

**ÉCOLE DOCTORALE ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET
TECHNOLOGIES**

Laboratoire Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :
Khadija ARABI

Soutenue le : **03 novembre 2011**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Energétique

***Traitement par plasma non thermique
d'alcools et produits issus de la pyrolyse ou
de la gazéification de la biomasse***

THÈSE dirigée par :

Jean-Marie CORMIER Professeur à l'Université d'Orléans, GREMI

RAPPORTEURS :

Pascal ANDRE Directeur du LAEPT, Université Blaise Pascal
Emmanuel ODIC Professeur, SUPELEC

JURY :

Stéphane PASQUIERS, Président du jury, Directeur de Recherche au CNRS,
LPGP

Stéphane PELLERIN Professeur à l'Université d'Orléans

Olivier AUBRY Maître de conférences à Polytech d'Orléans, GREMI

Pascal ANDRE Directeur du LAEPT, Université Blaise Pascal

Emmanuel ODIC Professeur, SUPELEC

Jean-Marie CORMIER Professeur à l'Université d'Orléans, GREMI

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier la région centre et le Centre National Recherche scientifiques pour le financement de ce travail.

Ces travaux de thèses ont été effectués au sein du Laboratoire Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, dirigé par le Monsieur Jean-Michel POUVESLE que je tiens à remercier de m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Je tiens à remercier Monsieur Stéphane PASQUIERS pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être président du jury. Je remercie aussi Monsieur Stéphane PELLERIN pour avoir accepté de faire partie de jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Pascal ANDRE et Monsieur Emmanuel ODIC d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, pour l'attention qu'ils ont accordé à la lecture, la critique de ce mémoire et à l'honneur qu'ils m'ont fait en assistant à ma soutenance.

Mes vifs remerciements à Monsieur Olivier AUBRY pour m'avoir aidé à réaliser mes expériences dans des bonnes conditions, pour ses conseils, son écoute, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent bien évidemment à Monsieur Jean-Marie CORMIER encadrant de mes travaux de thèse pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe. Qu'il soit vivement remercié pour son excellent encadrement, sa disponibilité, sa motivation et ses conseils avisés pour la rédaction et la correction de ce mémoire.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire GREMI aux côté desquels j'ai eu un très grand plaisir de travailler.

Je n'oublierai pas à remercier mes collègues et ex-collègues de bureau : Julien, Wassim, Thomas T, Jérémy et Vincent G, pour la bonne ambiance qui régnait dans le bureau. Je remercie également l'ensemble des doctorants et jeunes docteurs pour leur amitié et leur sympathie: Louiza, Vanessa, Fatou, Grégoire, Ibrahim, Pierre- Antoine, Lahib, Alexis, Pierre, Hagop, Eliane et Mohamed.

Un grand merci pour Romain pour son amitié et son aide lors de la rédaction.

A toi, Hassan, cet homme génial, merci d'être aussi proche de moi, toujours là lors des moments difficiles, lors de la rédaction et lors de la soutenance.

Enfin, un profond merci à mes parents qui se sont occupés de tout pour me rendre la vie agréable et plus facile, Je remercie également mes sœurs et mon petit frère qui malgré la distance j'ai toujours senti leur présence à mes côtés. Je vous dédie cette thèse !

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE	7
I. Généralités	7
II.1 Généralités	8
II.2 Le potentiel biomasse	9
III. Enjeux industriels : pyrolyse et gazéification du bois ; rôle attendu d'un traitement plasma associé	10
III.1 Introduction	10
IV. Principales utilisations énergétiques du gaz de synthèse	13
IV.1 Généralités	13
IV.2 Moteur à gaz (MAG)	13
IV.3 Turbine à gaz (TAG)	13
IV.4 Piles à combustible (PAC)	14
IV.5 Synthèse de biocarburants : Synthèse de Fischer-Tropsch	14
V. Les procédés de gazéification	15
V.1 Bref rappel historique	15
V.2 Mécanismes mis en jeu	16
V.3 Les grands types de procédés	17
VI. Couplage d'un réacteur plasma avec un réacteur de pyrolyse : programme « Pyroplasm »	19
VI.1 Introduction et résumé	19
VI.2 Installation Pyroplasm : description succincte et principaux résultats	20
VI.3 Résultats et discussion	22
VII. Conclusion partielle concernant le contexte « valorisation de la biomasse »	24
VIII. Contexte scientifique : Les plasmas et réacteurs plasma utilisés ou utilisables à la pression atmosphérique pour la valorisation de la biomasse	24
VIII.1 Introduction	24
VIII.2 Les réacteurs plasma	25

