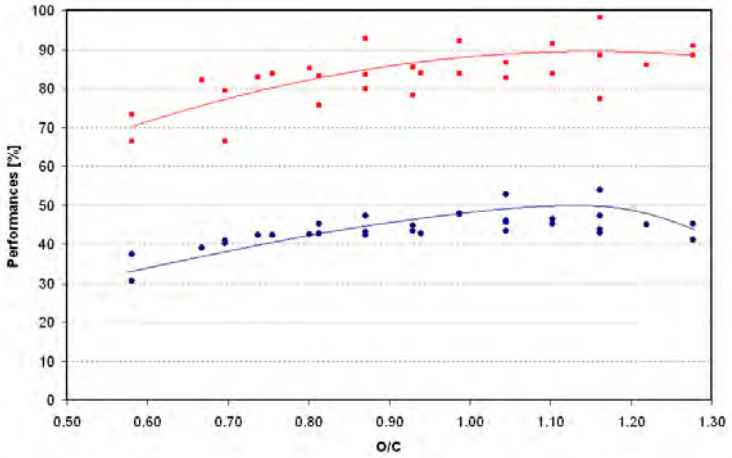


FIG. 5.12: *Influence du rapport O/C sur le rendement énergétique (bleu) et le taux de conversion (rouge).* $P_{électrique}$ *= 1100 W. Oxydation partielle de l'E85*

5.3.2 Influence du rapport H_2O/C

Il paraît intéressant de favoriser la production d'hydrogène à travers la réaction de l'hydrocarbure avec une molécule d'eau (vaporeformage) plutôt qu'une molécule d'air, car cette dernière permet de libérer moins de molécule d'hydrogène (voir les réactions de base du reformage). Toutefois, le caractère endothermique de la réaction de vaporeformage nous conduit à travailler avec de l'air afin d'assurer le déroulement

de la réaction (la réaction d'oxydation partielle de l'essence est exothermique). Les conditions de reformage autotherme visent donc à équilibrer les apports et les besoins de chacune des deux réactions (vaporeformage et oxydation partielle). Afin de maximiser la production d'hydrogène, nous cherchons donc le rapport H_2O/C optimal.

L'influence du rapport sur le rendement énergétique, la sélectivité H_2 et le taux de conversion dans le cas du reformage autotherme de l'E85 est présentée figure 5.13. Pour le cas O/C = 1.16, le point optimal se situe aux environs de $H_2O/C = 0.2$.

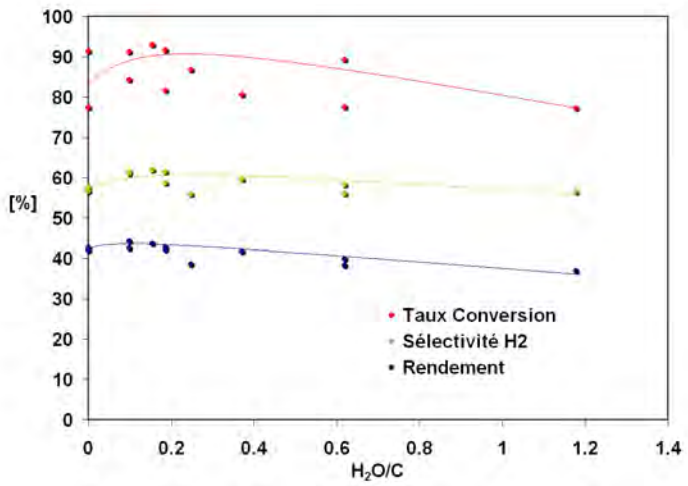


FIG. 5.13: *Influence rapport H_2O/C sur les performances de la réaction. O/C = 1.16, $P_{électrique}$ = 1100 Watts. Reformage de l'E85*

Nous pourrions toutefois objecter que dans de telles conditions, le carburant est en très grande partie transformé (taux de conversion voisin de 90 %). Ce dernier réagissant préférentiellement avec le di-oxygène de l'air, la réaction de vaporeformage ne peut avoir totalement lieu et le rôle de l'eau va alors être limité au refroidissement du milieu, et donc à la diminution les performances globales. Un test permettant de mettre en évidence l'influence favorable (ou non...) de l'eau consiste à travailler à des ratios O/C plus faibles (voir figure 5.14). Nous pouvons nous rendre compte que les cas les plus favorables sont des cas correspondants à de très faibles ajouts d'eau et des rapports O/C proches de 1 ($H_2O/C = 0.2$, O/C = 1.16).

Nous présentons enfin des résultats concernant l'influence de la vapeur d'eau dans le cas du reformage du gazole, effectués afin d'éviter la formation de suie. Le tableau 5.4 présente deux cas : à gauche, la composition des gaz dans le cas de l'oxydation partielle ; à droite, la composition dans les conditions de reformage autotherme. Nous observons, dans le cas d'ajout d'eau, une diminution de la production de CO (- 3.3 pts) alors que la production de H_2 et de CO_2 augmente (+ 2 et +3.6, respectivement) : cet effet est directement dû à la réaction de Water Gas Shift. En conséquence, l'influence de l'eau sur le rendement du système est faible, car cette réaction est déjà prise en compte dans le calcul du rendement.

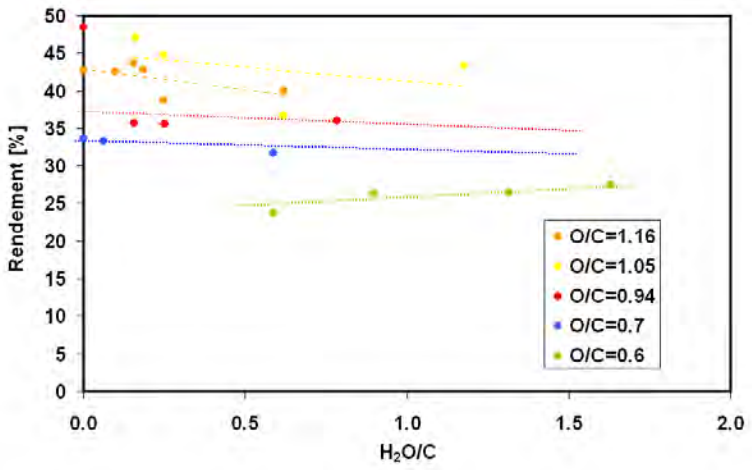


FIG. 5.14: *Influence du rapport H_2O/C sur le rendement énergétique, pour différents rapport O/C. $P_{électrique}$ = 1100 Watts. Reformage E85*

TAB. 5.4: *Influence de l'eau sur la composition (en %, valeurs sèches).Reformage du gazole, O/C = 1.25*

	$H_2O/C = 0$	$H_2O/C = 1.2$
H_2	8,5	10
CO	13,3	9,4
CO_2	6,2	9,5
CH_4	1,5	2

5.3.3 Influence du débit total

Le débit total est un paramètre important car il est inversement proportionnel au temps de séjour. Si la réaction est suffisamment rapide, le débit total n'aura qu'une influence relativement faible sur les performances du reformeur. Ce dernier est exprimé ici en L/s et a été testé pour des valeurs comprises entre 0.3 et 0.8 L/s (voir figure 5.15).

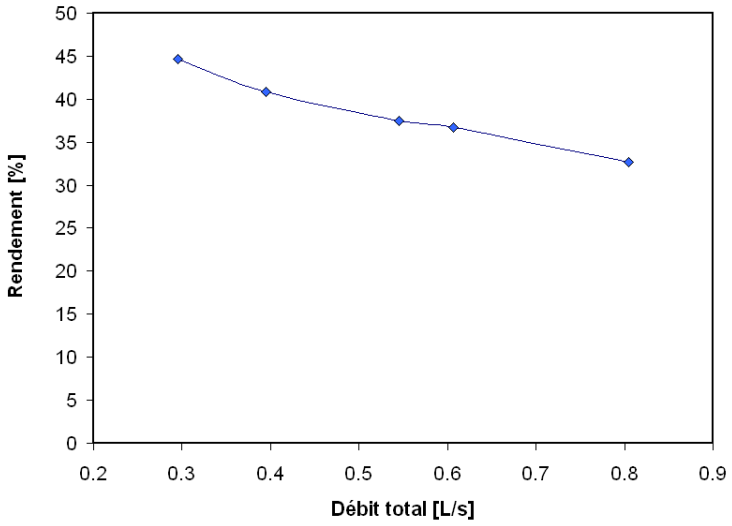


FIG. 5.15: *Influence du débit total sur le rendement. O/C = 0.91, H_2O/C = 0.37, $P_{électrique}$ = 1200 Watts. Reformage de l'essence*

Nous observons une relation linéaire entre le débit total entrant et le rendement énergétique. Plus le débit est important, plus le temps de séjour diminue et donc plus l'avancement de la réaction chimique est réduit. La réaction de reformage n'a donc pas lieu de façon suffisamment rapide sur l'intervalle considéré. Afin de travailler à des valeurs de débits d'essence raisonnables, une valeur de 0.13 g/s a été choisi, correspondant à un débit total d'environ 0.5 L/s.

5.3.4 Étude du cas du vaporeformage pur

Nous nous sommes intéressés au vaporeformage pur car cette réaction permet d'obtenir un gaz relativement riche en H_2 et CO comparativement au cas où l'on utilise l'air comme oxydant (absence du diluant azote). L'évaluation des performances (rendement, taux de conversion) du système repose sur la connaissance du débit molaire des espèces en sortie. Ce dernier est estimé à l'aide de la conservation du nombre de moles d'azote contenues dans l'air. Dans le cas du vaporeformage pur, l'absence d'azote ne nous permet pas d'évaluer le débit molaire des produits avec suffisamment de précision, à moins de faire l'hypothèse de la conversion totale, ce qui n'est pas forcément le cas puisque des dépôts de suie ont notamment été observés. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence du rapport H_2O/C dans le cas du vaporeformage pur à travers la production de gaz de synthèse (voir figure 5.16). Pour l'ensemble de ces tests, une tuyère possédant un convergent-divergent, une longueur de 50 mm et un diamètre de 8 mm est utilisée.

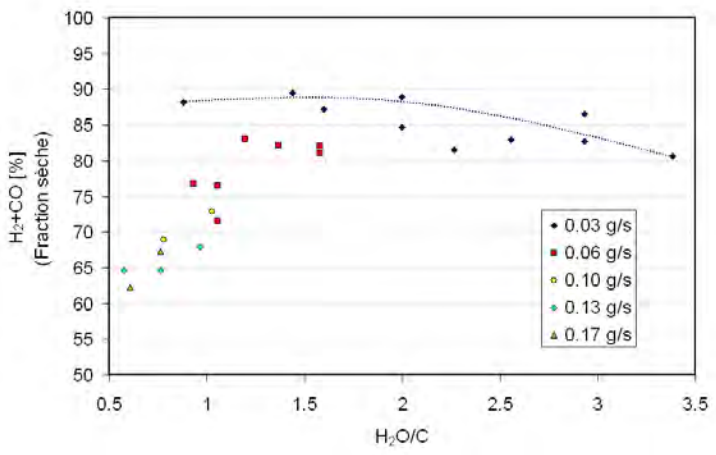


FIG. 5.16: *Influence du rapport H_2O/C sur la composition des gaz de sortie dans le cas du vaporeformage pur pour différents débits massiques d'essence*

Différents débits d'essence ont été testés (de 0.03 à 0.28 g/s), pour des débits totaux compris entre 50 et 300 mL/s. Notons aussi que la part de la puissance électrique plasma par rapport à la puissance chimique injectée (produit du débit massique d'essence par son pouvoir calorifique inférieur) couvre une gamme assez large comprise entre 11 et 67 %. Le maximum de production est observé pour des valeurs H_2O/C comprises entre 1 et 1.5 et des débits d'essence relativement faibles (0.03 et 0.06 g/s). De plus, la part de la production d'hydrogène dans le gaz de synthèse est comprise entre 68 et 69 %, ce qui correspond à la réaction stœchiométrique du vaporeformage pur, où une mole d'isooctane donne 8 moles de CO et 17 moles de H_2 :

$$\mathrm{C_8H_{18}} + 8\mathrm{H_2O} \rightarrow 8CO + 17\mathrm{H_2} \tag{5.5}$$

Les autres constituants en sortie sont CH_4 (environ 11 % pour H_2O/C = 1 et 7 % pour H_2O/C = 3) et CO_2 (0.5 % et 4 %). Une analyse complémentaire à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse a permis de mettre en évidence la présence de C_2 (environ 10 %) à faible H_2O/C.

Une analyse fine de la composition des gaz en sortie est présentée dans le tableau 5.5, grâce à des résultas obtenus à l'aide des deux systèmes d'analyse, dans les conditions : H_2O/C = 0.81, P = 1084 W, D_{E85} = 0.19 g/s, pour le reformage de l'E85.

Une étude de l'influence du débit total dans le cas du vaporeformage de l'essence vient confirmer l'effet du temps de séjour (voir figure 5.17) : plus celui-ci est important (faible débit total), plus la production de gaz de synthèse est privilégiée.

Cette relation est accentuée par le pourcentage PCI ($\%_{PCI}$), qui est le rapport entre la puissance électrique plasma et la puissance chimique injectée. En effet, le facteur $\%_{PCI}$ diminue avec le débit total puisque plus d'essence est injecté alors que la puissance électrique est globalement constante (entre 800 et 1200 Watts). Un rappport élevé permet une production plus importante de gaz de synthèse, comme illustré figure 5.18.

Dans le cas du vaporeformage pur, les conditions optimales pour produire un gaz riche en H_2 et CO sont donc les suivantes : rapport H_2O/C compris entre 1 et 1.5,

TAB. 5.5: *Comparaison GPG et baie d'analyse pour le cas du vaporeformage de l'E85. H_2O/C = 0.81, P = 1084 W, D_{E85} = 0.19 g/s*

	CPG	Baie d'analyse
H_2	55.54	52.44
CO	17.8	18.69
CO_2	5.9	6.05
CH_4	5.58	9.03
C_2	10.5	–
O_2	0.9	–
N_2	3.37	–
Total	99.65	86.21

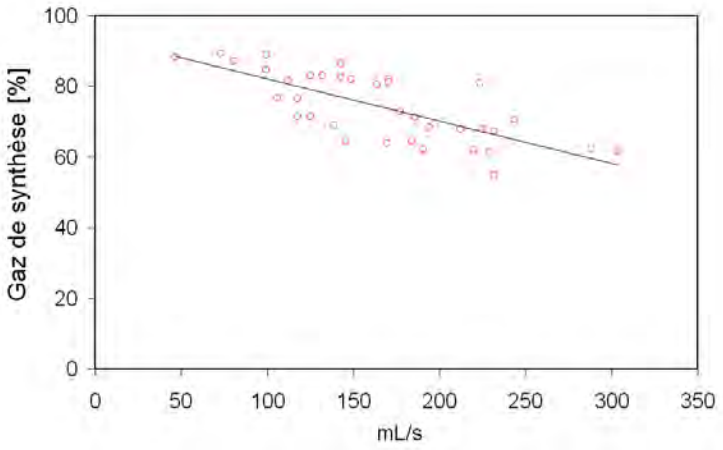


FIG. 5.17: *Influence du débit total sur la production de gaz de synthèse, pour différents rapports H_2O/C dans le cas du vaporeformage de l'essence*

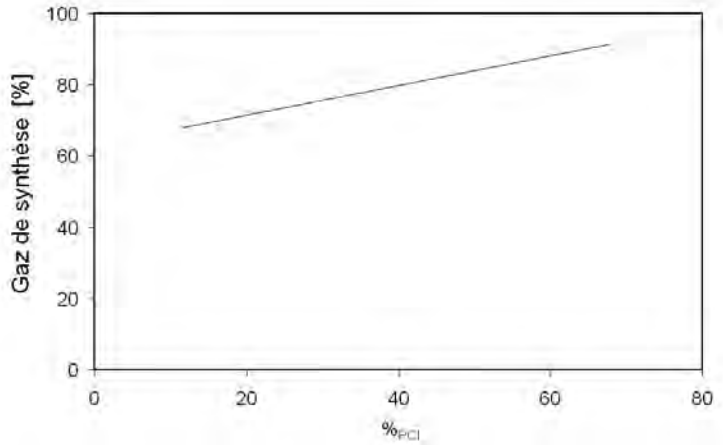


FIG. 5.18: *Influence du rapport $\%_{PCI}$ sur la production de gaz de synthèse, pour différents rapports H_2O/C dans le cas du vaporeformage de l'essence*

faible débit total, rapport $\%_{PCI}$ élevé et tuyère relativement courte. Bien entendu, en fonction des besoins de l'application et des possibilités du banc d'essai (puissance électrique et débits disponibles), il est possible d'évaluer les performances que l'on peut atteindre. Pour le cas où un débit de 0.13 g/s d'essence est nécessaire, pour une puissance électrique d'environ 1000 Watts, une production de gaz de synthèse d'environ 70 % (fraction sèche) est à envisager.

5.3.5 Influence de la pression

Des tests préliminaires en pression et en situation de reformage ont été réalisés, avec de l'E85. D'après les modèles (voir chapitre 4), la pression a une action positive sur la cinétique de la réaction. Afin de respecter les normes de sécurité, nous avons décidé de limiter l'étude de la pression dans les conditions de reformage à 1.5 atm (0.15 MPa). L'influence de la mise sous pression sur la production d'espèces et la température est représentée sur la figure 5.19. Une augmentation de la pression de 0.5 bars permet de produire plus de gaz de synthèse (+1.5 points d'H_2, +0.7 de CO) tandis qu'une baisse de production de CH_4 est observée. Nous observons aussi une augmentation significative de la température (+100 °C).

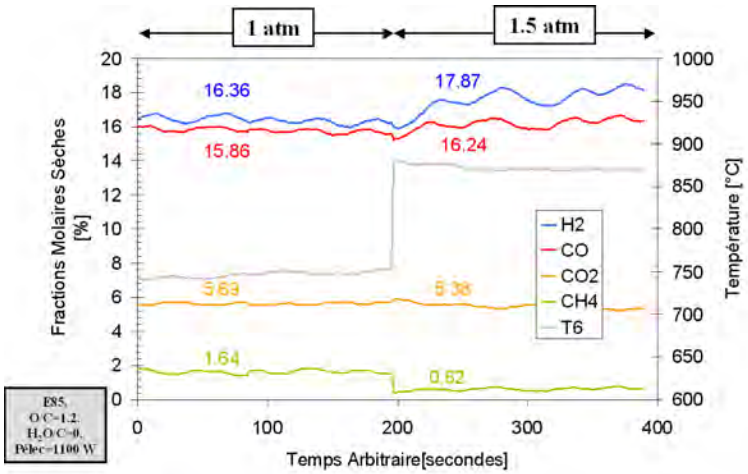


FIG. 5.19: *Résultats préliminaires de reformage sous pression. Oxydation partielle de l'E85*

5.3.6 Influence de la température du réacteur post-plasma

Afin d'obtenir un système compact et à haut rendement, les échanges thermiques doivent être particulièrement valorisés [1]. La température joue donc un rôle fondamental dans la réaction de reformage, particulièrement dans les régimes transitoires. L'ensemble des acquisitions a été réalisé dans les conditions de régime permanent, c'est-à-dire qu'une fois le système démarré, nous attendions que les différents paramètres (température, débit...) se stabilisent avant de débuter les tests, et chaque point de mesure était pris en compte une fois la stabilisation atteinte (environ 15 minutes). Afin d'évaluer l'effet du régime transitoire, nous avons réalisé le test suivant : dans les conditions de reformage autotherme, nous avons fait varier le rapport O/C

et débuté l'acquisition avant la stabilisation du système. Le paramètre pris en compte pour évaluer le régime permanent est la température mesuré par le thermocouple situé 6 cm en aval de la torche.