VIII.3	Types de plasmas et classification	32
VIII.4	Éléments de physique des Plasmas	34
VIII.5	Modèle physique de la colonne positive d'une décharge stationnaire à deux températures	43
IX.	Références bibliographiques	48
CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODE D'ANALYSE		51
II.	Les dispositifs expérimentaux	51
II.1	Le réacteur à décharge entre pointes Statarc	51
II.2	Traitement plasma du bois	55
III.	Les alimentations électriques	56
IV.	Méthodes d'analyses et de caractérisations	57
IV.1	Les techniques de diagnostic électriques	57
IV.2	Les techniques des diagnostics chimiques	57
V.	Synthèse du chapitre	66
VI.	Références bibliographiques	67
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA DECHARGE "STATARC", ETUDE PHYSIQUE		69
II.	Caractéristiques générales de la décharge dans la vapeur d'eau	70
II.1	Chute de tension aux électrodes - Mesures électriques	70
II.2	Pertes par conduction thermique au niveau des électrodes	74
II.3	Pertes par convection naturelle au niveau de la paroi cylindrique du tube en quartz	75
II.4	Température de la surface interne de la chambre de réaction	76
III.	Modèle canal de Raizer	76
III.1	Validation des hypothèses simplificatrices	80
IV.	Evolution de la température à l'extérieur de la colonne ionisée	83
V.	Influence de la dilution d'alcool dans l'eau (injection par évaporation)	84
V.1	Mélanges eau éthanol et eau-méthanol	85
V.2	Interprétation	87

V.3	Utilisation du Modèle, discussions	90
VI.	Diagnostics spectroscopiques	91
VI.1	Installation (dispositif expérimental)	91
VI.2	Résultats : détermination de la température par spectroscopie moléculaire.	92
VI.3	Conclusions concernant la détermination des températures	97
VI.4	Spectres "typiques" de référence	97
VII.	Conclusion	100
VIII.	Références bibliographiques	100
CHAPITRE 4 :	RESULTATS EXPERIMENTAUX	101
II.	Étude physico-chimique de la décharge « Statarc » dans la vapeur d’eau, « la référence expérimentale »	101
II.1	Analyse chimique	103
II.2	Analyse physique	106
II.3	Coût énergétique de la production de H ₂	107
III.	Méthode « IPE » appliquée à des mélanges méthanol – eau et éthanol – eau	108
III.1	Protocole expérimental	108
III.2	Résultats	109
III.3	Comparaison entre l’éthanol et le méthanol	122
IV.	Méthode « IPPS » appliquée à des mélanges méthanol - eau, éthanol - eau et phénol - eau	124
IV.1	Protocole expérimental	124
IV.2	Résultats	125
IV.3	Comparaison entre les trois alcools	159
IV.4	Conclusion	163
V.	Autres mélanges	163
V.1	Traitement des huiles de Pyrolyse	164
V.2	Etude d’un traitement plasma du bois	166
V.3	Etude de traitement de l’ammoniaque par plasma	171

VI. Conclusion	174
VII. Références bibliographiques	175
CONCLUSION GENERALE	177

INTRODUCTION GENERALE

Les études effectuées au GREMI au sein de l'équipe plasma-chimie couvrent un large domaine d'applications des plasmas non thermiques à la pression atmosphérique.

Différents aspects concernant la dépollution des effluents gazeux ont été largement investigués en utilisant des décharges glissantes de type « Glidarc » ou des décharges à barrières diélectriques « DBD ». Plus récemment, la valorisation énergétique de différentes ressources naturelles par la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse a donné lieu à un élargissement du domaine de recherche notamment vers l'exploitation de la biomasse.

D'un point de vue fondamental, les plasmas appelés « non thermiques » suscitent de nombreux travaux au niveau mondial car leurs caractérisations physico-chimiques ainsi que les modélisations associées ne sont qu'embryonnaires compte tenu du manque de connaissance concernant les mécanismes réactionnels impliqués pour certaines molécules.