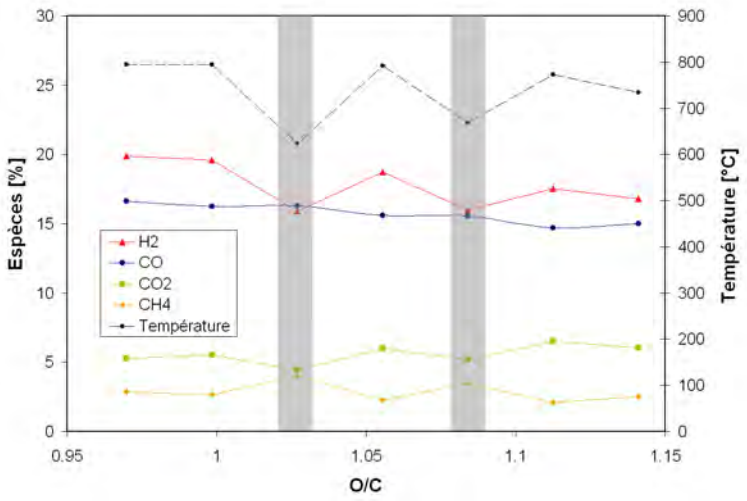


FIG. 5.20: *Influence de la température sur la composition des gaz de sortie à travers le rapport O/C. $H_2O/C = 0.37$ et $\%_{PCI} = 20$ %. Reformage de l'essence*

D'après les expériences précédentes, le régime permanent est atteint à environ 790 °C. Deux points ont été mesurés à des températures inférieures (624 et 669 °C), c'est-à-dire au début du test expérimental : O/C = 1.02 et O/C = 1.08. L'acquisition des autres points a eu lieu une fois le régime permanent atteint, c'est-à-dire lorsque le réacteur était suffisamment chaud. Les résultats du test sont représentés sur la figure 5.20. Les deux points « hors régime permanent » sont clairement identifiables car ils ne respectent pas la tendance de la production des espèces. Une sous-production de H_2 est notamment observée, en faveur d'une sur-production de CH_4. Nous assistons donc à une méthanation durant le régime transitoire. De plus, la production de CO est beaucoup moins sensible à la température.

5.4 Aspect multi-carburant

Les carburants utilisés possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Bien que l'ensemble des résultats obtenus lors de ces tests expérimentaux soit de façon générale applicable quel que soit le carburant, des ajustements éventuels peuvent être effectués. Nous traitons de ces adaptations dans cette partie.

Les test effectués pour le reformage du gazole ont mis évidence une production importante de suie, ainsi qu'une certaine difficulté à atteindre un régime permanent. La figure 5.21 représente le chronogramme du test conduit en oxydation partielle, c'est-à-dire l'évolution de la composition en sortie (valeurs sèches) en fonction du temps et des conditions initiales (variation du rapport O/C).

La mise à zéro des valeurs traduit un changement du filtre en entrée de la baie d'analyse dû à la saturation en suie : ce changement a lieu toutes les 6 minutes environ. Pour donner un ordre de grandeur, les tests de reformage de l'E85 dans les mêmes

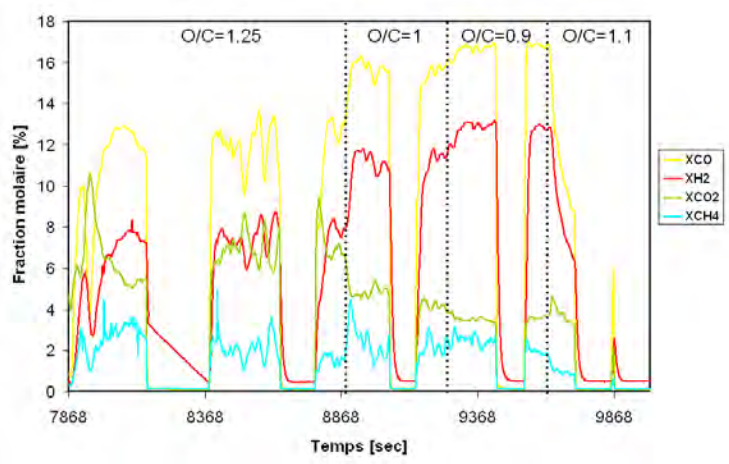


FIG. 5.21: *Oxydation partielle du gazole : chronogramme de la production des espèces (valeurs sèches)*

conditions peuvent durer 2 heures sans avoir à effectuer de changement de filtre... La conversion du gazole est donc très mauvaise, ce qui peut être expliqué par deux raisons : soit le volume réactionnel est très faible devant le diamètre de la tuyère, soit une grande partie du débit de carburant pénètre dans le réacteur sous forme liquide. Le gazole possède des caractéristiques différentes de l'essence et de l'éthanol, notamment au niveau de sa température d'ébullition et sa masse molaire. Le température de distillation du gazole est d'environ 370 °C, tandis qu'elle se situe aux alentours de 220 °C pour l'essence et l'éthanol. La température du gazole en entrée du réacteur sur la figure est significative : sa valeur est de 283 °C, température à laquelle seulement 50 % du gazole est évaporé...

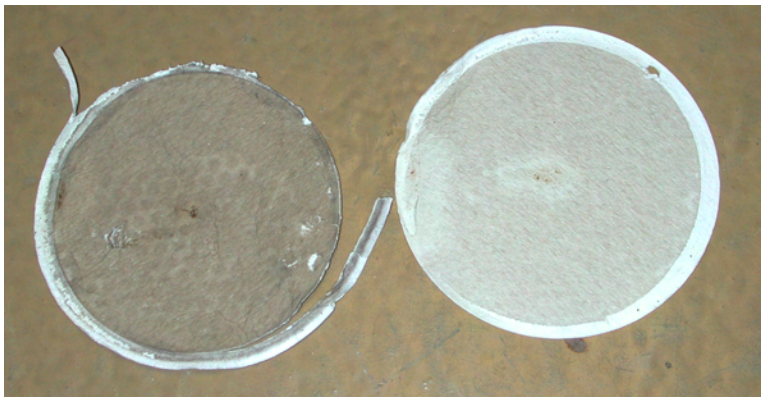


FIG. 5.22: *Photographie de deux filtres après 1H30 d'utilisation en reformage ATR. À gauche, reformage de l'essence ; à droite, celui de l'éthanol*

À l'inverse des tests effectués avec le gazole et même l'essence, l'éthanol et l'E85 présentent une production de suie très faible voir nulle. À titre d'exemple, la photographie figure 5.22 montre la juxtaposition de deux filtres retirés après environ 1H30 de manip dans les conditions standards de reformage autotherme : à gauche, dans le cas de l'essence ; à droite : dans le cas de l'éthanol. Cet effet est sans doute dû à

la masse moléculaire des composés à craquer, plus importante et donc plus difficile pour l'essence et/ou le gazole.

Concernant la longueur de la tuyère, nous nous sommes rendus compte lors de tests préliminaires à l'éthanol qu'une tuyère de 75 mm n'était sans doute pas adaptée : nous observions, en effet, une coloration importante de la tuyère, signe d'un chauffage excessif et donc d'un confinement de l'arc (voir figure 5.23). Dans le cas du reformage de l'éthanol (et de l'E85), la majorité de la puissance est apportée par le plasma, et non par l'air puisque l'enthalpie de la réaction pour ces composés n'est que faiblement exothermique (voir tableau 5.1). Pour cette raison, il devient plus difficile pour l'arc plasma de se développer. Une tuyère de longueur 55 mm, permettant un étirement plus aisée de la décharge, a été utilisée.

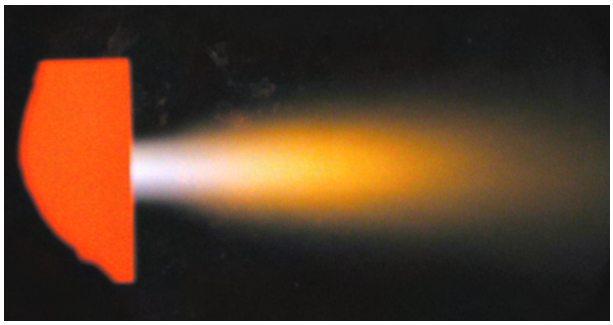


FIG. 5.23: *Photographie de la tuyère et de la zone post-plasma lors du reformage ATR de l'éthanol. L = 75 mm*

Concernant la longueur adéquate de la tuyère pour le gazole, la photographie figure 5.24 nous montre un phénomène bien développé pour L = 75 mm : l'arc s'accroche en bout de tuyère. Le volume réactionnel est donc suffisant. Remarquons au passage le dépôt de suie sur la paroi intérieure du hublot.

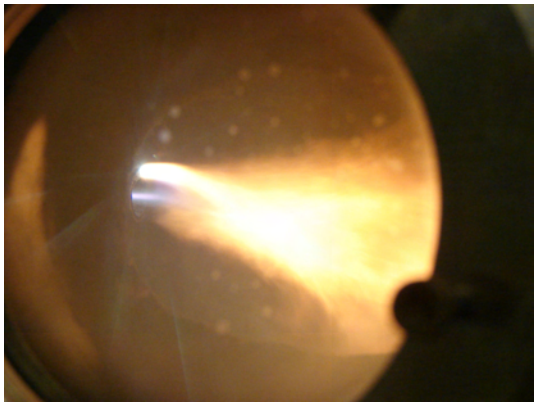


FIG. 5.24: *Photographie de la zone réactionnelle dans le cas de l'oxydation partielle du gazole*

Bien que des taux de performances intéressants aient été obtenus pour tous les carburants dans une configuration donnée, nous avons remarqué que la longueur de tuyère maximisant les performances était aussi dépendante des propriétés du carburant. Dans le cadre de l'utilisation du reformeur plasma, il pourrait donc être judicieux

d'adapter la longueur de tuyère en fonction du carburant à reformer afin d'optimiser le rendement énergétique. Un brevet concernant l'adaptation de la longueur de la tuyère dans le reformeur a été déposé suite à ces travaux [138].

Enfin, un récapitulatif des paramètres permettant d'optimiser la réaction de reformage en fonction du carburant est présenté tableau 5.6.

TAB. 5.6: *Récapitulatif des paramètres optimaux du réacteur en fonction du carburant*

Paramètres	Essence SP95	Éthanol	E85	Gazole
Longueur tuyère (L)	75 mm	55 mm	55 mm	75 mm
Diamètre tuyère (D)	8 mm	8 mm	8 mm	8 mm
O/C	[0.95-1.15]	[1-1.2]	[1-1.2]	[0.95-1.15]
H_2O/C	[0.2-0.4]	[0-0.2]	[0-0.2]	-

Pour le reformage de l'essence et de l'E85, carburants pour lesquels la majorité des tests ont été réalisés, nous pouvons relever les performances maximales atteintes :

Rendement énergétique η	:	40-47 %
Taux de conversion χ	:	80-95 %
Sélectivité H_2 S_{H2}	:	50-62 %
kW H_2	:	3.2 kW
Puissance électrique	:	1.2 kW

5.5 Conclusion du chapitre

Les phases de tests expérimentaux ont concerné l'étude de l'architecture d'une part et celle des paramètres chimiques d'autre part (composition initiale, débit total, puissance électrique injectée...) afin de connaître les conditions les plus favorables permettant l'obtention d'un système performant (rendement η élevé) et stable (production en continu).

Concernant l'étude la géométrie de la tuyère, nous avons pu observer que la longueur de la tuyère et la présence d'un convergent-divergent à son extrémité étaient des paramètres sensibles dans le cas réactif. Toutefois, les conditions « idéales » de la géométrie se sont avérées différentes du cas « non-réactif » (chapitre 3). En effet, une longueur de tuyère comprise entre 55 et 75 mm et l'absence de CD (extrémité « droite ») sont des paramètres nécessaires à l'amélioration des performances de la réaction de reformage. De plus, nous avons pu observer qu'une longueur plus faible était nécessaire dans le cas du reformage ATR de l'éthanol ou de l'E85, par rapport aux cas essence et gazole, du fait sans doute d'une enthalpie de réaction plus faible (voir tableau 5.2).

De plus, nous avons démontré dans ce chapitre le caractère versatile du reformeur plasma : il est possible de produire de l'hydrogène dans des conditions convenables à partir d'essence (SP95), d'éthanol, d'E85 et de gazole. Cet aspect multi-carburant est un avantage majeur par rapport aux technologies de reformage catalytique, beaucoup plus sensibles à la nature du carburant.

La détermination des conditions optimales de fonctionnement repose sur un compromis entre les différents paramètres. Des conditions de mélange correspondant à des rapports O/C et H_2O/C situés aux alentours de 1 et 0.4, respectivement, permettent d'optimiser la production d'hydrogène. De façon plus générale, un débit total faible et un rapport $\%_{PCI}$ élevé sont favorables à l'obtention d'un système performant. Toutefois, ces conditions imposent des débits d'hydrogène assez faibles et une puissance électrique disponible importante, des conditions qui ne sont pas forcément compatibles avec l'application embarquée. Des essais préliminaires en pression ont permis de souligner le caractère favorable de l'opération (augmentation de la température, production de gaz plus favorable). De plus, nous avons pu souligner l'importance de la température du réacteur post-plasma, qui nous amène à un double constat. Premièrement, il est nécessaire de limiter les pertes thermiques dans cette zone du réacteur ; deuxièmement, le système doit être capable d'atteindre rapidement sa température d'équilibre lorsque les conditions d'entrée varient afin de maximiser la production de gaz de synthèse (notion d'inertie).

Un outil précieux lors de ces différents tests a été la mise en place d'un hublot de visualisation nous permettant un accès visuel direct sur la zone plasma. Toutefois, il faut préciser qu'un tel dispositif crée un « puits thermique » (principalement par rayonnement) à un point critique du réacteur. Les résultats obtenus, notamment ceux de rendement énergétique, sont donc a priori en deçà de ceux potentiellement accessibles une fois le réacteur « fermé »(isolation thermique)...

CHAPITRE 6

Modélisation versus expérimentation

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéressons à la comparaison entre les résultats issus de la simulation numérique et ceux issus des tests expérimentaux. Cette étape est nécessaire afin de valider les modèles élaborés, étape à partir de laquelle le modèle pourra être utilisé en mode prédictif (conception, dimensionnement).

La première partie du chapitre est consacrée à la présentation d'un modèle d'arc simple élaboré dans le cas non-réactif, basé sur un bilan d'échange thermique (méthode de généralisation). Celui-ci peut nous permettre d'avoir accès à certaines données caractéristiques de l'arc plasma, non-accessibles sur notre banc d'essai (rayon de l'arc, température sur l'axe...). La suite du chapitre s'intéresse, logiquement, à l'utilisation des modèles présentés au chapitre 4 dans le cadre de la réaction de reformage assistée par plasma. Une comparaison entre les résultats issus du modèle 1D et ceux obtenus notre banc d'essai est d'abord effectuée (essence, E85). Étant donné que nous n'avons pas effectué de tests au méthane, seul carburant pouvant être utilisé avec le modèle 2D axisymétrique, nous nous sommes servis de résultats issus de la littérature.

6.1 Cas de l'arc en milieu non-réactif

La comparaison des résultats obtenus avec notre dispositif haute tension/faible courant et des modèles (caractéristique U-I) issus de la littérature est d'abord effectuée, dans le cas d'une décharge dans l'air. Constatant les limites de ces approches, un modèle a été spécifiquement étudié. Nous nous sommes particulièrement intéressés au modèle **fil chaud**, développé à partir des travaux de Pellerin *et al* ([115]) de façon à obtenir un modèle pouvant décrire les régimes observés. Une large gamme de points

de mesure a été utilisée, contrairement à l'étude de Pellerin *et al* (seulement 2 points de mesure...).

6.1.1 Comparaison avec les modèles issus de la littérature

Les modèles d'arc type caractéristique U-I ont été présentés dans le chapitre 1. Il s'agit des expressions d'Ayrton (version simplifiée de Nottingham [105]), Zhidovich (élaborée en 1968, [108]) et Yas'ko (1990, [107]).

Nous avons tout d'abord tracé log E = f(log(I)) afin de vérifier l'existence de la relation de Nottingham pour notre cas d'étude et identifier les coefficients A et n. Trois séries de mesure de débits différents ont ainsi été testées (voir figure 6.1).

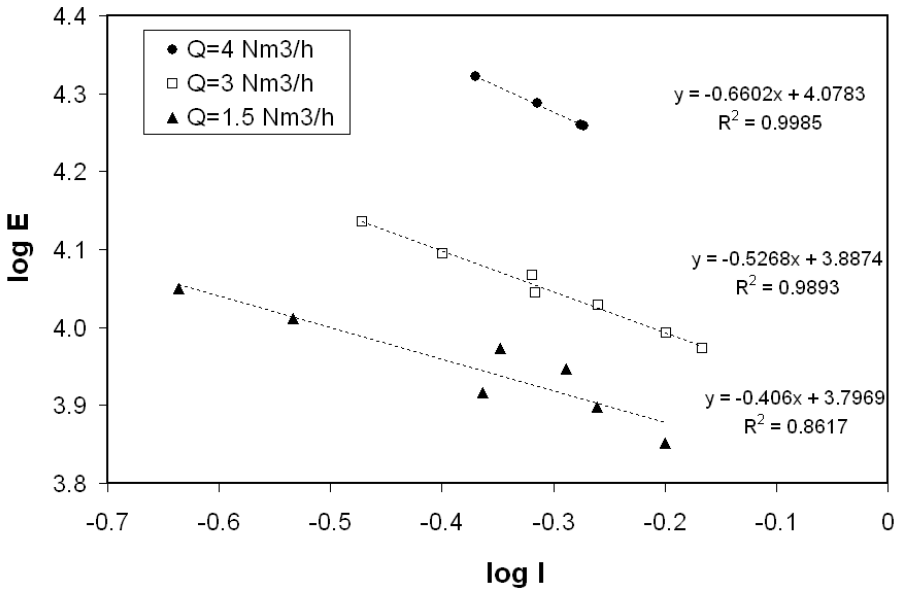


FIG. 6.1: *Identification des coefficients A et n de l'équation de Nottingham [105] appliquée à notre système*

Nous observons une relation linéaire entre les deux données ; à partir desquelles nous pouvons extraire les valeurs de A et n, reportées dans le tableau 6.1. Ces dernières sont des fonctions croissantes du débit d'air. Bien que l'ordre de grandeur pour les valeurs de n soit cohérent avec la littérature (voir tableau 1.4 du chapitre 1), ce n'est pas le cas pour le coefficient A, qui varie entre 6 000 et 11 000, alors que la littérature nous donne des valeurs comprises entre 20 et 300...

TAB. 6.1: *Valeurs des coefficients A et n de l'expression de Nottingham*

$\mathbf{Q}_{air}$	A	n
1.5 Nm^3/h	6 264	0.40
3 Nm^3/h	7 716	0.52
4 Nm^3/h	11 748	0.66

Les expressions de Yas'ko et Zhidovich ont ensuite été calculées en fonction de nos conditions expérimentales, et confrontées aux variations de tensions en fonction du

courant (caractéristique U-I) mesurées sur notre banc d'essai (représentation figure 6.2). Nous pouvons observer une pente négative pour les trois courbes, caractéristique des arcs hors équilibre. Ensuite, bien que l'expression de Yas'ko se rapproche de nos résultats expérimentaux, une erreur de 20 % environ est observée (plus de 70 % pour l'expression de Zhidovich). Ces écarts peuvent s'expliquer par le fait que les deux expressions utilisées ont été élaborées et validées pour des courants importants, situés bien au–dessus des valeurs de courant auxquelles nous travaillons (entre 50 et 600 A, contre 0.2-0.6 A pour notre cas).

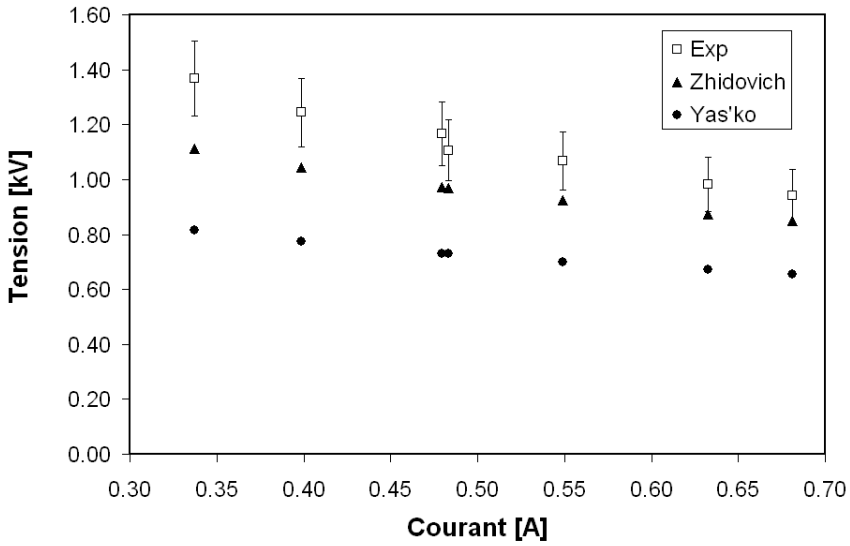


FIG. 6.2: *Comparaison entre les expressions de Zhidovich (▲) et Yas'ko (●), et nos données expérimentales (□), pour le cas de l'air*

Les modèles existants dans la littérature n'apparaissent donc pas adaptés à notre application (décharge faible courant, inférieur à 0.6 A). Un modèle de caractéristique courant–tension doit donc être développé, ce qui sera discuté plus en détails dans la partie suivante.

6.1.2 Élaboration d'un modèle d'arc

Le modèle développé ici repose sur la résolution de l'équation de Elenbaas-Heller grâce à la méthode du flux de potentiel. Celle-ci nous fournit une expression du rayon de l'arc en fonction du champ électrique. Un bilan d'énergie entre l'arc et le gaz environnant est ensuite effectué (méthode du fil chaud).

Résolution de l'équation de Elenbaas-Heller à l'aide du potentiel du flux de chaleur

Plusieurs auteurs ont utilisé le potentiel de flux de chaleur S, qui permet de travailler avec une seule fonction variable, σ (conductivité électrique), et de s'affranchir du caractère fortement non-linéaire de la conductivité thermique χ en fonction de la température.

$$S(T) = \int_0^T \chi(T)dT \tag{6.1}$$

Relation entre la conductivité électrique σ et le potentiel de flux de chaleur S

$$\sigma = K\,(S - S_1) \tag{6.2}$$

D'après Bacri et Raffanael [139], nous avons, pour l'air à pression atmosphérique et des températures situées entre 4000 K et 7000 K, les valeurs suivantes : K = 3.95x10^{-2} Ω^{-1} W^{-1} et S_1 = 1160 W.m^{-1} (pour $T = 4000\ K$). Ces valeurs sont valables pour des températures faibles correspondant à des faibles courants, ce qui est notre cas.

Il a été démontré que l'équation de Elenbaas-Heller peut s'écrire sous la forme d'une équation différentielle de Bessel d'ordre 0, à l'aide de variables adimensionnelles appropriées [140] :

$$x^2\frac{d^2}{d^2x}U + x\frac{d}{dx}U + x^2\beta^2U = 0 \tag{6.3}$$

avec $U = \frac{S-S_1}{S_1-S_2}$ (S_2 : valeur du potentiel de flux de chaleur sur l'axe), $x = \frac{r}{r_c}$, $\beta = r_c\sqrt{K}E$.

À l'intérieur de l'arc (0<r<r_c), U(x) est donc de la forme :

$$U(x) = U_m J_0(\beta x) \tag{6.4}$$

où $J_0(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 0.

Nous obtenons alors le système d'équation suivant [113] :

$$Syst = \begin{cases} r \leq r_c \;\Rightarrow\; S(r) - S_1 = (S_2 - S_1)J_0(\sqrt{K}Er) \\ r \geq r_c \;\Rightarrow\; S(r) - S_1 = 1.25(S_2 - S_1)ln\frac{r}{r_c} \\ \\ r \leq r_c \;\Rightarrow\; \sigma(r) = K(S_2 - S_1)J_0(\sqrt{K}Er) \\ r \geq r_c \;\Rightarrow\; \sigma(r) = 0 \\ \\ W = 2.48\pi(S_2 - S_1) \\ r_c = \frac{2.4}{\sqrt{K}E} \end{cases}$$

Modèle du fil chaud - Convection forcée

Ce modèle effectue un bilan d'échange thermique entre l'arc (fil chaud) et le débit de gaz environnant, principalement fonction du rayon de l'arc r_c et de la vitesse relative entre l'arc et le gaz. La température au centre de l'arc T_0 est ensuite obtenue à l'aide de l'équation de Elenbaas–Heller et la méthode du potentiel de flux de chaleur décrite précédemment.

Dans cette approche, on stipule que la frontière entre l'arc et la gaine froide est définie, pour le cas de l'air, pour un rayon r_c tel que T(r_c) = 4000 K, température à laquelle la conductivité σ commence à être non-négligeable. L'arc produit de la chaleur sous forme d'effet Joule. La puissance créée W par unité de longueur s'écrit :

$$W = EI \tag{6.5}$$

Nous considérons les hypothèses supplémentaires suivantes : champ électrique E, puissance dissipée W et intensité du courant I constants le long de l'arc, conduction aux parois et rayonnement négligé. L'échange de chaleur entre l'arc et la gaine froide a donc lieu essentiellement par convection forcée. La puissance dissipée par unité de longueur s'écrit donc aussi :

$$W = 2\pi r_c h \left(T_c - T_m\right) \tag{6.6}$$

où la température de mélange s'écrit :

$$\begin{aligned} T_m &= \frac{T_c + T_\infty}{2} \\ &\approx \frac{T_c}{2} \end{aligned}$$

Le rayon de l'arc r_c est ensuite exprimé selon la formule obtenue grâce à la résolution de l'équation de Elenbaas-Heller (fonction de K et E), tandis que le terme d'échange convectif va être fonction de la nature de l'écoulement et de formules semi-empiriques extraites de la littérature. En effet, nous avons :

$$h = \frac{\chi_m N_u}{2r_i} \tag{6.7}$$

En fonction de l'écoulement, différentes expressions de Nu (nombre de Nusselt) peuvent être utilisées (détaillées dans la suite). Enfin, il est important de préciser que le modèle fil chaud est complémentaire aux modèles effectuant des bilans d'énergie à l'intérieur de la colonne d'arc, qui permettent par exemple d'évaluer le rayon et la température de l'arc.

6.1.3 Cas du régime GlidArc d'un plasma d'air

Dans le régime d'arc glissant, on considère que l'arc est un cylindre perpendiculaire au débit de gaz (voir figure 6.3). Des corrélations semi-empiriques permettent d'exprimer le terme d'échange convectif *h* en fonction des caractéristiques de l'écoulement (nombres de Nusselt et de Reynolds) (voir tableau 6.2 [141]) :

$$\begin{aligned} h &= \frac{\chi_m N_u}{2r_i} \\ N_u &= C R_e^n \\ R_e &= \frac{2 r_c V \rho_m}{\mu_m} \end{aligned}$$

L'égalité $W = EI$ nous permet alors de calculer le champ électrique E, la puissance dissipée par unité de longueur W et le rayon de l'arc [115] :

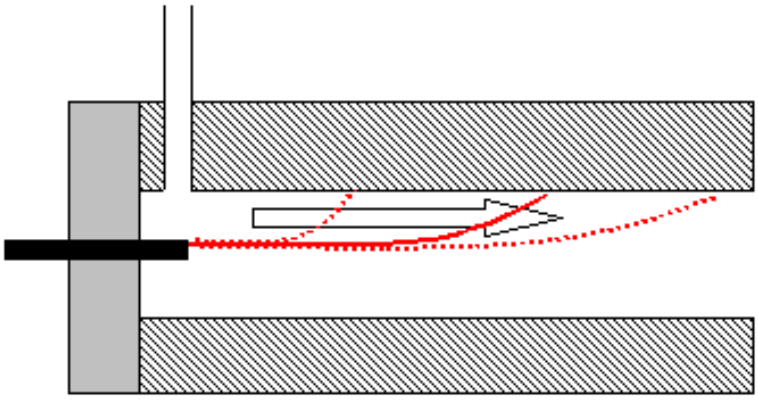


FIG. 6.3: *Schéma configuration GlidArc*

TAB. 6.2: *Valeurs de n et C en fonction de R_e pour la convection forcée entre un gaz et un cylindre d'axe perpendiculaire [141]*

R_e			n	C
1	-	4	0.330	0.891
4	-	40	0.385	0.821
40	-	4 000	0.466	0.615
4 000	-	40 000	0.618	0.174
40 000	-	250 000	0.805	0.0239

$$E = A\frac{V^{1-\gamma}}{I^{\gamma}} \tag{6.8}$$

$$W = A\,(VI)^{1-\gamma} \tag{6.9}$$

$$r_c = \frac{2.4}{A\sqrt{K}}\frac{I^{\gamma}}{V^{1-\gamma}} \tag{6.10}$$

$$L_M = \frac{U_B}{A}\frac{I^{\gamma}}{V^{1-\gamma}} \tag{6.11}$$

où L_M est la longueur maximale de l'arc, U_B la tension de claquage et V la vitesse relative de l'arc par rapport au gaz. Les coefficient γ et A s'expriment :

$$\gamma = \frac{1}{n+1}$$

$$A = \left(\pi C \chi_m \frac{T_c}{2}\right)^{\gamma}\left(\frac{4.8\rho_m}{\mu_m\sqrt{K}}\right)^{1-\gamma}$$

Champ électrique et puissance dissipée par unité de longueur

Les conditions opératoires sont les suivantes : rayon de la tuyère R = 12 mm, longueur de tuyère L = 100 mm, intensité I = 500 mA, pression atmosphérique. Nous avons fait varier le débit d'air entre 0.3 et 5.5 N.m^3/h.

Les valeurs γ et A du modèle *Fil chaud* sont fonctions des valeurs n et C du nombre de Reynolds et de la température de mélange, prise égale à 2000 K. Pour cette série de tests expérimentaux, nous avons γ=0.682 et A=2316. Les résultats issus de la comparaison entre les valeurs expérimentales et celles issues du modèle *fil chaud* sont présentés sur la figure 6.4. Plus le débit augmente, plus les échanges convectifs entre l'arc et le gaz environnant sont importants et plus la puissance dissipée est importante, d'où un champ électrique plus important avec le débit.

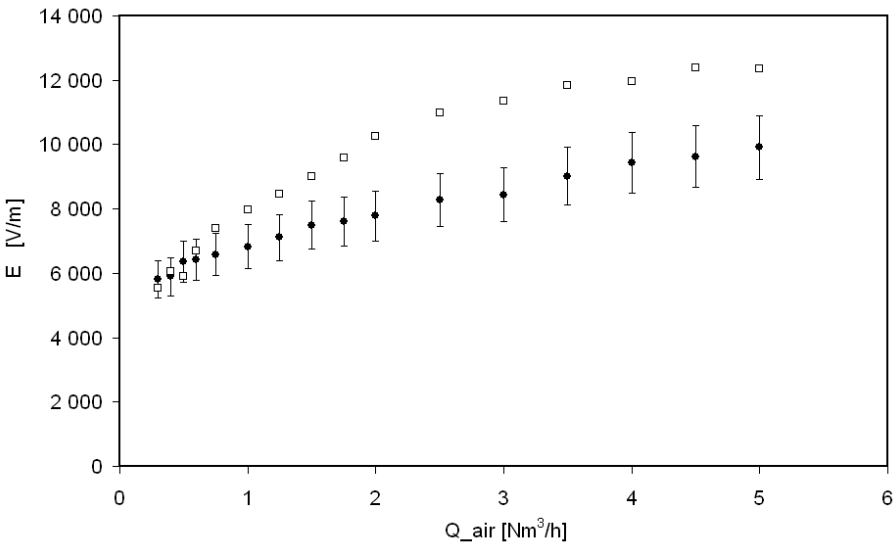


FIG. 6.4: *Variation du champ électrique E : comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle fil chaud. γ=0.682 et A=2316*

Les valeurs γ et A sont calculées à partir, notamment, des caractéristiques du mélange environnant (densité, viscosité, ...) prises pour une température égale à 2000 K. Il est possible d'ajuster ces paramètres afin d'obtenir une meilleure corrélation. Les résultats figure 6.5 nous montrent la corrélation observée pour des valeurs γ=0.682 et A=2000. Les tendances observées au niveau du modèle reflètent le comportement expérimental.

Rayon de l'arc et température axiale

En supposant le modèle fil chaud cohérent pour nos conditions, nous pouvons extraire des données non-accessibles expérimentalement, telles la température axiale T_0 ou encore le rayon r_c de l'arc. L'influence du débit d'air sur ces données est illustré sur la figure 6.6. Nous rappelons que le rayon de l'arc est défini pour une température de 4000 K.

Nous avons vu figure 6.4 que le champ électrique était une fonction croissante du débit. Il en est donc de même pour la puissance dissipée par effet Joule, d'où l'augmentation de la température axiale T_0. Á l'inverse, le rayon de l'arc diminue sous l'influence du débit. Deux phénomènes peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, l'augmentation du débit entraîne une augmentation du champ de vitesse et donc un resserrement des lignes de flux ([32]). Ensuite, l'augmentation de l'effet Joule conduit

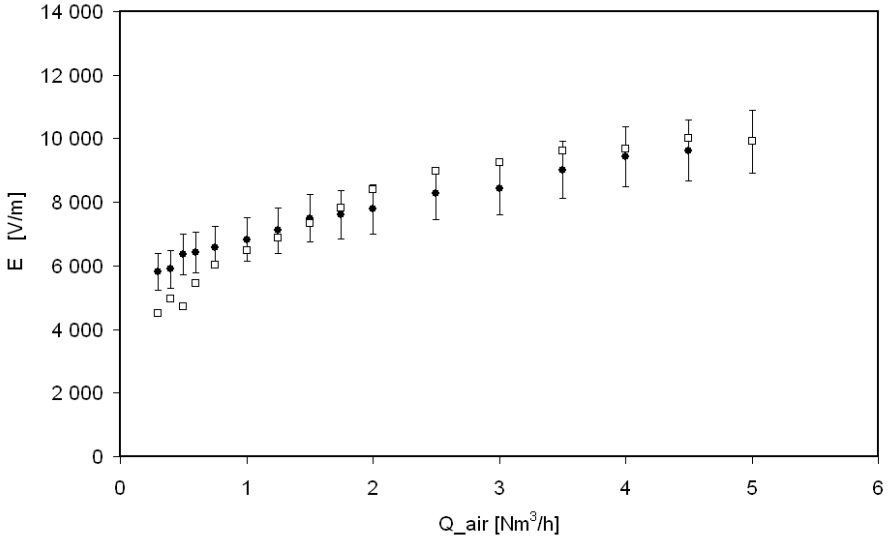


FIG. 6.5: *Variation du champ électrique E : comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle fil chaud. γ=0.682 et A=2000*

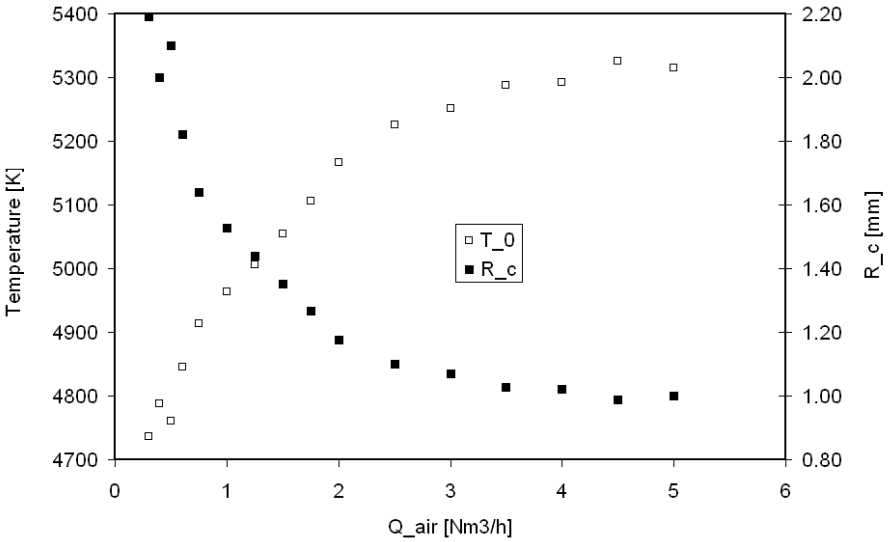


FIG. 6.6: *Variation de la température axiale et du rayon d'arc en fonction du débit, d'après le modèle fil chaud.γ=0.682 et A=2000*

à une augmentation de la densité de courant : le fait de travailler à courant constant a pour conséquence de diminuer la section de passage du courant, et donc le rayon de l'arc. Cet effet a été observé lors de simulations à l'aide de modèles plus complexes type 2 T [116]. Notons enfin que le rayon de l'arc semble tendre vers une valeur asymptotique limite, estimée à 1 mm.

6.1.4 Cas du régime quasi-continu d'un plasma d'air

Les conditions opératoires (notamment débit et intensité) peuvent permettre à l'arc de trouver un point d'accroche préférentiel à l'extrémité de la tuyère : on parle de régime quasi-continu car l'arc ne subit plus de cycle extinction/ré-allumage, sa longueur va juste subir quelques fluctuations dues au niveau de turbulence élevé autour du point d'accroche.

Dans ce cas, nous nous rendons compte que les conditions énoncées au paragraphe précédent ne peuvent être appliquées telles quelles : la vitesse de l'arc est quasiment nulle et les pertes observées sont beaucoup plus importantes que celle prédites par le modèle. Ceci est dû au choix de la corrélation du nombre de Nusselt : la direction du débit de gaz et le comportement de l'arc ne sont plus les mêmes.

L'arc quasi-continu peut être considéré comme étant composé de deux parties :

- Une partie axiale, parallèle à l'écoulement de longueur environ égale à celle de l'électrode cylindrique,
- Une partie d'axe perpendiculaire à l'écoulement, située à l'extrémité de l'électrode, zone de fortes turbulences.

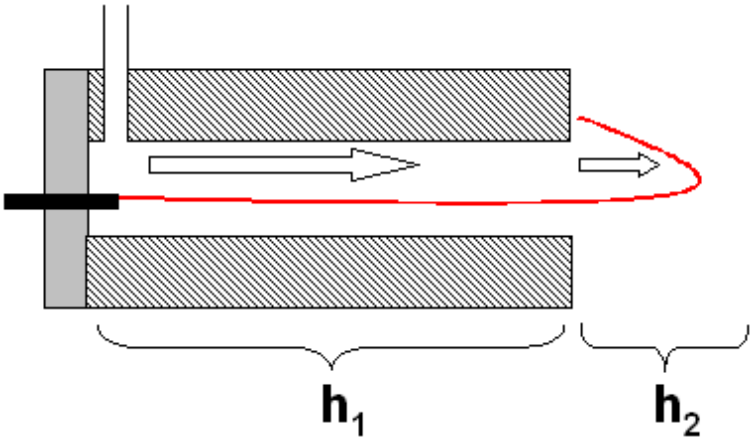


FIG. 6.7: *Schéma configuration quasi-continu*

Le terme h de l'équation (6.6) peut alors s'exprimer comme la somme de deux termes, de la façon suivante (voir également figure 6.7) :

$$\begin{aligned} h &= h_1 + h_2 \\ &= \chi_m \left(\frac{Nu_1}{D_h} + \frac{CR_e^n}{2r_c} \right) \end{aligned} \tag{6.12}$$

où h_1 repésente le terme d'échange pour une convection forcée entre deux cylindres concentriques, Nu_1 le nombre de Nusselt associé, D_h le diamètre hydraulique (différence entre le diamètre interne de l'électrode et celui de l'arc) et le terme h_2 le terme d'échange pour une convection forcée entre un débit de gaz et un cylindre d'axe perpendiculaire au jet.