Les plasmas non thermiques sont, selon une classification spécifique aux plasmas, des milieux à basse température (température ambiante à quelques milliers de Kelvins) et fortement éloignés de l'équilibre thermodynamique bien que les réactions soient initiées par des électrons à « haute température ». Les zones actives des plasmas sont caractérisées par de forts gradients et soumises à des échanges convectifs. Les domaines de températures ainsi que la nature des espèces actives rendent généralement difficile la modélisation cinétique et son couplage avec l'hydrodynamique des systèmes en milieu plasma.

Le développement des études sur les plasmas non thermiques, est aussi largement déterminé par le nombre croissant d'applications visées qui couvrent : le traitement des gaz et des liquides, les traitements de surface et plus récemment les applications médicales.

C'est dans ce contexte, que les activités de recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées. Elles ont été induites par de précédentes études dont l'objectif était la production d'hydrogène pour l'alimentation de piles à combustibles. Ces premiers travaux ont permis de « redécouvrir » les possibilités d'exploitation directe du gaz de synthèse et de l'hydrogène par la combustion et notamment l'apport positif que peuvent constituer les technologies plasma dans un contexte où les contraintes environnementales sont de plus en plus sévères.

L'épuisement des gisements fossiles traditionnels et l'exploitation de nouvelles ressources ont conduit les chercheurs du GREMI à investiguer différents domaines d'application des plasmas non thermiques, susceptibles de générer des projets attractifs en

termes d'impacts économiques et environnementaux. Ainsi, le GREMI a coordonné le programme PNRB-ANR Pyroplasm dont l'objectif était l'étude de l'influence d'un traitement plasma associé à une pyro-gazéification de particules de hêtre.

L'orientation vers les procédés de valorisation de la biomasse découle naturellement des acquis et compétences de l'équipe Plasma-Chimie du GREMI mais aussi d'une volonté politique régionale. La Région Centre bénéficie d'un potentiel agricole extrêmement fort avec des industries de transformation et de production très développées. Les ressources forestières sont aussi significatives et le développement de la filière bois-énergie représente un atout régional important.

Compte tenu des résultats obtenus au GREMI pour le reformage plasma du méthane et de l'éthanol, l'extension de l'étude aux bio-huiles et aux produits issus de la gazéification ou de la pyrolyse de biomasse, constitue une prolongation logique de l'action de recherche engagée sur le reformage par plasma.

L'enjeu est d'autant plus important que la thématique peut associer des partenaires régionaux aux compétences transverses : industriels de la transformation et du conditionnement, producteurs de biomasse, établissements d'enseignement ainsi que des laboratoires de recherche mondialement reconnus.

La thématique de recherche revêt aussi un intérêt primordial dans le contexte politico économique actuel d'un point de vue génie des procédés. En effet la plupart des dispositifs actuels de gazéification ou de pyrolyse sont des procédés autothermiques, c'est-à-dire que la totalité de l'apport énergétique est réalisé par la biomasse dont on réalise la combustion dans un réacteur.

Les procédés utilisant les plasmas comme moyen de transformation de la biomasse nécessitent l'apport d'énergie électrique pour générer le milieu ionisé : ce sont des procédés allothermiques. Dans ce cas, l'apport d'énergie électrique supplémentaire doit être compensé par un gain sensible sur la qualité des produits formés ou par une meilleure efficacité de valorisation de la biomasse.

On peut souligner que l'utilisation d'électricité produite sans émission de dioxyde de carbone peut justifier une stratégie de valorisation de la biomasse par procédé allothermique. Afin de répondre aux questions relevant du génie des procédés nous avons suivi une démarche expérimentale et une approche de modélisation simplifiée qui, pour des composés déterminés, permettront de chiffrer en termes de bilans énergétiques et d'efficacités, l'intérêt des techniques de traitement étudiées.

L'objectif des travaux est de produire, à partir de différentes substances hydrogénées liquides ou gazeuses, un mélange gazeux riche en hydrogène. Dans le cas du traitement plasma d'un hydrocarbure ou de produits issus de biomasse, le mélange gazeux obtenu est essentiellement constitué de dihydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de méthane et d'autres composés dont certains comme les goudrons doivent être impérativement éliminés ou convertis avant utilisation. Le gaz ainsi produit est appelé gaz de synthèse. Il peut être utilisé directement dans un moteur thermique pour produire de l'énergie mécanique. C'est une des premières utilisations que l'on peut envisager. Le gaz doit alors être débarrassé de ses substances indésirables : c'est l'épuration. Cependant les molécules lourdes condensables peuvent être craquées par le plasma et conduire à un enrichissement du mélange gazeux en hydrogène et monoxyde de carbone : cette conversion supplémentaire qui n'intervient pas dans les procédés traditionnels contribue à la valorisation des produits issus du traitement de l'hydrocarbure ou de la biomasse.

L'utilisation du gaz de synthèse pour l'alimentation des piles à combustibles impose des contraintes supplémentaires car le monoxyde de carbone est un poison sévère des catalyseurs au platine. Les quantités de monoxyde de carbone admissibles doivent être très inférieures à celles issues d'un reformage, ce qui implique une épuration poussée qui ne peut être envisagée actuellement qu'en associant des procédés complémentaires aux procédés plasma. Ces faits n'estompent cependant pas un deuxième objectif sous-jacent qui est la conversion par voie plasma du monoxyde de carbone en présence d'eau afin d'enrichir un mélange gazeux en hydrogène. Comme nous le présenterons par la suite, un traitement plasma approprié pourrait déboucher vers une application industrielle.

De nombreuses autres applications voisines utilisant des procédés plasmas peuvent aussi être envisagées, nous n'en citerons que deux :

- L'enrichissement en hydrogène d'un mélange combustible afin de permettre la combustion en mélange pauvre.
- L'insertion d'un procédé plasma dans une synthèse Fischer Tropsch afin de produire des hydrocarbures liquides.

La première application est typiquement reliée à l'amélioration des performances d'un moteur thermique pour les applications embarquées notamment l'automobile. Il a été ainsi montré lors d'un programme de recherche CNRS nommé « Plasmhyrad » dans lequel le GREMI était impliqué, que l'enrichissement en hydrogène d'un carburant, plus précisément le méthane, pouvait modifier favorablement la combustion et réduire les imbrûlés. Cette technologie pourrait aussi être testée dans le cas d'une recirculation des gaz d'échappement.

La deuxième concerne le procédé Fischer Tropsch qui exploite une réaction chimique de catalyse de monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbure. Si l'hydrogène et le monoxyde de carbone étaient issus de la biomasse, on pourrait alors considérer que l'hydrocarbure produit et sa combustion puissent satisfaire aux normes environnementales concernant les rejets de dioxyde de carbone. Cet aspect n'a pas été étudié au laboratoire ; il demeure cependant une voie intéressante pour les applications plasma.

En conclusion de cette introduction générale, compte tenu du large domaine d'applications à investiguer, des innovations à apporter au niveau génie des procédés et surtout des progrès à effectuer en termes de modélisation et de description physico-chimique, on peut souligner le fort potentiel attractif des études à effectuer sur les plasmas non thermiques. Cependant, avant de présenter les modes et résultats expérimentaux suivis et effectués lors de ces travaux, nous allons préciser dans un chapitre « Contexte de l'étude », les connaissances générales et scientifiques permettant d'aborder la présentation et la discussion des différents résultats.

Le premier chapitre présente le contexte de ce travail de thèse ainsi que les commentaires bibliographiques associés aux bases pluridisciplinaires des études. Nous présentons essentiellement les enjeux de la valorisation énergétique de la biomasse et présentons les procédés de sa conversion thermochimique (pyrolyse et gazéification) ainsi que les objectifs de la mise en œuvre d'un procédé plasma associé à un traitement de biomasse. Les différentes utilisations du gaz de synthèse et de l'hydrogène sont également exposées et discutées. Nous présentons aussi dans ce chapitre les différents types de plasmas et réacteurs plasma utilisés au GREMI ainsi que des notions physiques de base concernant les plasmas. Des illustrations et photographies permettent aux non spécialistes de concrétiser les formes technologiques ainsi que les principes de fonctionnement des réacteurs, notamment concernant le réacteur spécifique à cette étude nommé « Statarc ».

Le deuxième chapitre est dédié à une description des dispositifs expérimentaux. Les techniques de diagnostics électriques et d'analyses physico-chimiques mises en œuvre dans cette étude sont présentées ainsi que les deux techniques d'injection des mélanges liquides utilisées : l'évaporation et l'injection par pousse seringue. Les modes opératoires et les protocoles expérimentaux sont également décrits.