Pour un cylindre d'axe parallèle au débit de gaz, deux corrélations sont proposées par Bird *et al* [142] :

$$Nu = (0.4Re^{\frac{1}{2}} + 0.06Re^{\frac{2}{3}})Pr^{0.4}\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{6.13}$$

$$Nu = (0.376Re^{\frac{1}{2}} + 0.057Re^{\frac{2}{3}})Pr^{\frac{1}{3}} + 0.92\left[ln\left(\frac{7.4055}{Re}\right) + 4.18Re\right]^{-\frac{1}{3}} Re^{\frac{1}{3}}Pr^{\frac{1}{3}} \tag{6.14}$$

Une troisième relation du nombre de Nusselt en fonction des dimensions est relevée dans [141] et reportée dans le tableau 6.3.

TAB. 6.3: *Valeurs du nombre de Nusselt pour un espace annulaire concentrique avec parois à flux surfacique constant*

Y	Nu	Y	Nu
0.15	9.69	0.6	5.91
0.2	8.5	0.7	5.72
0.3	7.24	0.8	5.58
0.4	6.58	0.9	5.47
0.5	6.18	1.0	5.38

Y est le rapport entre le rayon intérieur et le rayon extérieur, *i.e.* le rayon de l'arc et celui de la tuyère . Les trois expressions du nombre de Nusselt sont respectivement notées Nu_a, Nu_b et Nu_c. La comparaison entre ces corrélations et nos résultats expérimentaux est montrée sur la figure 6.8. Nous observons des tendances assez proches pour les trois relations du nombre du Nusselt (équations 6.13 et 6.14, et tableau 6.3) et les résultats expérimentaux sur la gamme (1 - 5.5 N.m^3/h). Pour des débits inférieurs à 1 N.m^3/h, nous observons des divergences, liées d'une part au fait que l'écoulement est très laminaire dans cette zone (cf. étude précédente sur le régime quasi-continu) et que l'arc est très étiré ; d'où une importante incertitude sur la longueur réelle de l'arc.

6.1.5 Consistance des modèles

Nous aimerions obtenir un modèle auto-consistant, c'est-à-dire capable de calculer toutes les données nécessaires (caractéristique courant-tension, W, E, rayon d'arc, température axiale, densité électronique...) à partir des entrées du banc d'essai (débit de gaz, température, géométrie de la tuyère et courant injecté). Les modèles « Glid-Arc » et « Quasi-continu » dépendent tous les deux d'un paramètre supplémentaire : la fréquence de l'arc pour le premier ; la longueur d'arc pour le second.

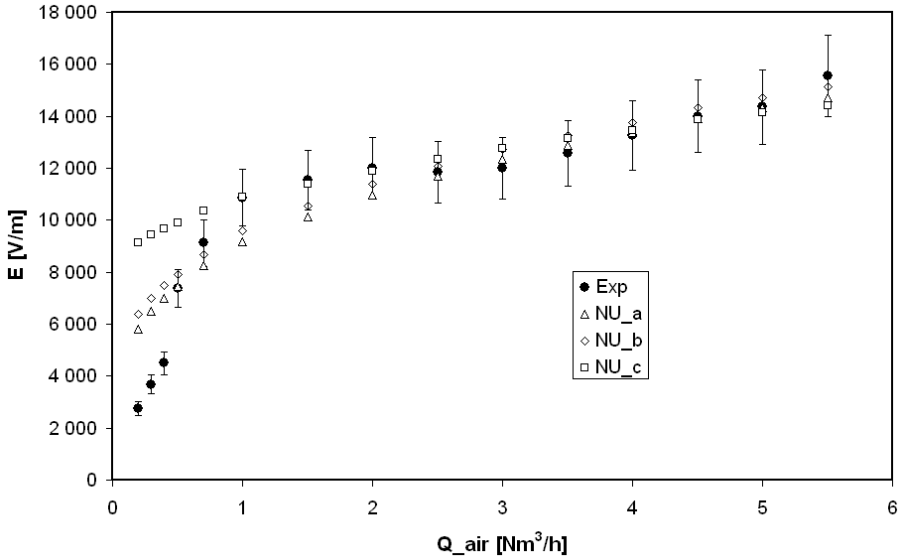


FIG. 6.8: *Comparaison entre les résultats issus des tests expérimentaux et ceux issus des 3 corrélations du Nusselt, pour le régime quasi-continu, en fonction du débit d'air (Longueur et diamètre de tuyère : 100 mm et 8 mm)*

Cas GlidArc

A l'aide des nombreux résultats expérimentaux que nous possédons, nous cherchons à établir une relation entre la débit d'air Q, le rayon et la longueur de tuyère (R et L) et la fréquence de glissement f_0 :

$$f_0 = g(Q, R, L)$$

En effet, nous observons à première vue une relation linéaire entre Q et f_0 (voir figure 6.9). De plus, la fréquence de l'arc augmente lorsque l'on diminue le rayon de la tuyère : l'arc est plus confiné. La fréquence est aussi fonction de la longueur de tuyère (voir 6.10) : une longueur de tuyère moins importante augmente la fréquence de glissement. En résumé, un débit plus important tend à augmenter la fréquence, tandis que l'effet inverse est obtenu avec le rayon et la longueur de tuyère.

Cas régime quasi-continu

Ici, nous cherchons à obtenir une relation entre la longueur de l'arc L et le débit de gaz Q :

$$L = h(Q)$$

Nous avons déduit la longueur de l'arc à l'aide du champ électrique calculé par le modèle et de la tension moyenne mesurée (quotient du second sur le premier...).

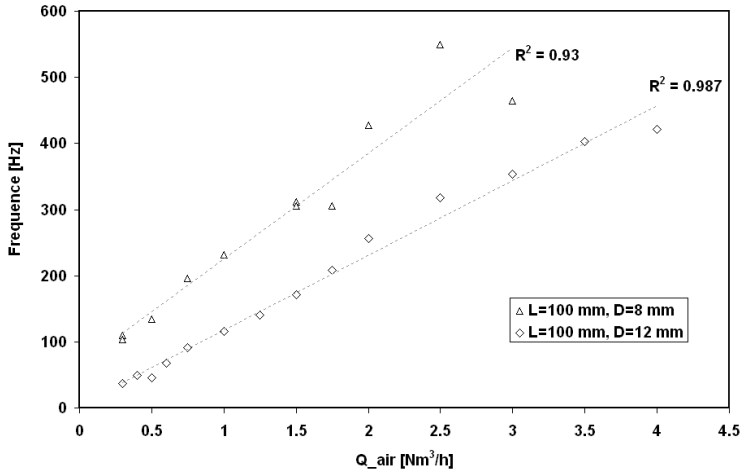


FIG. 6.9: *Relation linéaire entre la fréquence de glissement et le débit d'air*

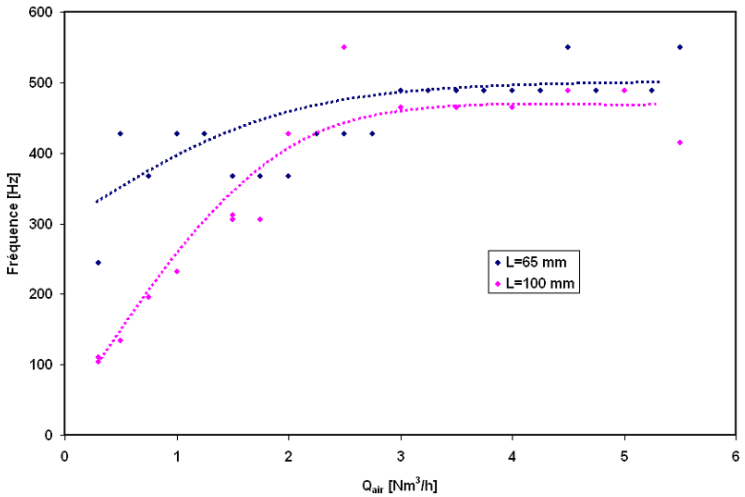


FIG. 6.10: *Influence de la longueur de la tuyère sur la fréquence de glissement*

6.1.6 Utilisation du modèle

La comparaison entre les résultats obtenus avec notre torche plasma et ceux issus du modèle fil chaud permet de conclure à une relativement bonne validité de ce dernier. Nous avons donc utilisé la valeur du rayon de l'arc issue du modèle afin de calculer la densité du courant J, nous permettant de connaître la densité électronique grâce aux équations 6.15 et 6.16, en émettant l'hypothèse d'un plasma hors-équilibre.

$$N_e = \frac{J}{e.V_e} \tag{6.15}$$

où e représente une charge électronique. La vitesse électronique de dérive V_e peut s'exprimer de façon analytique en fonction du champ réduit E/N [143]. Ainsi, pour des valeurs E/N comprises entre 0.3 et 12 (ce qui est notre cas), nous avons :

$$V_e = -3.2\left(\frac{E}{N}\right)^4 + 92.6\left(\frac{E}{N}\right)^3 - 928.1\left(\frac{E}{N}\right)^2 + 5128.4\left(\frac{E}{N}\right) + 2184.3 \tag{6.16}$$

La figure 6.11 illustre l'influence du débit d'air sur la densité électronique, pour les régimes GlidArc et quasi-continu. Tout d'abord, la densité électronique est comprise entre 5.10^{19} et 3.10^{20} m^{-3}, ce qui nous permet de dire, compte tenu des valeurs de températures calculées plus haut (voir figure 6.6), que le plasma n'est pas à l'équilibre thermodynamique. De plus, la densité électronique est une fonction croissante du débit d'air : plus la température de l'arc augmente, plus celui-ci se rapproche de l'équilibre.

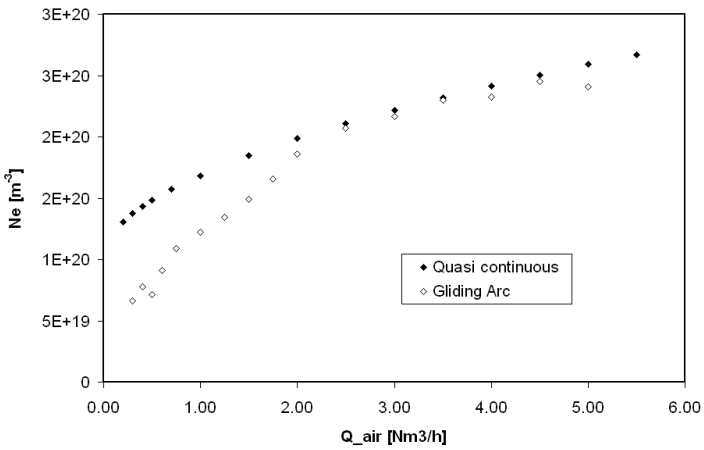


FIG. 6.11: *Calcul de la densité électronique en fonction du débit d'air, pour les régimes GlidArc et quasi-continu*

6.1.7 Cas d'un plasma d'eau

Nous tentons dans cette partie d'appliquer le modèle fil chaud sur le cas d'une décharge dans l'eau. La difficulté ici repose sur l'absence de données fiables sur la relation entre la conductivité électrique et le potentiel flux de chaleur, décrite de façon

linéaire par Bacri et Raffanel [139] pour le cas de l'air (voir équation (6.2)), dont l'expression est nécessaire pour le modèle fil chaud. Toutefois, nous allons tenter d'évaluer cette relation grâce à des calculs thermodynamiques réalisés à l'aide du logiciel T&TWinner.

Nous avons d'abord calculé l'expression du potentiel de flux de chaleur, puis tracé l'évolution de la conductivité électrique de l'eau en fonction du potentiel de flux de chaleur (voir figures 6.12 et 6.13).

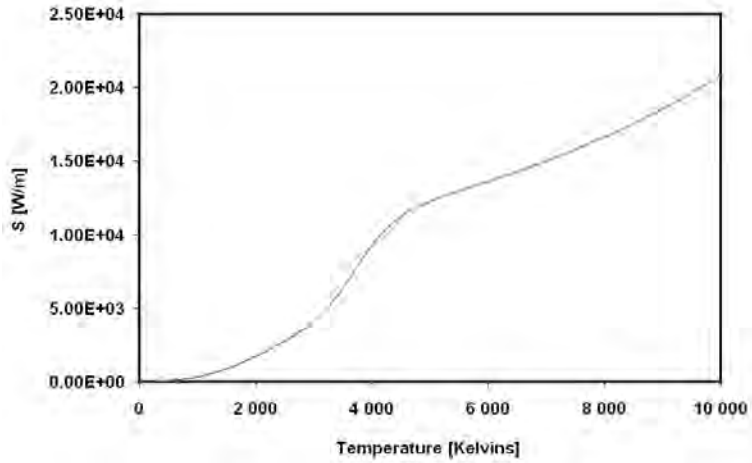


FIG. 6.12: *Potentiel du flux de chaleur en fonction de la température (cas de l'eau)*

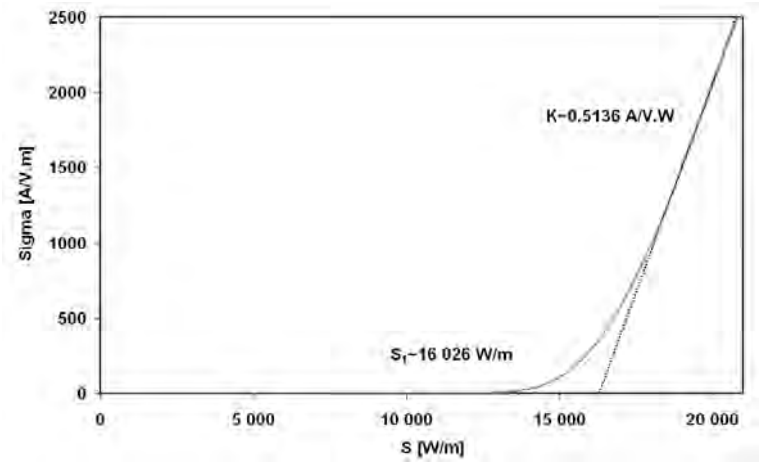


FIG. 6.13: *Conductivité électrique en fonction du potentiel du flux de chaleur (cas de l'eau)*

L'expression $\sigma = K(S_2 - S_1)$ n'est alors valable que sur l'intervalle de température [7640, 1000], avec K = 0.5136 A/V.W et S_1 = 16 026 W/m. Nous avons ensuite adopté une démarche empirique afin de trouver les expressions de γ et A, en postulant qu'il existait une relation entre le champ électrique, la vitesse relative de l'arc et l'intensité, du type de celle développée plus haut dans le cas d'un régime GlidArc pour l'air :

$$E = A\frac{V^{1-\gamma}}{I^{\gamma}} \tag{6.17}$$

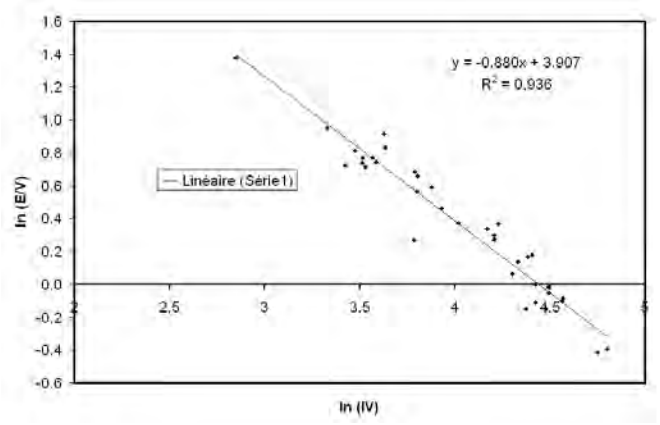


FIG. 6.14: *Recherche d'une relation semi-empirique pour l'eau*

Pour cela, nous nous sommes basés sur une série de points expérimentaux (environ 40) réalisés à l'aide d'une même géométrie (longueur : 30 mm, diamètre : 8 mm), pour des débits compris entre 0.09 et 0.32 g/s et des intensités comprises entre 200 et 550 mA. Nous avons tracé une courbe de type log(E/V) = f(log(VI)), reportée sur la figure 6.14. Une régression linéaire (méthode des moindres carrés) nous a alors permis d'extrapoler les valeurs suivantes pour les coefficients : γ = 0.88 et A = 8410. En utilisant la valeur de K trouvée plus haut et les propriétés de gaz, nous avons calculé les valeurs C et n : C = 34 et n = 0.13. Ces valeurs sont assez éloignées des valeurs semi-empiriques du tableau 6.2 énoncées pour le cas d'un arc soufflé par un débit de gaz perpendiculaire. Cet écart peut être lié à une erreur sur la valeur K, calculée de façon approximative, et sur les propriétés de la vapeur d'eau. Néanmoins, une approche semi-empirique nous permet d'élaborer la relation de type E = f(I,V) ci-dessous pour un plasma d'eau en régime GlidArc (voir comparaison figure 6.15).

$$E = 8410\frac{V^{0.12}}{I^{0.88}} \tag{6.18}$$

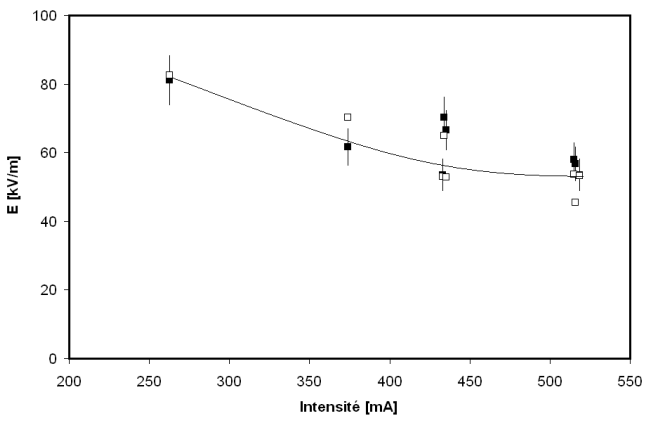


FIG. 6.15: *Variation du champ électrique E en fonction du courant : comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle fil chaud. γ = 0.88 et A = 8410. Débit d'eau : 0.32 g/s*

6.2 Comparaison entre les résultats expérimentaux et les modèles dans le cas du reformage

6.2.1 Méthane

Nous n'avons pas effectué de tests expérimentaux au méthane. Toutefois, la littérature est assez riche concernant l'étude expérimentale du reformage du méthane assisté par plasma. Nous avons choisi de modéliser à l'aide de notre modèle 2D axisymétrique les résultats publiés en 2007 par Kim *et al* [55], du Centre de Recherche sur les Systèmes Environnementaux (Korea Institute of Machinery and Materials, République de Corée). Cette équipe a travaillé sur l'oxydation partielle du méthane à l'aide d'une technologie relativement proche de la notre et a étudié le lien entre la longueur de l'arc et l'efficacité du procédé, la longueur de l'arc augmentant linéairement avec la puissance injectée dans le système. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de notre modèle 2D axisymétrique est représentée sur les figures 6.16 et 6.17.

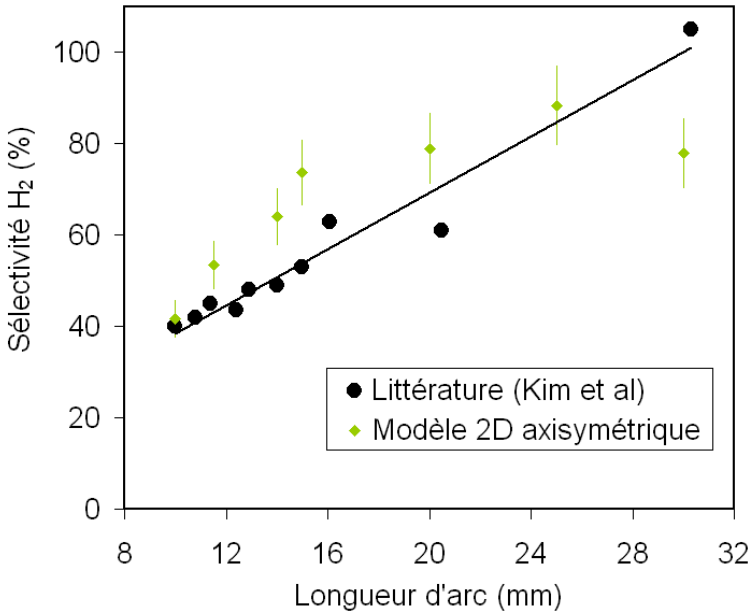


FIG. 6.16: *Sélectivité H_2 en fonction de la longueur d'arc : comparaison entre les résultats expérimentaux de Kim et al [55] et notre modèle 2D axisymétrique*

La variation de la sélectivité H_2 calculée par notre modèle respecte globalement la tendance observée par Kim *et al*, sauf pour le point correspondant à une longueur d'arc de 30 mm. Nos résultats sont légèrement supérieurs aux points expérimentaux, ce qui peut s'expliquer par la non-idéalité du réacteur du laboratoire. En effet, ce dernier n'est pas parfaitement adiabatique et contient donc des pertes thermiques qui viennent diminuer les performances, alors que notre modèle considère les parois du réacteur comme étant adiabatiques. Concernant le point « divergent » (correspondant à une longueur de 30 mm), plusieurs explications peuvent être avancées. Tout d'abord, ce point est relativement excentré des autres points, et la sélectivité H_2 associée est de 105 % : la validité de ce point peut donc être légitimement remise en

cause puisque la donnée expérimentale va à l'encontre du principe de conservation de la matière. De plus, une grande quantité d'énergie a été nécessaire pour réaliser ces conditions ; la puissance électrique injectée correspondant à plus de la moitié (52 %) de la puissance thermique (débit de méthane). Dans ces conditions, la température de l'arc atteint des valeurs très importantes et des effets liés par exemple à la présence d'électrons peuvent entrer en compte, mais ces derniers ne sont pas considérés dans notre modèle.

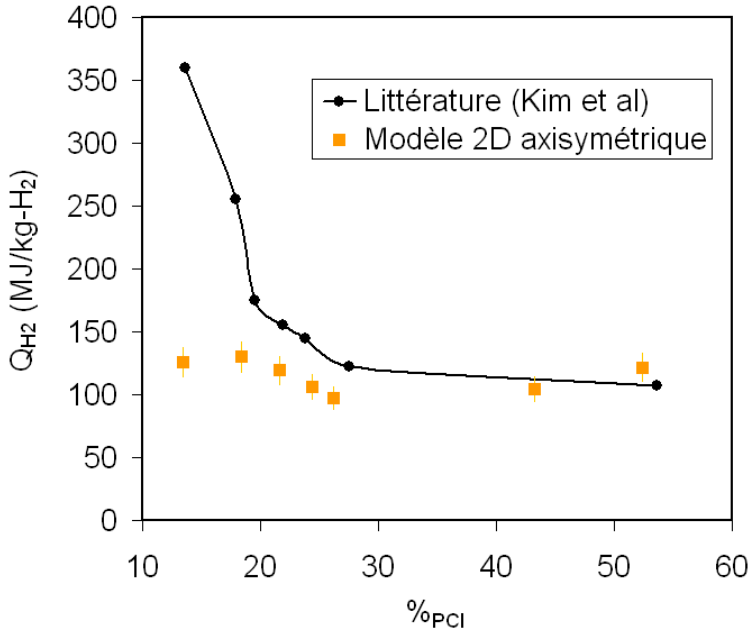


FIG. 6.17: *Coût énergétique en fonction du rapport $\%_{PCI}$: comparaison entre les résultats expérimentaux de Kim et al [55] et notre modèle 2D axisymétrique*

Comme stipulé par les auteurs, la représentation en fonction de la longueur d'arc semble être la plus appropriée. Toutefois, nous nous sommes aussi intéressés à l'influence du rapport $\%_{PCI}$, facteur variant sur une gamme comprise entre 10 et 52 %. La figure 6.17 nous montre l'effet de ce paramètre sur le coût énergétique (énergie nécessaire à la production d'1 kg de H_2). Même si la tendance n'est respectée par le modèle que sur un domaine compris entre 18 et 30 %, la comparaison apporte des éléments intéressants. Tout d'abord, le modèle prédit un coût énergétique environ 3 fois moins important que celui obtenu expérimentalement pour un rapport $\%_{PCI}$ de 13 %. Une grande partie de l'énergie apportée lors des manipulations ne participe donc pas à la réaction de reformage puisqu'une énergie 3 fois moindre apparaît comme étant suffisante. Là encore, les pertes thermiques du réacteur du laboratoire doivent y être pour beaucoup. Ensuite, l'écart entre les prédictions du modèle et les valeurs expérimentales semblent diminuer avec le rapport $\%_{PCI}$, c'est-à-dire que plus la part de l'énergie électrique dans l'énergie totale (énergie électrique + énergie chimique liée à l'apport de carburant) apportée au système augmente, plus elle semble être utilisée efficacement pour la réaction de reformage. En effet, nous pouvons considérer que le modèle représente un cas « idéal », où aucune perte thermique n'a lieu.

Afin d'estimer l'impact des pertes thermiques dans le réacteur, nous avons ajou-

ter un terme « puits » dans l'équation de la chaleur du modèle 2D axisymétrique. La figure 6.18 représente l'influence de ces pertes thermiques sur la sélectivité H_2. Celles-ci ont donc un réel impact sur les performances du réacteur. Nous n'avons aucune information concernant la température et la nature du matériau constituant le réacteur, il est donc difficile d'évaluer les pertes réelles. La sélectivité H_2 mesurée expérimentalement pour ces conditions est de 61 % (voir [55]).

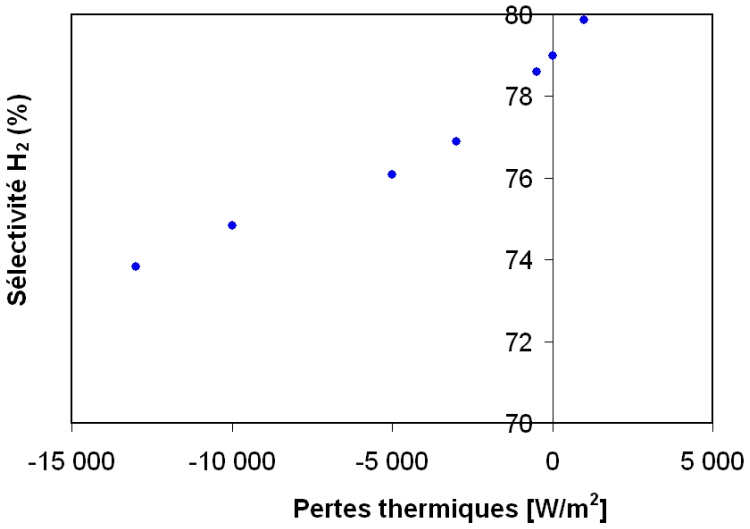


FIG. 6.18: *Sélectivité H_2 en fonction des pertes thermiques (estimées pour les résultats de Kim et al [55]) à l'aide de notre modèle 2D axisymétrique. Longueur d'arc : 20 mm, Puissance injectée : 400 W*

6.2.2 Isooctane

Comme discuté précédemment, il n'est pas possible à l'heure actuelle d'effectuer des simulations de reformage de molécules lourdes telles que l'éthanol ou l'isooctane à l'aide du modèle 2D axisymétrique. En effet, le logiciel Fluent ne donne pas la possibilité d'utiliser des schémas cinétiques comportant plus de 50 réactifs. Or, les schémas contenant de l'isooctane, par exemple, prennent en compte au minimum 150 espèces. Pour cette raison, nous avons dû limiter la comparaison entre la modélisation et nos résultats expérimentaux au cas du modèle 1D. Cette comparaison a eu lieu pour deux cas différents dans les conditions de reformage autotherme : variation du rapport O/C avec $H_2O/C = 0.43$ et $\%_{PCI} = 18$ % ; variation du rapport H_2O/C avec O/C = 1, $\%_{PCI} = 12$ %. De plus, nous avons décidé de faire varier le rayon de l'arc, qui est un paramètre ajustable du modèle 1D, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 4. Différents rayons d'arc ont été testés (de 0.5 à 3 mm) à travers leur influence sur le taux de conversion et le rendement énergétique du système ; les résultats majeurs sont présentés sur les figures 6.19 et 6.20.

Concernant la variation du rapport O/C, la valeur la plus proche des résultats expérimentaux (pour les conditions expérimentales données) est un rayon situé entre 1 et 2 mm. Notons que cette valeur est en concordance avec les observations qualitatives obtenues lors des tests expérimentaux. Un rayon d'arc de 1 mm peut donc être

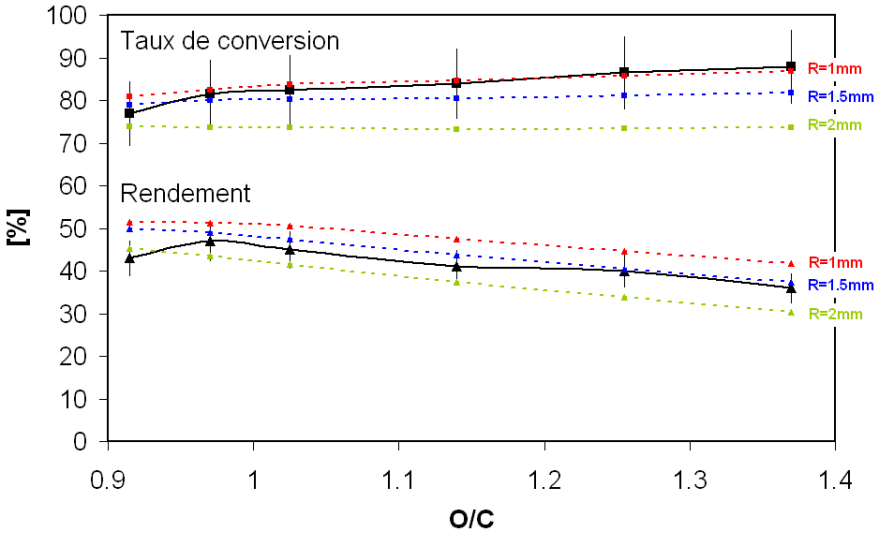


FIG. 6.19: *Influence du rapport O/C sur le rendement et le taux de conversion. Comparaison entre les données expérimentales (en noir) et les données issues du modèle 1D, pour différents rayons d'arc*

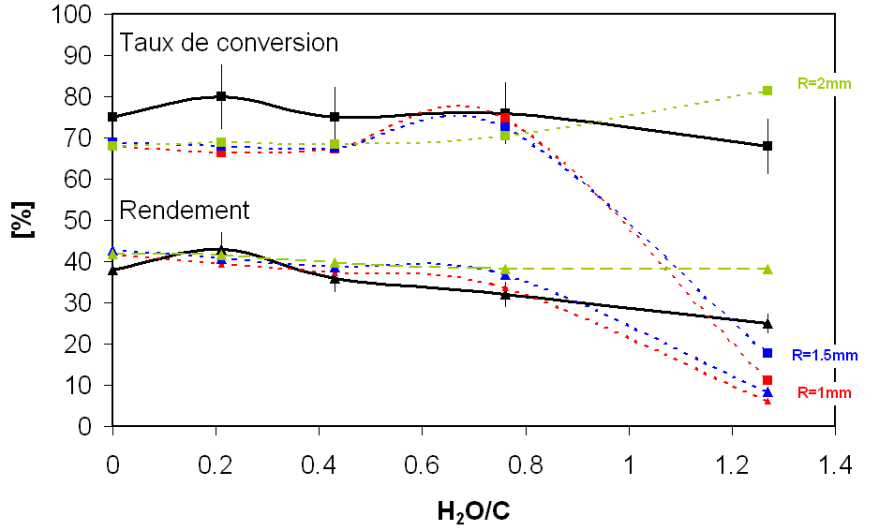


FIG. 6.20: *Influence du rapport H_2O/C sur le rendement et le taux de conversion. Comparaison entre les données expérimentales (en noir) et les données issues du modèle 1D, pour différents rayons d'arc*

considéré comme convenable, soit un rapport α de 0.0625 (fraction du débit massique traversant la zone d'arc électrique).

Le graphe figure 6.20 présentant la variation du rapport H_2O/C montre une divergence importante en fonction du rayon et par rapport aux résultats expérimentaux pour un rapport H_2O/C élevé (1.27). Celle-ci est particulièrement importante pour le taux de conversion, pour lequel le modèle indique une chute du taux pour des rayons de 1 et 1.5 mm, alors qu'une légère augmentation est observée pour un rayon de 2 mm. Notons tout de même que pour des valeurs plus faibles du rapport, les valeurs du modèle sont toutes cohérentes avec les observations expérimentales. Cette divergence importante peut donc s'expliquer par la nature des schémas cinétiques utilisés. En effet, ces derniers ont été développés pour des cas d'oxydation importante (combustion, rapport O/C supérieur à 3...) pour des mélanges comportant des quantités très faibles d'eau. Le fait de travailler avec un rapport élevé nous place donc dans un cas pour lequel les schémas que nous possédons ne sont pas applicables. Le recours à ce modèle 1D est donc limité aux cas où le rapport H_2O/C est inférieur à une certaine valeur (environ 1 dans nos conditions opératoires).

6.2.3 E85

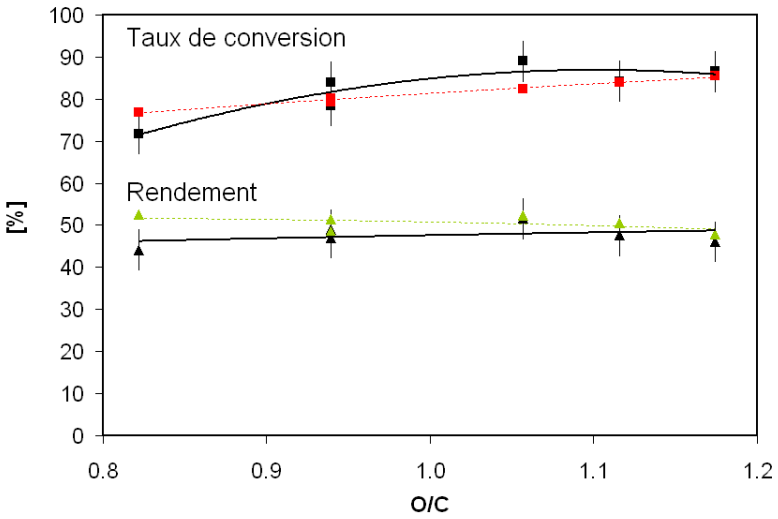


FIG. 6.21: *Influence du rapport O/C sur le rendement et le taux de conversion. Comparaison entre les données expérimentales (en noir) et les données issues du modèle 1D. Oxydation partielle E85*

Là encore, seule une comparaison à l'aide du modèle 1D a été possible. La figure 6.21 présente l'influence du rapport O/C sur le taux de conversion et le rendement énergétique dans le cas de l'oxydation partielle de l'E85 (H_2O/C = 0, $\%_{PCI}$ compris entre 17 et 20 %), et compare les valeurs expérimentales à celle obtenues avec le modèle 1D. Nous observons une correspondance assez proche entre les deux types de résultats, ce qui nous permet de valider l'utilisation du modèle 1D pour la simulation du reformage de l'E85.

L'Annexe C présente une étude de pré-dimensionnement réalisée en vue de l'application éventuelle de la technologie plasma à la dépollution Diesel, basée sur l'utilisation du modèle 1D. Celle-ci n'est pas reportée dans ce chapitre car nous nous plaçons dans des conditions de mélange différentes du cas reformage.

6.3 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des travaux de modélisation à travers des comparaisons avec des résultats expérimentaux afin d'évaluer leur validité, mais aussi à travers le recours aux modèles comme outils de conception de réacteur.

Nous avons tout d'abord développé un modèle d'arc permettant de décrire avec une bonne cohérence la relation tension-courant en fonction du débit, du régime d'arc et de la configuration géométrique (rayon et longueur de tuyère) dans le cas d'une décharge dans l'air. Ce modèle est basé sur la résolution de l'équation de Elenbaas-Heller à l'aide de la méthode du flux de potentiel de chaleur, couplé à des corrélations semi-empiriques concernant l'expression du coefficient d'échange convectif entre l'arc et le débit de gaz environnant. En plus des caractéristiques U-I de l'arc, ce modèle permet d'obtenir des informations telles que le rayon de l'arc et la température axiale. Ces travaux nous ont aussi permis d'extraire une relation empirique sur le comportement de la décharge dans l'eau, indépendante du débit de vapeur d'eau. Bien que cette approche « physique » soit basée sur des hypothèses fortes, elle permet d'avoir des résultats en fonction de la variation de nombreux paramètres, facilement accessibles et exploitables pour le dimensionnement de torches plasma.

L'exploitation des modèles décrits au chapitre 4 a ensuite été réalisée. La comparaison des résultats issus du modèle 1D avec ceux issus de tests expérimentaux effectués au laboratoire a mis en évidence une bonne corrélation pour des rapports H_2O/C inférieurs à 1 et des rayons d'arc compris entre 1 et 1.5 mm. Ces observations ont été validées dans les cas de l'essence et de l'E85. La validation du modèle 2D axisymétrique a nécessité des résultats expérimentaux extérieurs concernant le reformage du méthane, extraits de [55]. Bien qu'une bonne cohérence du modèle ait été observée, certains écarts peuvent s'expliquer par des pertes thermiques dans les conditions de laboratoire, non prises en compte par notre modèle. Un terme « puits » peut toutefois être ajouté à l'équation de conservation de l'énergie afin de refléter les pertes thermiques.

Conclusion générale

Aujourd'hui, la production d'hydrogène est principalement réalisée à partir de vaporeformage du gaz naturel, dans des centrales de grandes dimensions, travaillant à de fortes pressions (jusqu'à 20 atm) et caractérisées, entre autres, par une forte inertie. Compte tenu de la nécessité d'adapter cette production à des systèmes décentralisés à encombrement limité (problématique du stockage), tels les véhicules particuliers, la solution **reformage embarqué** à partir d'hydrocarbures liquides représente une technologie intéressante de transition d'une économie « tout fossile » vers une économie basée sur une utilisation de l'hydrogène à grande échelle. Parmi les procédés spécifiques développés à l'heure actuelle, le reformage assisté par plasma s'affiche comme étant une alternative originale et prometteuse, compte tenu des difficultés et limites technologiques rencontrées par les procédés « classiques » de catalyse hétérogène (compacité du réacteur, temps de réponse relativement courts, sensibilité très faible aux impuretés et compatibilité avec une large variété de carburant).

L'état de l'art du reformage assisté par plasma amène le constat suivant : si les dispositifs type « arc tournant » obtiennent les meilleures performances (à mettre en relation avec la présence de températures élevées et d'un volume réactionnel conséquent), il est maintenant nécessaire de rendre compétitive la technologie à travers une amélioration de son efficacité et une mise en avant claire de ses apports (aspect multi-carburant, temps de réponse...), rendues possible à travers une caractérisation précise. Cette dernière peut avoir lieu suivant une démarche expérimentale (étude paramétrique technologique) et/ou théorique (élaboration de modèles performants). Les objectifs de ce travail de thèse, réalisé au Centre Énergétique et Procédés, s'inscrivent directement dans cette optique.