Dans le troisième chapitre, une étude physique caractérisant la décharge électrique dans la vapeur d'eau est effectuée, elle constitue une base de discussion permettant d'expliquer et de comprendre les résultats obtenus avec les différentes molécules étudiées par la suite.

Nous présentons dans le quatrième chapitre les résultats expérimentaux concernant le vaporeformage du méthanol, de l'éthanol et du phénol. La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de l'influence de la composition en alcool du mélange, introduit par évaporation, sur les concentrations des espèces produites, la puissance électrique et le coût énergétique de production d'un kilogramme de H_2 . Dans une deuxième partie nous nous intéressons à l'influence de deux paramètres : la composition du mélange étudié et le débit d'injection en utilisant la technique d'injection par pousse seringue. Nous proposons ainsi des interprétations et des schémas réactionnels simplifiés afin d'expliquer les variations observées.

Un paragraphe est dédié à la présentation d'un modèle de cinétique chimique simplifié établi pour des mélanges méthanol – eau. Ce modèle nous permet de comprendre et d'interpréter les mécanismes spécifiques d'un traitement plasma non thermique.

Dans une troisième partie de ce chapitre nous présentons des résultats expérimentaux obtenus par traitement plasma d'huiles issues de la pyrolyse du bois et par traitement direct du bois. Un paragraphe est enfin dédié au traitement de l'ammoniaque en vue d'explorer les possibilités de stockage de l'hydrogène par cette voie.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

I. Généralités

Une prise de conscience mondiale s'est effectuée au XX^{ème} siècle concernant les conséquences environnementales de l'émission des gaz à effet de serre. Le *Protocole de Kyoto*, en 1997 a traduit cette volonté en engagements quantitatifs juridiquement contraignants. Les pays signataires ont accepté de réduire globalement de 5,2 % par rapport à leur niveau de 1990 leurs émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012. L'entrée en vigueur de l'accord nécessitait la ratification par un minimum de 55 pays représentant au moins 55 % des émissions de gaz à effet de serre de 1990. Même si les Etats-Unis, qui à eux seuls émettent 30 à 35 % du total des gaz à effet de serre, ont finalement décidé de ne pas ratifier l'accord en 2001, le protocole de Kyoto est entré en vigueur le 16 février 2005 grâce à la ratification par la Russie.

Cette prise de conscience qui se conjugue avec l'épuisement des ressources fossiles a conduit un grand nombre de pays à s'orienter vers des sources d'énergie alternatives, et principalement vers les énergies renouvelables. C'est pourquoi, dans un contexte de développement durable, la diversification des sources d'énergie constitue un défi majeur du XXI^{ème} siècle.

En 2009, la production d'énergie renouvelable en France atteignait 19 Mtep soit près de 14% de la production d'énergie. Le bois (environ 9 Mtep) et l'hydraulique (environ 5 Mtep) représentent plus de 75 % de la production d'énergies renouvelables, malgré la croissance de l'éolien et des agro-carburants.

Dans ce contexte, la biomasse est incontestablement une source d'énergie renouvelable prometteuse. La biomasse qui est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale, revêt, d'après cette définition des formes multiples. La forme la plus exploitée est historiquement et communément le bois.

Le bois est utilisé depuis plusieurs milliers d'année pour le chauffage et la cuisson. La production d'électricité et d'énergie mécanique à partir du bois est à nouveau envisagée aujourd'hui grâce à de nouvelles technologies de production d'énergie comme la gazéification.

Selon une étude publiée par l'ADEME en février 2010, les volumes de bois disponibles pour l'industrie et l'énergie sont évalués à 46,1 Mm³/an (soit 10,3 Mtep/an) dans les conditions économiques, techniques et environnementales actuelles. Le potentiel théorique à l'horizon 2020 est de 71Mm³/an (soit 15,8 Mtep/an).

[1 tonne d'équivalent pétrole (tep) = 41,855 GJ = 11 628 kWh]

Le bois n'est évidemment pas le seul type de biomasse utilisable pour la production d'énergie. Parmi les différentes formes de biomasse il est nécessaire de souligner le développement récent des cultures « énergétiques » dédiées notamment à la production de biocarburants. Les succès médiatiques de ces orientations nécessitent quelques commentaires.