Nous avons caractérisé, dans un premier temps, l'influence de l'écoulement sur le comportement de la décharge haute tension/faible courant à travers une étude expérimentale dans les conditions non-réactives (air, vapeur d'eau). Un mode de polarité « inverse » (anode-pointe) a tout d'abord été adopté car il présente un domaine d'existence du régime quasi-continu plus étendu (en fonction du débit de gaz et de

l'intensité du courant, mais aussi de la géométrie de l'électrode cylindrique) et une érosion de l'électrode-pointe moindre par rapport à la polarité « normale ». L'étude de la géométrie de l'électrode cylindrique a ensuite montré le rôle important de la longueur et du diamètre de la tuyère, ainsi que celui de la présence du convergent–divergent (CD). Les effets observés ne sont notamment pas les mêmes en fonction du fluide testé. La création d'une décharge dans un débit de vapeur d'eau nécessite des conditions géométriques précises (faible longueur et présence d'un CD), liées sans doute à une capacité calorifique importante. Les décharges dans l'air sont, elles, réalisables sur une gamme beaucoup plus large de configurations. La nature de l'écoulement en régime quasi-continu a aussi été caractérisée : un écoulement laminaire (R_e<2 000) présente des faibles tensions et des longueurs de zone plasma importantes ; tandis qu'en régime turbulent, nous pouvons observer un milieu plasma plus dense et lumineux, avec des valeurs de tension élevées et des composantes radiales marquées. Enfin, un effet favorable de la pression a été observé dans l'intervalle [0.1 MPa ; 0.35 MPa] dans le cas de l'air : puissance dissipée et longueur d'arc croissantes avec la pression, stabilisation des fluctuations.

En milieu réactif (reformage), ensuite, nous avons pu observer que la longueur de la tuyère et la présence d'un convergent-divergent à son extrémité étaient des paramètres sensibles. De plus, nous avons montré le caractère versatile du reformeur plasma : il est possible de produire de l'hydrogène dans des conditions convenables à partir d'essence (SP95), d'éthanol, d'E85 et de gazole. Cet aspect multi-carburant est un avantage majeur par rapport aux technologies de reformage catalytique. Il s'est avéré qu'une longueur de tuyère plus faible était nécessaire dans le cas du reformage ATR de l'éthanol ou de l'E85, par rapport aux cas essence et gazole, du fait sans doute d'une enthalpie de réaction plus faible. La détermination des conditions optimales de fonctionnement repose sur un compromis entre les différents paramètres. Des conditions de mélange correspondant à des rapports O/C et H_2O/C situés aux alentours de 1 et 0.4, respectivement, permettent d'optimiser la production d'hydrogène. De façon plus générale, un débit total faible et un rapport $\%_{PCI}$ (rapport entre la puissance électrique délivrée par le plasma et le pouvoir calorifique de l'hydrocarbure injecté) élevé sont favorables à l'obtention d'un système performant. Toutefois, ces conditions imposent des débits d'hydrogène assez faibles et une puissance électrique disponible importante, des conditions qui sont difficilement compatibles avec l'application embarquée. Des essais préliminaires en pression ont permis de souligner le caractère favorable de l'opération (augmentation de la température, production de gaz plus favorable). De plus, nous avons pu souligner l'importance de la température du réacteur post-plasma, qui nous amène à un double constat. Premièrement, il est nécessaire de limiter les pertes thermiques dans cette zone du réacteur ; deuxièmement, le système doit être capable d'atteindre rapidement sa température d'équilibre lorsque les conditions d'entrée varient afin de maximiser la production de gaz de synthèse (notion d'inertie).

La modélisation de l'écoulement (approche CFD) a montré l'établissement rapide (env. 6 mm en aval de l'entrée des réactifs) d'un écoulement à symétrie axiale et d'un mélange homogène dans le réacteur, lié à la présence de forts phénomènes de cisaillement et de turbulence dans la zone d'injection. Les travaux de cinétique chimique ont ensuite été effectués suivant une approche similaire à celle rencontrée dans les études de combustion (modèles de réacteur, schémas cinétiques), en modélisant le plasma

comme un terme de source de chaleur. Un modèle 0D PSR (milieu homogène, puissance plasma appliquée à l'ensemble des espèces du volume) a tout d'abord montré l'intérêt de la mise sous pression sur l'efficacité du procédé, en opposition avec des résultats issus d'un modèle thermodynamique. Une question importante concernant le rôle du plasma dans l'activation de la réaction a été abordée à l'aide d'un modèle 1D hétérogène : bien que la thermique joue un rôle fondamental, la production de radicaux mono-atomiques semble intervenir de façon non-négligeable dans l'accélération de la réaction et la maximisation de la production de gaz de synthèse, soulignant ainsi l'apport de la technologie par rapport aux systèmes dont le fonctionnement repose uniquement sur une activation thermique (chauffage). La sensibilité du modèle au schéma cinétique a enfin été mise en évidence, révélant l'importance du choix du schéma dans la validation des résultats. Le dernier modèle étudié est le modèle 2D axisymétrique, basé sur un couplage entre les approches CFD et cinétique. Celui-ci nous permet de mieux comprendre les effets liés à la diffusion et turbulence. Nous avons aussi la possibilité de cartographier avec précision le rôle de chaque espèce dans la réaction globale (influence de l'eau, notamment).

Le développement d'un modèle simplifié d'arc (type fil chaud) a permis de décrire avec une bonne cohérence la relation tension-courant en fonction du débit, du régime d'arc et de la configuration géométrique (rayon et longueur de tuyère) dans le cas d'une décharge dans l'air. En plus des caractéristiques U-I de l'arc, il est possible d'obtenir des informations telles que le rayon de l'arc et la température axiale. Ces travaux nous ont aussi permis d'extraire une relation empirique sur le comportement de la décharge dans l'eau, indépendante du débit de vapeur d'eau.

L'exploitation des modèles a enfin été réalisée. La comparaison des résultats issus du modèle 1D avec ceux issus de tests expérimentaux effectués au laboratoire a mis en évidence une bonne corrélation pour des rapports H_2O/C inférieurs à 1 et des rayons d'arc compris entre 1 et 1.5 mm. Ces observations ont été validées dans les cas de l'essence et de l'E85. La validation du modèle 2D axisymétrique a nécessité des résultats expérimentaux extérieurs concernant le reformage du méthane, extraits de [55]. Bien qu'une bonne cohérence du modèle ait été observée, certains écarts peuvent s'expliquer par des pertes thermiques dans les conditions de laboratoire, non prises en compte par notre modèle.

Les travaux effectués au cours de cette thèse donnent une meilleure connaissance du potentiel de l'application reformage plasma. Ils mettent notamment en avant les différentes voies possibles d'optimisation, et s'inscrivent directement dans la lignée des travaux antérieurs effectuées au CEP. Nous avons, entre autres, clarifié le rôle du plasma dans l'activation de la réaction de reformage, analysé l'interaction entre l'écoulement et l'arc plasma (modélisation, étude en milieu non-réactif et réactif), démontré l'intérêt et la faisabilité de la mise sous pression du réacteur, mis en évidence la versatilité du réacteur et déterminé les conditions opératoires optimales de fonctionnement.

L'intégration d'un système plasma dans un véhicule pour l'alimentation d'une pile combustible nécessite toutefois encore d'importants efforts de recherche afin de rendre la technologie mature. Dans le domaine de la simulation, il apparaît nécessaire d'évaluer la pertinence des schémas cinétiques utilisés. En effet, il est possible que le recours à des schémas réduits, et ne comportant pas d'espèces ionisées, ne suffise pas à décrire l'ensemble des réactions intervenant dans le processus d'activation

par voie plasma. De même, la non-prise en compte des effets liés à la nature « hors équilibre » du plasma peut représenter une limite de notre approche. Au niveau technologique, l'optimisation thermique du réacteur devrait faire l'objet d'une attention particulière : isolation thermique d'une part, afin d'augmenter les taux de production, mais aussi aspects inertiels (démarrage à froid, variation du débit...). Notons enfin que la technologie plasma présentée et étudiée dans ce mémoire fait l'objet d'autres applications au sein même de notre laboratoire, dans des domaines variés tels que l'élaboration de nanostructures de carbone, la synthèse et le traitement de nanoparticules de TiO_2 et la régénération de NO_x Trap pour les véhicules Diesel.

Bibliographie

[1] CEA : Le stockage embarqué de l'hydrogène. *Les clefs CEA*, 50/51:56–63, Hiver 2004-2005.

[2] N. Z. MURADOV et T. N. VEZIROGLU : From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3):225–237, mars 2005.

[3] K. BOUAMRA, J.R. VACHER, F. JORAND, N. SIMIAND et S. PASQUIERS : Electron impact ionisation and partial ionisation cross-sections of isooctane. *Chemical Pysics Letters*, 373:237–244, 2003.

[4] J.-D. ROLLIER : *Étude du reformage d'essence assisté par plasma hors-équilibre*. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2006.

[5] B. CHRISTIAN ENGER, R. LØDENG et A. HOLMEN : A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 346(1-2):1–27, août 2008.

[6] http ://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques/-les-cles-pour-comprendre/les-sources-d-energie/l-hydrogene, www.

[7] J. LABBÉ : *L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés*. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2006.

[8] http ://www.saftbatteries.com/, www.

[9] J.A. MILLIKEN : Energy efficiency and renewable energy, hydrogen storage. Rapport technique, Department Of Energy, 2003.

[10] DOE PUBLICATION : The hydrogen, fuel cells, and infrastructure technologies (hfccit), program multi-year program plan, may 1, 2003. Rapport technique, United States Department Of Energy, 2003.

[11] H. CHEN, H. LEE, S. CHEN, Y. CHAO et M. CHANG : Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production - interaction, integration, and prospects. *Applied Catalysis B : Environmental*, In Press, Accepted Manuscript:–, 2008.

[12] J. N. ARMOR : The multiple roles for catalysis in the production of H_2. *Applied Catalysis A : General*, 176(2):159–176, janvier 1999.

[13] W. SCHOLZ : Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effects. *Gas Sep. Purif.*, 7:131–139, 1993.

[14] M. KRAUS, W. EGLI, K. HAFFNER, B. ELIASSON, U. KOGELSCHATZ et A. WOKAUN : Investigation of mechanistic aspects of the catalytic co2 reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:668–675, 2002.

[15] We. CAI, F. WANG, A.C. VAN VEEN, H. PROVENDIER, C. MIRODATOS et W. SHEN : Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an rh/ceo2 catalyst. *Catalysis Today*, In Press, Corrected Proof:–, 2008.

[16] A. CASANOVAS, M. SAINT-GERONS, F. GRIFFON et J. LLORCA : Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7):1827–1833, avril 2008.

[17] E. VAGIA et A. LEMONIDOU : Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(10):2489–2500, mai 2008.

[18] S.G. GOEBEL, D.P. MILLER, W.H. PETTIT et M.D. CARTWRIGHT : Fast starting fuel processor for automotive fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(9):953–962, 2005.

[19] A. QI, S. WANG, G. FU et D. WU : Integrated fuel processor built on autothermal reforming of gasoline : A proof-of-principle study. *Journal of Power Sources*, 162(2):1254–1264, 2006.

[20] Y. HU, D. CHMIELEWSKI et D. PAPADIAS : Autothermal reforming of gasoline for fuel cell applications : Controller design and analysis. *Journal of Power Sources*, 182(1):298–306, juillet 2008.

[21] R. KAILA, A. GUTIÉRREZ, R. SLIOOR, M. KEMELL, M. LESKELÄ, A. KRAUSE et I. OUTI : Zirconia-supported bimetallic rhpt catalysts : Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline. *Applied Catalysis B : Environmental*, In Press, Corrected Proof:–, 2008.

[22] Dae Hyun KIM, Jong Woo RYU, Eun Hyung CHOI, Gyeong Taek GONG, Hyunjoo LEE, Byung Gwon LEE et Dong Ju MOON : Production of synthesis gas by autothermal reforming of iso-octane and toluene over metal modified ni-based catalyst. *Catalysis Today*, 136(3-4):266–272, juillet 2008.

[23] Dong Ju MOON, Jong Woo RYU, Kye Sang YOO, Dae Jin SUNG et Sang Deuk LEE : Development of iso-octane fuel processor system for fuel cell applications. *Catalysis Today*, 136(3-4):222–227, juillet 2008.

[24] Inyong KANG, Sangho YOON, Gyujong BAE, Jung Hyun KIM, Joongmyeon BAE, Daehoon LEE et Younghoon SONG : The micro-reactor testing of catalysts and fuel delivery apparatuses for diesel autothermal reforming. *Catalysis Today*, 136(3-4):249–257, juillet 2008.

[25] A. LUENGNARUEMITCHAI, S. OSUWAN et E. GULARI : Comparative studies of low-temperature water-gas shift reaction over pt/ceO_2, au/ceO_2 and au/Fe_2O_3 catalysts. *Catalysis Communications*, 4:215–221, 2003.

[26] Y. TANAKA, T. UTAKA, R. KIKUCHI, K. SASAKI et K. EGUCHI : Water gas shift reaction over cu-based mixed oxides for co removal from the reformed fuels. *Applied Catalysis A : General*, 242(2):287–295, 2003.

[27] T. UTAKA, K. SEKIZAWA et K. EGUCHI : Co removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported cu catalysts. *Journal of Applied Catalysis A : General*, 21-26:194–195, 2000.

[28] William MITCHELL, Brian J. BOWERS, Christophe GARNIER et Fabien BOUDJEMAA : Dynamic behavior of gasoline fuel cell electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 154(2): 489–496, mars 2006.

[29] Brian J. BOWERS, Jian L. ZHAO, Michael RUFFO, Rafey KHAN, Druva DATTATRAYA, Nathan DUSHMAN, Jean-Christophe BEZIAT et Fabien BOUDJEMAA : Onboard fuel processor for pem fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11):1437–1442, 2007.

[30] G. PETITPAS, J.-D. ROLLIER, A. DARMON, J. GONZALEZ-AGUILAR, R. METKEMEIJER et L. FULCHERI : A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14):2848–2867, 2007.

[31] L. BROMBERG, D. R. COHN, A. RABINOVICH, N. ALEXEEV, A. SAMOKHIN, R. RAMPRASAD et S. TAMHANKAR : System optimization and cost analysis of plasma catalytic reforming of natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(12):1157–1161, 2000.

[32] S. VACQUIÉ : *L'arc électrique*. Éditions Eyrolles, 2000.

[33] A. CZERNICHOWSKI : Glidarc assisted preparation of the synthesis gas from natural gas and waste hydrocarbon gases and waste hydrocarbons gases. *Oil Gas Science Technology Rev IFP*, 2(56):181–198, 2001.

[34] A. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Glidarc-assisted production of synthesis gas from rapeseed oil. Extrait de *Proceedings of 1st European Hydrogen Energy Conference (Grenoble, France),September 2-5*, 2003.

[35] M. CZERNICHOWSKI, P. CZERNICHOWSKI et A. CZERNICHOWSKI : Glidarc assisted reforming of carbonaceous feedstocks into synthesis gas. Extrait de *Proceedings of 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[36] A. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Glidarc-assisted reforming of propane into synthesis gas. Extrait de *Proceedings of 1st European Hydrogen Energy Conference (Grenoble, France),September 2-5*, 2003.

[37] M. CZERNICHOWSKI, P. CZERNICHOWSKI et A. CZERNICHOWSKI : Non-catalytical reforming of various fuels into syngas. Extrait de *Proceedings of France-Deutschland fuel cell conference on Material, Engineering, Systems, Applications, 7-10 octobre*, 2003.

[38] A. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Glidarc-assisted production of synthesis gas from natural gas. Extrait de *Proceedings of 1st European Hydrogen Energy Conference (Grenoble, France),September 2-5*, 2003.

[39] A. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et K. WESOLOWSKA : Glidarc-assisted production of synthesis gas from biogas. Extrait de *Proceedings Hypothesis V, Porto Conte, Italy, 7-10 septembre*, 2003.

[40] A. CZERNICHOWSKI, M. CZERNICHOWSKI et P. CZERNICHOWSKI : Partial oxidation of fossil and renewable fuels into the synthesis gas. Extrait de *Proceedings of the 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, 7-12 août*, 2005.

[41] T. PAULMIER et L. FULCHERI : Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chemical Engineering Journal*, 106(1):59–71, 2005.

[42] E. El AHMAR, C. MET, O. AUBRY, A. KHACEF et J.M. CORMIER : Hydrogen enrichment of a methane-air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications. *Chemical Engineering Journal*, 116(1):13–18, 2006.

[43] M. VEGA, Th. KAPPES, G. LINS, Th. HAMMER et F. DINKELACKER : Plasma reforming enhanced methane combustion. Extrait de *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto*, 2005.

[44] L. BROMBERG, D. COHN, A. RABINOVITCH, N. ALEXEEV, A. SAMOKHIN, K. HADIDI, J. PALAIA et N. MARGARIT-BEL : Onboard plasmatron hydrogen production for improved vehicles. Rapport interne, PSFC/JA-06-03, 2006.

[45] L. BROMBERG, D. R. COHN, A. RABINOVICH et N. ALEXEEV : Plasma catalytic reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(12):1131–1137, 1999.

[46] L. BROMBERG, D. R. COHN, A. RABINOVICH, J. E. SURMA et J. VIRDEN : Compact plasmatron-boosted hydrogen generation technology for vehicular applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(4):341–350, 1999.

[47] L. BROMBERG, D. R. COHN, A. RABINOVICH et J. HEYWOOD : Emissions reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(10):1115–1121, 2001.

[48] K. HADIDI, L. BROMBERG, D. COHN, A. RABINOVITCH, N. ALEXEEV et A. SAMOKHIN : Plasma catalytic reforming of biofuels. Rapport interne, PSFC/JA-03-28, 2003.

[49] L. BROMBERG, K. HADIDI et D. COHN : Experimental investigation of plasma assisted reforming of propane. Rapport interne, PSFC/JA-05-15, 2005.

[50] L. BROMBERG, K. HADIDI et D. COHN : Plasmatron reformation of renewable fuels. Rapport interne, PSFC/JA-05-03, 2005.

[51] L. BROMBERG, D. COHN, K. HADIDI, J. HEYWOOD et A. RABINOVICH : Plasmatron fuel reformer development internal combustion engine. Rapport interne, PSFC/JA-05-22, 2005.

[52] L. BROMBERG, D. COHN, A. RABINOVICH et N. ALEXEEV : Hydrogen manufacturing using low-current, non-thermal plasma boosted fuel converters. Rapport interne, PSFC/RR-01-01, 2001.

[53] T. E. DANCY et E. A. DANCY : Arc reforming of hydrocarbons. Canadian Patent, No 1059065, 1979.

[54] L. FULCHERI, J.-D. ROLLIER et J. GONZALEZ-AGUILAR : Design and electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch. *Plasma Sources Science and Technolgy*, 16:183–192, 2007.

[55] D.H. LEE, K.-T. KIM, M.S. CHA et Y.-H. SONG : Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2):3343–3351, 2007.

[56] K. ISKENDEROVA, P. PORSHNEV, A. GUTSOL, A. SAVELIEV, A. FRIDMAN et L. KENNEDY : Methane conversion into syn-gas in gliding arc discharge. Extrait de *15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans*, 2001.

[57] S. KALRA, A. GUTSOL et A. FRIDMAN : Gliding arc discharges as a source of intemediate plasma for methane partial oxidation. *IEE Transactions on Plasma Science*, 1:33, 2005.

[58] J.-M. CORMIER, I. RUSU et A. KHACEF : On the use of a magnetic blow out glidarc reactor for the syngas production by steam reforming. Extrait de *Proceedings of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[59] F. OUNI, A. KHACEF, O. AUBRY, C. MET et J.-M. CORMIER : Methane steam reforming with oxygen in a gliding discharge reactor. Extrait de *Proceedings of the 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto*, 2005.

[60] J.-M. CORMIER et I. RUSU : Syngas production via methane steam reforming with oxygen : plasma reactors versus chemical reactors. *Journal of Applied Physics D*, 34:2798–2803, 2001.

[61] P. BRAULT, A.-L. THOMANN, J.-P. ROZENBAUM, J.-M. CORMIER, P. LEFAUCHEUX, C. ANDREAZZA et P. ANDREAZZA : The use of plasmas in catalysis : catalyst preparation and hydrogen production. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 26(4):69–77, 2001.

[62] K. BOUAMRA, N. BLIN-SIMIAND, F. JORAND, S. PASQUIERS et C. POSTEL : Decomposition of isooctane using a dielectric barrier discharge. Extrait de *Proceedings of 16th Interntional Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[63] Th. KAPPES, W. SCHIENE et Th. HAMMER : Energy balance of a dielectric barrier discharge for hydrocarbon steam reforming. Extrait de *Proceedings of 8th International Symposium of high pressure low temperature plasma chemistry, Pyhajarve, Estonie*, 2002.

[64] Th. HAMMER, Th. KAPPES et M. BALDAUF : Plasma catalytic hybrid processes : gas discharge initiation and plasma activation of catalytic processes. *Catalysis Today*, 89(1-2):5–14, 2004.

[65] Th. KAPPES, Th. HAMMER et A. ULRICH : Methane reforming with low energy electron beams. Extrait de *Proceedings of 16th Interntional Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[66] K. OKAZAKI, S. HIRAI, T. NOZAKI, K. OGAWA et K. HIJIKATA : Plasma chemical reactions at atmospheric pressure for high efficiency use of hydrocarbon fuels. *Energy*, 22(2-3):369–374, 1997.

[67] K. OKAZAKI, T. KISHIDA, K. OGAWA et T. NOZAKI : Direct conversion from methane to methanol for high efficiency energy system with exergy regeneration. *Energy Conversion and Management*, 43(9-12):1459–1468, 2002.

[68] S. KADO, K. URASAKI et Y. SEKINE : Direct conversion of methane into valuable products with dc pulse discharge. Extrait de *15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans*, 2001.

[69] S. KADO, K. URASAKI, Y. SEKINE, K. FUJIMOTO, T. NOZAKI et K. OKAZAKI : Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature. *Fuel*, 82(18):2291–2297, 2003.

[70] S. KADO, Y. SEKINE, K. URASAKI, K. OKAZAKI et T. NOZAKI : High performance methane conversion into valuable products with spark discharge at room temperature. Extrait de *Natural Gas Conversion VII, Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*, volume 147, pages 577–582. Elsevier, 2004.

[71] S. KADO, Y. SEKINE, T. NOZAKI et K. OKAZAKI : Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion. *Catalysis Today*, 89(1-2):47–55, 2004.

[72] T. NOZAKI, A. HATTORI et K. OKAZAKI : Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor. *Catalysis Today*, 98(4):607–616, 2004.

[73] T. NOZAKI, N. MUTO, S. KADO et K. OKAZAKI : Dissociation of vibrationally excited methane on ni catalyst : Part 1. application to methane steam reforming. *Catalysis Today*, 89(1-2):57–65, 2004.

[74] T. NOZAKI, N. MUTO, S. KADIO et K. OKAZAKI : Dissociation of vibrationally excited methane on ni catalyst : Part 2. process diagnostics by emission spectroscopy. *Catalysis Today*, 89(1-2):67–74, 2004.

[75] K. TSUKIJIHARA, K. OKAZAKI et K. NOZAKI : Hydrogen enrichment of low calorie gas using dbd enhanced ni/γ-Al_2O_3 catalyst reactor : low temperature reforming due to radical injection. Extrait de *Proceedings of the 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto*, 2005.

[76] S.A. NAIR, Tomohiro NOZAKI et Ken OKAZAKI : Methane oxidative conversion pathways in a dielectric barrier discharge reactor–investigation of gas phase mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3):85–95, 2007.

[77] M. G. SOBACCHI, A. V. SAVELIEV, A. A. FRIDMAN, L. A. KENNEDY, S. AHMED et T. KRAUSE : Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(6):635–642, 2002.

[78] O. MUTAF-YARDIMCI, A. V. SAVELIEV, A. A. FRIDMAN et L. A. KENNEDY : Employing plasma as catalyst in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(12):1109–1111, 1998.

[79] V. D. RUSANOV, A. I. BABARITSKII, E. N. GERAMISOV, M. A. DEMINSKI, S. A. DEMKIN et V. K. ZHIVOTOV : Stimulation of the partial oxidation of methane in a microwave discharge. *Dokl Phys*, 48(3):119–122, 2003.

[80] A. I. BABARITSKII, I. R. BARANOV, M. B. BIBIKOV, S. A. DEMKIN, V. K. ZHIVOTOV et G. M. KONOVALOV : Partial hydrocarbon oxidation processes induced by atmospheric pressure microwave discharge plasma. *High Energy Chem*, 38 (6):407–410, 2004.

[81] M. A. DEMINSKI, V. JIVOTOV, B. POTAPKIN et V. D. RUSANOV : Plasma assisted production of hydrogen from hydrocarbons. *Pure Appl Chem*, 74 (3):408–413, 2002.

[82] Y. SEKINE, K. URASAKI, S. KADO, S. ASAI, M. MATSUKATA et E. KIKUCHI : Steam reforming of hydrocarbons and alcohols using non-equilibrium pulsed discharge. Extrait de *Proceedings of 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[83] Y. SEKINE, S. ASAI, K. URASAKI, S. KADO, E. KIKUCHI et M. MATSUKATA : Development of liqui fuel reformer using low energy pulse discharge at room temperature. Extrait de *Proceedings of 16th Interntional Symposium on Plasma Chemistry, Taormina*, 2003.

[84] H. OKUTSU, S. ASAI, K. URASAKI, E. KIKUCHI, M. MATSUKATA et S. KADO : Hydrogen production from biomass-ethanol at ambient temperature with novel diaphragm reactor. Extrait de *Proceedings of 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto*, 2005.

[85] J. HOUSEMAN et D. J. CERINI : On-board hydrogen generator for a partial hydrogen injection internal combustion engine. SAE Paper 740600, 1974.

[86] A. E. LUTZ, R. W. BRADSHAW, J. O. KELLER et D. E. WITMER : Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(2):159–167, 2003.

[87] A. E. LUTZ, R. W. BRADSHAW, L. BROMBERG et A. RABINOVICH : Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(8):809–816, 2004.

[88] M. MINUTILLO : On-board fuel processor modelling for hydrogen-enriched gasoline fuelled engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14):1483–1490, 2005.

[89] E. GALLONI et M. MINUTILLO : Performance of a spark ignition engine fuelled with reformate gas produced on-board vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13):2532–2538, 2007.

[90] I. RUSU et J.-M. CORMIER : On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor. *Chemical Engineering Journal*, 91(1):23–31, 2003.

[91] M.S. BENILOV et G.V. NAIDIS : Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(6):769–774, 2006.

[92] J.-D. ROLLIER, G. PETITPAS, J. GONZALEZ-AGUILAR, A. DARMON, L. FULCHERI et R. METKEMEIJER : Thermodynamics and kinetics analysis of gasoline reforming assisted by arc discharge. *Energy and Fuels*, 22(22):1888–1893, 2008.

[93] S. KALRA, Y. I. CHO, A. GUTSOL, A. FRIDMAN, T.S. RUFAEL et V.A. DESHPANDE : Plasma catalytic conversion of methane in ultra rich flame using transient gliding arc combustion support. Extrait de *Electronic Proceedings of 2004 technical meeting, Central States section, The Combustion Institute,(University of Texas, Austin, USA),21–23 march 2004*, 2004.

[94] http ://kinetics.nist.gov/chemistry, www.

[95] R. J. KEE, F. M. RUPLEY et J.A. MILLER : Sand 89–8009. Rapport technique, Sandia National Laboratories, 1989.

[96] http ://www.me.berkeley.edu/gri-mech/, www.

[97] http ://www.chem.leeds.ac.uk/combustion/combustion.html, www.

[98] P. A. GLAUDE, V. WARTH, R. FOURNET, F. BATTIN-LECLERC, G. SCACCHI et G. M. CÔME : Modeling of the oxidation of *n*–octane and *n*–decane using an automatic generation of mechanisms. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(12):949–959, 1998.

[99] V. DIAS et J. VANDOOREN : *Chimie de la combustion. Flammes à base d'hydrocarbures*, pages 1–14. Techniques de l'Ingénieur, AF6210. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2004.

[100] http ://www.ensic.inpl-nancy.fr/dcpr/images/exgas%20user%20guide.pdf, www.

[101] J.C. WHITEHEAD : A chemical model for the atmospheric pressure plasma reforming of methane with oxygen. Extrait de *Proceedings of XXVIIIth ICPIG (Prague, Czech Republic), 15-20 july*, 2007.

[102] T. PEDERSEN et R.C. BROWN : Simulation of electric field effects in premixed methane flames. *Combustion and Flame*, 94:443–448, 1993.

[103] A. CHIROKOV, A. GUTSOL, A. FRIDMAN et L. KENNEDY : Revers-vortex plasma stabilization : experiments and numerical simulation. Extrait de *Proceeding of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans*, 2001.

[104] H. AYRTON : *The Electric Arc.* The Electrician, Printing and Publishing Company, London, 1902.

[105] J. Reece ROTH : *Industrial Plasma Engineering, Volume 1, Principles.* Taylor & Francis, 1995.

[106] C. T. ZANIANI : *Modélisation dynamique du développement de l'arc électrique à la surface de la glace en courant alternatif.* Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2004.

[107] J. O. YAS'KO : Some aspects of the generalization of electric arc characteristics. *Pure & Appl. Chem.*, 62(9):1817–18224, 1990.

[108] A. I. ZHIDOVICH : Generalization of the current-voltage characteristics of one sided linear electric-arc heaters stabilized with various gases. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 15 (1):153–158, 1968.

[109] V. J. FRANCIS : *Fundamentals of Discharge Tube Circuits.* Methuen, 1948.

[110] J. J. LOWKE, R. J. ZOLLWEG et R. W. LIEBERMANN : Theoretical description of arcs in mercury and argon. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 46 (2):650, 1975.

[111] A. M. CASSIE : Arc rupture and circuit severity : A new theory. Rapport technique, CIGRE Report, No. 102, Paris, France, 1939.

[112] O. MAYR : Beitrag zur théorie der statischen und der dynamischen lichtbogens. *Archiv fur Elektrotechnik*, 37:pp. 588–608, 1943.

[113] F. RICHARD, J.-M. CORMIER, S. PELLERIN et J. CHAPELLE : Physical study of a gliding arc discharge. *Journal of Applied Physics*, 579(5):2245–2250, 1996.

[114] V. GNEDENKO, A. IVANOV, A. PERESLAVTSEV et S. TRESVIATSKY : Calculation of dc arc plasma torch volateg–current characteritics based on steenbeck model. *Non-connu*, 5:75–79, 2006.

[115] S. PELLERIN, F. RICHARD, J. CHAPELLE, J.-M. CORMIER et K. MUSIOL : Heat string model of bi-dimensional dc glidarc. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33:2407–2419, 2000.

[116] J.-M. BAUCHIRE : *Modélisation numérique d'une torche de projection à plasma : influence de la géométrie et de la turbulence sur les propriétés du plasma.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 1997.

[117] F. ROGIER, . J.-C. MATEO-VELEZ et G. QUINIO : Numerical modeling of dc discharges in air flows. *Computer Physics Communications*, 177:78–79, 2007.

[118] S. GHORUI, J. V. R. HEBERLEIN et E. PFENDER : Non-equilibrium modelling of an oxygen plasma cutting torch. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40:1966–19976, 2007.

[119] J. J. GONZALEZ, F. LAGO, P. FRETON, M. MASQUÈRE et X. FRANCERIES : Numerical modelling of an electric arc and its interaction with the anode : part ii. the three-dimensional model-influence of external forces on the arc column. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38:306–318, 2005.

[120] Club EDF : *L'arc électrique et ses applications : Tome 1 Étude physique de l'arc électrique.* Éditions du CNRS, 1984.

[121] J.-D. ROLLIER, L. FULCHERI et J. GONZALEZ-AGUILAR : Electrical characterization of a low current-high voltage compact arc plasma torch. Extrait de *Proceedings of the 17th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC 17 (Toronto, Canada), August 7th - 12th*, pages 388–389, 2005.

[122] M.A. MALIK, A. GHAFFAR et S.A. MALIK : Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technolgy*, 10:82–91, 2001.

[123] B. PATEYRON, G. DELLUC et N. CALVE : T&twinner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300 k à 20 000 k. *Mécanique et Industries*, 5:651–654, 2005.

[124] M. MORENO : *Synthèse en phase-gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre.* Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, 2006.

[125] http ://physics.nist.gov/physrefdata, www.

[126] B.E. LAUNDER et D.B. SPALDING : *Lectures in Mathematical models of turbulence.* London : Academic Press, 1972.

[127] D. CHOUDHURY : Introduction to the renormalization group method and turbulence modeling. Rapport technique, Fluent Inc TM 107, 1993.

[128] M. SMOOKE, I. PURI et K. SESHADRI : A comparison between numerical calculations and experimental measurements of the structure of a counterflow diffusion flame burning diluted methane in diluted air. Extrait de *Twenty-First Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 1783-1792*, 1986.

[129] B.F. MAGNUSSEN et B.H. HJERTAGGER : On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. Extrait de *Proceedings of 16th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute*, 1976.

[130] B.F. MAGNUSSEN : On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. Extrait de *Proceedings of 19th AIAA meeting, Saint Louis*, 1981.

[131] K. KUO : *Principles of combustion.* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.

[132] M. FLEYS, Y. SIMON, P.-M. MARQUAIRE et F. LAPICQUE : Production d'hydrogène par oxydation catalytique partielle du méthane. étude du mécanisme réactionnel. Extrait de France SFGP, Paris, éditeur : *Récents progrès en génie des procédés*, 2007.

[133] ADEME-DIREM : Bilans énergétiques et gaz à effet de serre des filières agrocarburants et carburants classiques en france. Rapport technique, ADEME, 2002.

[134] P. SADONES : Les biocarburants : Quels intérêts ? quelles perspectives ? Rapport technique, EDEN, 2006.

[135] Concawe Eucar JRC : Well to tank, tank to wheel and well to wheel reports, version 2c. Rapport technique, European consortium, Mars 2007.

[136] D. R. LIDE, éditeur. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, chapitre 6, pages 6–2 and 6–168. CRC Press LLC, 1998.

[137] D. BALLERINI et N. ALAZARD-TOUX : *Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement.* ISBN 9782710808695. IFP Publications, Editions Technip, 2006.

[138] A. DARMON, G. PETITPAS et L. FULCHERI : Système adaptatif de génération d'hydrogène par reformage de carburants assisté par décharges électriques de longueur variable. DEPOT DE BREVET - NOTE n° 203/2007/68240, 2007.

[139] J. BACRI et S. RAFFANAEL : Transport coefficient of air plasmas. Rapport interne N 40277-86-2, Paul Sabatier University, Toulouse, France., 1986.

[140] R. PHILLIPS : Theory of the non-stationnary arc column. *British Journal of Applied Physics*, 18:65–78, 1967.

[141] J. PADET : *Convection thermique et massique. Nombre de Nusselt : Partie 1*, chapitre 1, page 24. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2006.

[142] R.B. BIRD, W.E. STEWART et E.N. LIGHTFOOT : *Transport Phenomena, Second Edition.* John Wiley and Sons, INC., 2007.

[143] G. G. RAJU : *Gaseous Electronics : Theory and Practice.* Taylor and Francis, 2005.

[144] http ://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/polluant.asp ?id=47&o=1, www.

[145] http ://www.euractiv.com/fr/transport/normes-emissions-euro-5-vehicules/, www.

Annexe A : Technique de spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est un moyen d'analyse non-intrusif qui permet d'estimer, par exemple, la température moyenne d'un plasma. Nous avons utilisé cette technique dans le cas d'un plasma d'air au chapitre 3.

Nous décrivons ici la méthode utilisée (version simplifiée de la « méthode du graphique de Boltzmann » [120]) nous ayant permis d'extraire des valeurs de températures d'excitation à partir du spectre d'émission d'un plasma d'air. Cette méthode n'est valable que dans les conditions d'équilibre thermodynamique. De plus, étant donné que nous travaillons à partir d'une seule position spatiale d'acquisition, nous n'effectuons pas d'intégration spatiale (version simplifiée, donc).

À partir des variations de l'intensité en fonction du spectre observées expérimentalement, un filtre est appliqué, lié d'une part aux propriétés du récepteur optique (filtre quantique) et d'autre part à la nature du réseau spectral (filtre de diffraction), dépendant de la longueur d'onde et reporté figure 22.

Les pics d'intensité observés expérimentalement sont alors identifiés à partir de spectres connus d'éléments chimiques, notamment de la base de données NIST [125]. Cette identification permet d'extraire un ensemble de longueurs d'onde caractéristiques pour chaque élément, avec pour chacune d'entre elles un état de transition qui lui est propre (niveau de dégénérescence, états quantiques, fréquence de transition...). Ainsi, l'intensité I de la longueur d'onde λ est fonction de la température T selon l'expression suivante :

$$I = 1,06.10^{-5}.\frac{g_1 f_{12}}{g_0 \lambda^3}.N_0 l.exp(-E_2/T) \tag{19}$$

où g_1 est le niveau de dégénérescence inférieur, f_{12} le terme d'oscillation associée, l l'épaisseur du plasma, N_0 et g_0, la densité d'espèces et l'état de dégénérescence, respectivement, de l'état fondamental et E_2 le niveau d'énergie excité.

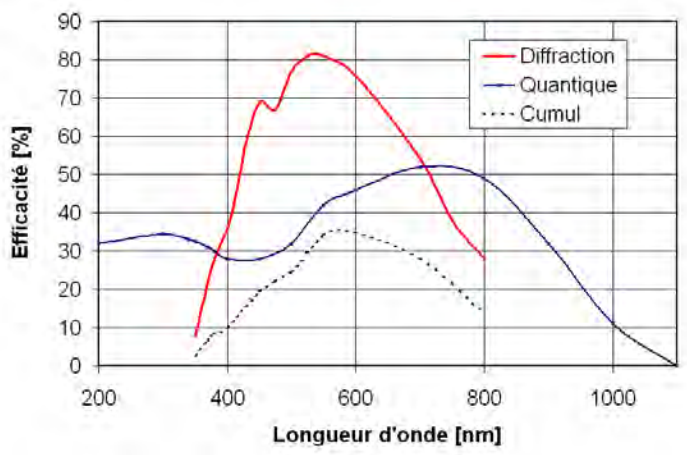


FIG. 22: *Filtre appliqué afin de tenir compte des conditions réelles*

Dans la plupart des cas, les tables nous donnent la valeur de la probabilité de transition A_{12} entre deux états excités, au lieu du terme f_{12}. Le lien entre les deux valeurs est donné par l'équation ci-dessous :

$$A_{12} = 0,67.10^8.\frac{g_1 f_{12}}{g_2 \lambda^2} \tag{20}$$

L'expression $N_0 l/g_0$ étant constante pour les différents niveaux d'énergie, nous pouvons alors tracé, pour chaque élément, la courbe définie par l'équation 21, afin de connaître la température associée. De cette manière, si nous obtenons une droite, la pente de celle-ci est l'inverse de la température, en eV.

$$ln(\frac{I.\lambda^3}{1,06.10^{-5}.g_1 f_{12}}) = f(E_2) \tag{21}$$

La méthode ainsi décrite nous donne des résultats cohérents, à travers notamment des droites de pentes similaires en fonction de la nature de l'élément (métal ou gaz) (voir fin du chapitre3).