Dans le cas de la France, Jean-Marc Jancovici [1] calcule que, compte tenu des consommations intermédiaires par l'activité agricole et pour les productions actuellement maîtrisées (colza, betterave, etc.), la production des 50 Mtep/an actuellement utilisés pour les transports sous forme de biocarburants nécessiterait une surface agricole supérieure à la surface totale du pays.

Pour remplacer totalement la consommation de carburants fossiles actuelle par des agrocarburants de première génération, il faudrait plusieurs fois la surface terrestre.

Suite à la prise de conscience mondiale concernant les besoins en énergie, nous concluons que la biomasse est un « produit précieux » de la nature qu'il nous faut consommer en mesurant tous les impacts possibles des choix effectués, sur le climat mais aussi sur les premiers besoins vitaux de l'Homme.

Considérant que la biomasse est une réserve de carbone et d'hydrogène pouvant être transformée en carburant utilisable avec les technologies actuelles, il convient de la convertir en utilisant au maximum son potentiel énergétique. On peut en conséquence considérer qu'un traitement de biomasse faisant appel à une source d'énergie complémentaire, autre qu'une combustion de biomasse, puisse améliorer la qualité de sa valorisation. Un tel procédé appelé allothermique peut utiliser de l'énergie électrique produite par des centrales nucléaires mais aussi par l'éolien et le photo voltaïque. C'est dans ce contexte que se situe la problématique du couplage entre un procédé de pyrolyse et/ou gazéification et un procédé plasma.

II. La biomasse et les gaz à effet de serre

II.1 Généralités

Bien que les procédés de valorisation énergétique de la biomasse dégagent du dioxyde de carbone celui-ci n'est pas comptabilisé dans l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. En effet, la quantité de dioxyde de carbone dégagée lors de la combustion de biomasse correspond à celle qui a été absorbée dans l'air lors de la croissance de la plante par photosynthèse. Un équilibre est obtenu et le bilan théorique sur le dioxyde de carbone produit est donc neutre : l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie rentre dans le cycle naturel du carbone ce qui fait de la biomasse une source d'énergie renouvelable.

Cependant, la biomasse ne peut être considérée comme une énergie renouvelable qu'à condition de maintenir le potentiel existant. Il s'agit de replanter au moins l'équivalent de la biomasse prélevée, afin de maintenir l'équilibre entre le carbone présent dans l'atmosphère et le carbone piégé sous forme végétale.

II.2 Le potentiel biomasse

Les informations données dans ce chapitre ont pour objectif de situer la problématique concernant la gazéification de la biomasse et de son couplage avec un traitement plasma. Afin de commenter les différents effets attendus du plasma, il est nécessaire de présenter les mécanismes impliqués dans un procédé traditionnel. Pour ce faire nous nous sommes basés sur la présentation et les descriptions effectuées par Floriane Mermoud dans sa thèse : « Gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau : De la particule isolée au lit fixe continu » [2]. Les travaux d'autres auteurs notamment ceux de Jacques Lédé [3-7] et de son équipe avec laquelle le GREMI a travaillé au cours de la réalisation du programme « Pyroplasm » ont très largement contribué et ont été à la base de notre réflexion sur la thématique.

Comparativement aux autres énergies renouvelables, la ressource biomasse est géographiquement et temporellement mieux répartie. Là où les énergies éolienne, hydraulique, solaire ou géothermique sont limitées par des contraintes liées au milieu environnant, la biomasse offre une alternative plus souple.

La ressource en biomasse pour la production d'énergie est très diversifiée. Elle peut provenir :

- De cultures dédiées à une utilisation énergétique ;
- De sous-produits de l'industrie du bois (déchets et sciures) et des bois de rebut ;
- De sous-produits de l'industrie agricole (paille, balle de riz, tiges ...).

L'importance et la nature du gisement dépendent de la région d'exploitation. Par exemple, dans les pays tropicaux, la biomasse utilisée est en général issue de plantations énergétiques ou des déchets agricoles.