Annexe B : Schéma de Smooke

Nous présentons ci-dessous le schéma cinétique de Smooke [128], utilisé dans notre modèle 2D axisymétrique au chapitre 4.

N°	**Réaction**	**A** (mol/cm3.s)	**b** (K)	**E** (cal/mol)
1	CH4+M=CH3+H+M	1.00E+17	0.0	86000.0
2	CH4+O2=CH3+HO2	7.90E+13	0.0	56000.0
3	CH4+H=CH3+H2	2.20E+04	3.0	8750.0
4	CH4+O=CH3+OH	1.60E+06	2.4	7400.0
5	CH4+OH=CH3+H2O	1.60E+06	2.1	2460.0
6	CH2O+OH=HCO+H2O	7.53E+12	0.0	167.0
7	CH2O+H=HCO+H2	3.31E+14	0.0	10500.0
8	CH2O+M=HCO+H+M	3.31E+16	0.0	81000.0
9	CH2O+O=HCO+OH	1.81E+13	0.0	3082.0
10	HCO+OH=CO+H2O	5.00E+12	0.0	0.0
11	HCO+M=H+CO+M	1.60E+14	0.0	14700.0
12	HCO+H=CO+H2	4.00E+13	0.0	0.0
13	HCO+O=OH+CO	1.00E+13	0.0	0.0
14	HCO+O2=HO2+CO	3.00E+12	0.0	0.0
15	CO+O+M=CO2+M	3.20E+13	0.0	-4200.0
16	CO+OH=CO2+H	1.51E+07	1.3	-758.0
17	CO+O2=CO2+O	1.60E+13	0.0	41000.0
18	CH3+O2=CH3O+O	7.00E+12	0.0	25652.0
19	CH3O+M=CH2O+H+M	2.40E+13	0.0	28812.0
20	CH3O+H=CH2O+H2	2.00E+13	0.0	0.0
21	CH3O+OH=CH2O+H2O	1.00E+13	0.0	0.0
22	CH3O+O=CH2O+OH	1.00E+13	0.0	0.0
23	CH3O+O2=CH2O+HO2	6.30E+10	0.0	2600.0
24	CH3+O2=CH2O+OH	5.20E+13	0.0	34574.0
25	CH3+O=CH2O+H	6.80E+13	0.0	0.0

26	CH3+OH=CH2O+H2	7.50E+12	0.0	0.0
27	HO2+CO=CO2+OH	5.80E+13	0.0	22934.0
28	H2+O2=2OH	1.70E+13	0.0	47780.0
29	OH+H2=H2O+H	1.17E+09	1.3	3626.0
30	H+O2=OH+O	2.20E+14	0.0	16800.0
31	O+H2=OH+H	1.80E+10	1.0	8826.0
32	H+O2+M=HO2+M	2.10E+18	-1.0	0.0
		H2O Enhanced by		2.100E+01
		H2 Enhanced by		3.300E+00
		N2 Enhanced by		0.000E+00
		O2 Enhanced by		0.000E+00
33	H+O2+O2=HO2+O2	6.70E+19	-1.4	0.0
34	H+O2+N2=HO2+N2	6.70E+19	-1.4	0.0
35	OH+HO2=H2O+O2	5.00E+13	0.0	1000.0
36	H+HO2=2OH	2.50E+14	0.0	1900.0
37	O+HO2=O2+OH	4.80E+13	0.0	1000.0
38	2OH=O+H2O	6.00E+08	1.3	0.0
39	H2+M=H+H+M	2.23E+12	0.5	92600.0
		H2O Enhanced by		6.000E+00
		H Enhanced by		2.000E+00
		H2 Enhanced by		3.000E+00
40	O2+M=O+O+M	1.85E+11	0.5	95560.0
41	H+OH+M=H2O+M	7.50E+23	-2.6	0.0
		H2O Enhanced by		2.000E+01
42	H+HO2=H2+O2	2.50E+13	0.0	700.0
43	HO2+HO2=H2O2+O2	2.00E+12	0.0	0.0
44	H2O2+M=OH+OH+M	1.30E+17	0.0	45500.0
45	H2O2+H=HO2+H2	1.60E+12	0.0	3800.0
46	H2O2+OH=H2O+HO2	1.00E+13	0.0	1800.0

Annexe C : Utilisation du modèle 1D pour l'évaluation de l'application dépollution Diesel

Dans cette annexe, nous présentons l'étude de pré-dimensionnement réalisée en vue de l'application éventuelle de la techonologie plasma à la dépollution Diesel, basée sur l'utilisation du modèle 1D.

Présentation du cas d'étude

Dans le cadre de l'étude de la production de gaz de synthèse à partir de gazole, nous avons décidé de tester un cas pouvant représenter une application différente de la technologie plasma : la dépollution Diesel. Le terme désigne le traitement des gaz de sortie d'un véhicule Diesel, et plus particulièrement dans notre cas la réduction des émissions de NO_x. Là encore, nous cherchons à produire du gaz de synthèse à partir d'un carburant, sauf que les compositions initiales sont différentes : au lieu d'oxyder l'hydrocarbure avec de l'air et/ou de l'eau, le mélange oxydant devient le gaz d'échappement du moteur (principalement O_2, CO_2, H_2O et N_2).

Le terme NO_x est une abréviation utilisée dans le domaine de la chimie, de la pollution et de la qualité de l'air, qui regroupe principalement trois molécules gazeuses (NO, NO_2 et N_2O) résultantes de l'oxydation de l'azote de l'air.

Dans l'atmosphère, les éclairs produisent des NO_x, qui peuvent s'associer à l'eau et produire de l'acide nitrique HNO_3 , responsable des pluies acides. Les NO_x pénètrent facilement les bronchioles et affectent la respiration, provoquant une hyper réactivité des bronches chez les asthmatiques, ainsi qu'une vulnérabilité accrue des bronches aux microbes, au moins chez les enfants. L'irritation des muqueuses commence dès que leur teneur (en volume) dépasse 0,0013 %. Le NO_2 est également un

radical, ayant un électron non-apparié, ce qui en fait un oxydant et un poison assez violent : son inhalation donne une réaction instantanée avec l'eau des poumons, conduisant à la production d'acide nitrique. Enfin, le protoxyde d'azote N_2O est un puissant gaz à effet de serre ayant un pouvoir de réchauffement global (PRG) sur 100 ans 310 fois plus élevé qu'une masse équivalente de CO_2 [144].

TAB. 5: *Normes européennes d'émission [145]*

Normes	**Particules** *mg/km*		**NO_x** *mg/km*		**Hydrocarbures** *mg/km*		**CO** *mg/km*	
	Diesel	Essence	Diesel	Essence	Essence	Diesel	Essence	Diesel
Euro 3 (2000)	50	-	500	150	-	200	560	-
Euro 4 (2005)	25	-	250	80	-	100	300	-
Euro 5 (2010)	5	5	5	60	-	75	-	-

Dans les années 2000, les véhicules sont devenus responsables de près de 60 % des émissions de NO_x. Le pot catalytique (installé depuis 1993 en France) a diminué les émissions des voitures, mais avec un impact atténué par une forte croissance du trafic, du nombre de véhicules, et par la durée de renouvellement du parc de véhicules. Les véhicules Diesel sont soumis à une réglementation différente concernant les limitations en émission de NO_x (voir tableau 5) : la norme Euro 4 (2005) limitait les émissions de NO_x à 250 mg/km pour les véhicules Diesel, tandis que les véhicules essence devaient en émettre 3 fois moins (80 mg/km). Les exigences se sont ensuite considérablement durcies : la norme Euro 5 (2010) prévoit une diminution d'un facteur 50 des émissions de NO_x pour les véhicules Diesel.

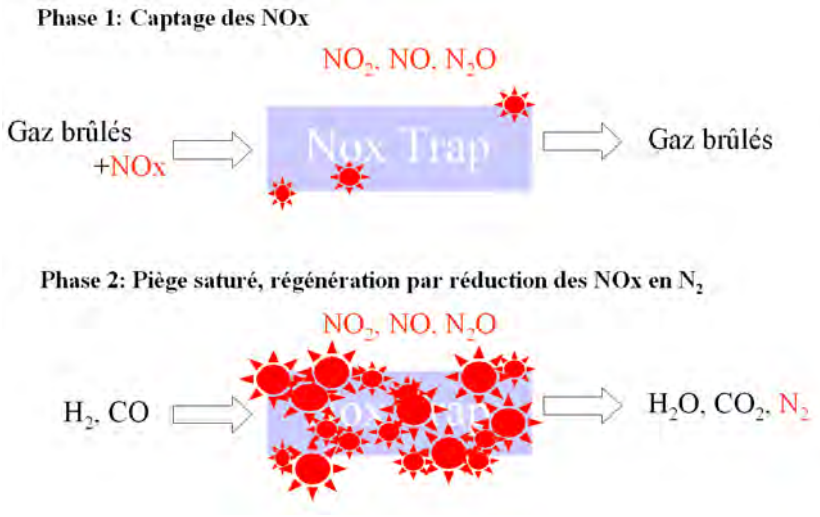


FIG. 23: *Schéma de principe de la dépollution assisté par plasma*

Dans le cadre de la mise en place d'une législation plus sévère, différents procédés de « pièges » à NO_x (*NO_x Trap*) sont à l'étude. Celui privilégié par Renault SAS

consiste à fixer les molécules émises sur un métal noble puis, une fois le piège saturé, à purger le système en créant un gaz riche en gaz de synthèse (H_2, CO) qui va venir réduire les molécules de NO_x en N_2. Ainsi, il est nécessaire de pouvoir créer une atmosphère réductrice en sortie du moteur à partir de gazole et d'une partie des gaz brûlés, sur une durée de 4 secondes et cela toutes les 20 secondes environ. Toutes les 20 secondes, la majorité (93 % en fraction volumique) du débit de gaz brûlés serait dévié du piège à NO_x vers l'échappement, tandis que les 7 % restant serviront à reformer le gazole et « purger » le piège (voir schéma de principe, figure 23). Le rôle du plasma serait alors d'aider à produire à intervalle régulier un gaz riche en H_2 et CO (gaz de synthèse). L'intérêt de son utilisation réside dans des temps de réponse relativement courts et des pertes de charges réduites.

Les deux points de fonctionnement que nous avons décidé de tester sont reportés dans le tableau 6, et désignés par la suite en fonction de leur PME (7.06 ou 1.01 bars). Comme nous pouvons l'observer, le milieu oxydant est donc très différent du milieu habituellement utilisé (air et/ou vapeur d'eau).

TAB. 6: *Spécifications des gaz d'échappement*

PME	**Conso**	**Q_{air}**	**Richesse**	**CO_2**	**O_2**	**H_2O**	**N_2**	**T**
bars	*kg/h*	*kg/h*	-	*%*	*%*	*%*	*%*	*°C*
7.06	5.02	110.95	0.66	9.1	6.8	8.3	75.8	400
1.01	2.05	93.27	0.32	4.5	13.9	4.1	77.4	200

Résultats dimensionnement

Le modèle 1D permet d'estimer la longueur de réacteur nécessaire à la réalisation de la réaction. Bien entendu, un réacteur adiabatique de longueur infinie représente le cas idéal (cas thermodynamique) ; mais qui est éloigné de la réalité du laboratoire et de l'application de façon générale (un réacteur de longueur infinie est très encombrant, et l'adiabaticité difficile à atteindre). Nous nous intéressons donc à la longueur minimale permettant d'atteindre des taux de gaz de synthèse satisfaisants.

Tout d'abord, le calcul de la composition en fonction de la température est basé sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs a été réalisé à l'aide logiciel T&TWinner [123] et reporté sur la figure 24. Nous avons calculé le cas PME = 1.01 bars, mais le cas PME = 7.06 bars présente un comportement quasi-identique. Ce calcul nous permet d'estimer la composition maximale théorique de gaz de synthèse : environ 42 % sur l'intervalle [1200 K ; 2000 K].

L'évolution de la production de gaz de synthèse le long de l'axe (diamètre : 80 mm) a ensuite été calculée avec le modèle 1D pour les deux cas PME et deux puissances plasma, exprimés en pourcentage du pouvoir calorifique de gazole injecté (voir figure 25). Le débit de gazole est fixé à 0.13 g/s, soit une puissance thermique de 5538 Watts. 10 $\%_{PCI}$ correspond alors à une puissance électrique plasma de 553.8 W, 20 $\%_{PCI}$ à une puissance électrique plasma de 1107.6 W. Sur le même graphique a aussi été reporté la valeur correspondant à 95 % de la valeur maximale que l'on peut théoriquement atteindre (valeur donnée par le calcul thermodynamique à 2000 K). Les résultats sont représentés avec une échelle logarithmique.

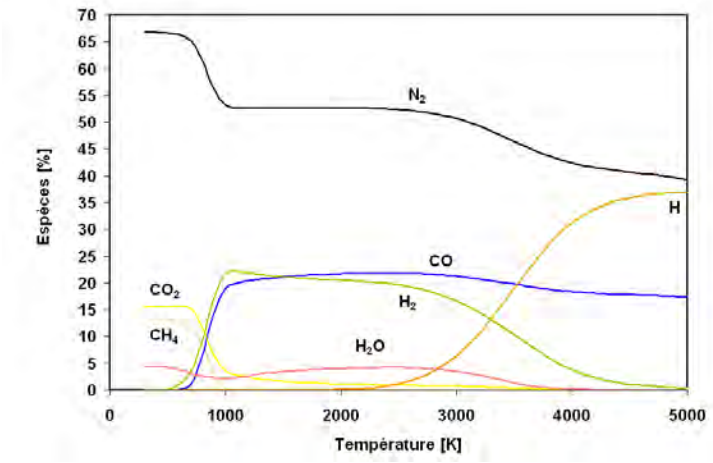


FIG. 24: *Composition du mélange en fonction de la température. Calcul thermodynamique pour le cas PME = 1.01 bars*

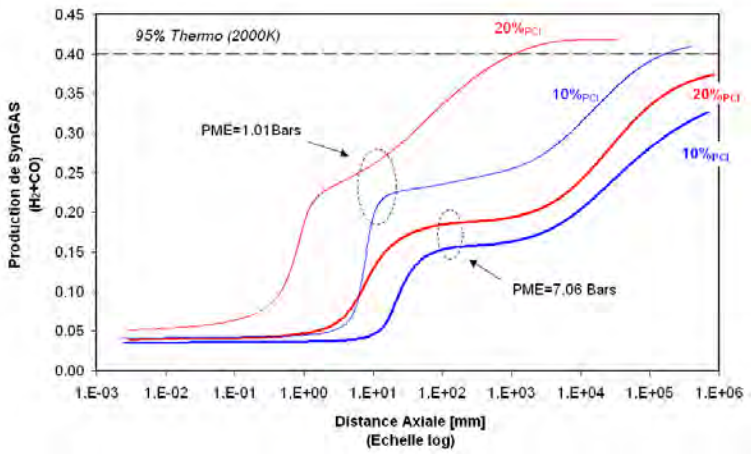


FIG. 25: *Taux de syngas en fonction de la distance axiale pour les deux points de fonctionnement. Calcul modèle 1D*

Dans le cas PME = 1.01 bars, la proportion de O_2 dans le mélange oxydant est la plus élevée. Une valeur importante de production de gaz de synthèse est atteinte au bout de 1 m pour une puissance plasma de 20 $\%_{PCI}$, alors que cette distance est d'environ 100 m pour une puissance de 10 $\%_{PCI}$. Pour le cas plus défavorable PME = 7.06 bars, des valeurs proches de la production maximale sont atteintes pour une longueur de réacteur supérieur à 1 km... Une puissance plasma et un taux élevé de O_2 (13.9 % pour le cas PME = 1.01 bars) élevés permettent donc d'accélérer la réalisation de la réaction vers la maximisation de la production de gaz de synthèse. Toutefois, les longueurs de réacteur à mettre en œuvre sont très importantes. Il paraît donc nécessaire d'ajouter, par exemple, un catalyseur de façon à accélérer la réaction.

ETUDE DU REFORMAGE D'HYDROCARBURES LIQUIDES ASSISTE PAR PLASMA HORS-EQUILIBRE POUR LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE

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 Énergétique et Procédés, dans le domaine de la conversion d'hydrocarbures par plasma.
L'objectif de ce travail a été la caractérisation précise du dispositif de reformage assisté par plasma, à travers différentes études paramétriques (influence de l'écoulement – géométrie de l'électrode cylindrique, régime de fonctionnement, pression, polarité – et influence des conditions chimiques – mélange initiale, débit total, puissance électrique, nature du carburant précurseur), conduites tant sur le plan expérimental que théorique.
Une étude du comportement de la torche dans les conditions non-réactives (eau, air) a d'abord été effectuée. La réaction de reformage a ensuite été étudiée suivant des conditions variées (POx, SR, ATR) et à l'aide d'essence SP95, d'éthanol, d'E85 et de gazole ; prouvant le caractère versatile de la technologie.
Un modèle simple d'arc a été développé dans le cas de l'air. La modélisation du réacteur a ensuite concerné différents aspects. L'étude de l'écoulement, tout d'abord, a permis de montrer que le mélange homogène entre les trois réactifs (air, eau, octane) était rapidement atteint lors de leur injection dans le réacteur, conférant au système une symétrie axiale. L'étude d'un modèle cinétique 1D a ensuite mis en évidence le rôle des radicaux dans l'activation de la réaction de reformage, et a donné lieu à une étude paramétrique poussée (mélange initial, débit total, puissance injectée, schéma cinétique utilisé). Un modèle couplé prenant en compte l'interaction entre l'écoulement 2D axisymétrique et les réactions de cinétique chimique a enfin été élaboré, mettant l'accent sur le déroulement de la réaction dans l'ensemble du réacteur.

Mots clés : Hydrogène, gaz de synthèse, reformage, plasma hors équilibre, arc non thermique, caractérisation électrique, hydrodynamique, thermodynamique, cinétique chimique

STUDY OF NON THERMAL PLASMA ASSISTED REFORMING OF LIQUIDS HYDROCARBONS FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION

Abstract

The direct use of hydrogen as an energy vector currently faces difficulties due to both the lack of a distribution infrastructure, and to technical limitations concerning hydrogen storage. Before the transition to a "direct hydrogen" economy, a possible intermediate step could be the onboard hydrogen production from conventional car fuels. Non-thermal, plasma-assisted reforming provides an alternative to conventional industrial catalytic reforming, since the latter has limitations when an onboard system.
The objective of this work is the characterization of plasma assisted reforming technology, through various parametric studies (factors influencing flow – geometry of the cylindrical electrode, pattern of behaviour, pressure, polarity – and factors influencing chemical conditions – initial mixture, total flow rate, injected electrical power, nature of combustible components), on both experimental and theoretical fronts.
A study of the behaviour of the torch in non-reactive conditions (steam water, air) was first performed. The reforming reaction was then studied under various conditions (POx, SR, ATR), using gasoline SP95, ethanol, E85 and diesel fuel; establishing the adaptability of the reactor.
A simple physical model of the arc was also developed in the case of air. The modelling of the reactor focused then on different aspects. Firstly, the study of flow showed that the good mixing between the three reactive species (air, water, octane) was attained quickly during their injection in the reactor, conferring an axial symmetry on the system. The study of a 1D kinetic model then served to highlight the role of radicals in the activation of the reaction of reforming. This was followed by a sensitivity analysis. A coupled model taking into account correlation between flow (2D axisymetric) and the reactions of chemical kinetics was finally worked out, with emphasis placed on the sequence of reactions in the reactor as a whole.

Key words : Hydrogen, syngas, reforming, non-thermal plasma, non thermal arc, electrical characterization, thermodynamics, chemical kinetics, CFD

Laboratoire d'accueil :	Centre Energétique et Procédés (CEP) Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex
Thèse présentée par :	PETITPAS Guillaume **le :** 23 octobre 2008
Ecole Doctorale :	N° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »
Discipline :	« Génie des Procédés » - ENSMP