Le gisement le plus traditionnel est le bois et ses dérivés. En France, il représente 90% de la biomasse utilisée pour la production d'énergie. Le bois est utilisé sous diverses formes, des traditionnelles bûches jusqu'aux sciures, en passant par les granulés ou les plaquettes forestières (issues du déchiquetage du bois), qui sont d'un usage plus pratique grâce à leur conditionnement. Les déchets de bois durs (chêne, hêtre) et résineux (pin, épicéa) constituent le gisement principal. L'estimation du potentiel de ressource mobilisable est essentielle pour

avoir une vision claire des possibilités de développement de la biomasse énergie. Une extension importante de l'utilisation énergétique de la biomasse se heurterait rapidement à des problèmes de coût, de disponibilité et de compétitivité avec les autres filières.

L'un des dangers les plus importants est l'utilisation des terres agricoles pour la production d'agro-carburants au détriment des cultures vivrières. La mise en œuvre de cultures énergétiques rend nécessaire l'établissement d'une politique de gestion des ressources au niveau mondial. D'après la FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) de telles dispositions peuvent être mises en place sans faire appel systématiquement à la production d'agro-carburants.

La FAO a publié le 17 février 2011 un rapport présentant des exemples à travers le monde où l'association des agro-carburants aux cultures vivrières permet de réduire la pauvreté. De plus cette conjugaison serait « une des meilleures formules » pour assurer la sécurité alimentaire des pays, lutter contre le réchauffement climatique et améliorer la productivité des terres et des eaux.

L'un des principes commun à ces systèmes est la valorisation énergétique ou sous forme d'engrais des coproduits de l'agriculture : résidus de récolte de riz, débris d'arbres en foresterie, déchets issus de l'élevage. Selon ce rapport « cette production intégrée nécessitant des superficies moindres réduit la probabilité de voir les agro-carburants accaparer les terres utilisées pour la production agricole ».

Cette publication de la FAO établit le fait qu'une prise de conscience et des dispositions organisationnelles concernant ces problèmes fondamentaux doivent s'effectuer à l'échelle planétaire.

III. Enjeux industriels : pyrolyse et gazéification du bois ; rôle attendu d'un traitement plasma associé

III.1 Introduction

Le bois est depuis longtemps valorisé par combustion dans des chaudières au bois. Les technologies sont éprouvées mais sont limitées à la production de chaleur.

La gazéification présente des possibilités beaucoup plus larges que la combustion dans une chaudière, puisqu'elle permet la transformation du bois en un vecteur énergétique : le *gaz de synthèse* qui est un mélange gazeux comprenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (un exemple typique pour la gazéification à l'air [8]: 20 % H₂, 24 % CO, 13 % CO₂, 2 % CH₄ et 40 % N₂) avec un pouvoir calorifique inférieur de 4 à 6 MJ.Nm⁻³ (le gaz naturel a un PCI de 36 MJ.Nm⁻³).

Ce gaz pauvre peut être valorisé dans différents types d'applications. L'utilisation la plus courante est le couplage avec un moteur à gaz pour la cogénération d'électricité et de chaleur. D'autres technologies (moteurs ou turbines à vapeur) existent pour produire de l'électricité à partir du bois.

Ce type d'application revêt une grande importance au GREMI puisqu'une installation de gazéification couplée à un étage plasma y sera prochainement implantée en vue de l'alimentation d'un moteur thermique.

L'utilisation du gaz de synthèse et la quantité d'hydrogène dans ce mélange gazeux nécessitent quelques commentaires afin de guider les discussions qui feront suite. Compte tenu de l'appauvrissement des ressources fossiles, on admet communément que l'hydrogène est un carburant possédant de très forts atouts en tant que vecteur énergétique. L'argumentation est en général basée sur le fait que le pouvoir calorifique massique de l'hydrogène est trois fois plus important que celui de l'essence utilisée dans les transports automobiles.

Cette opinion est totalement justifiée si on considère le développement des filières mettant en œuvre les piles à combustible, elle doit être discutée si on considère l'utilisation de l'hydrogène dans un moteur thermique. Le tableau ci-dessous permet d'ouvrir la discussion. Dans un moteur thermique on injecte dans la chambre de combustion un volume contrôlé de mélange gazeux. Le PCI volumique du mélange gazeux est la somme des produits des PCI de chaque constituant par leur volume partiel.

Le tableau ci-dessous permet de constater que le PCI volumique de l'hydrogène est plus faible, mais du même ordre de grandeur, que celui du monoxyde de carbone qui est environ trois fois inférieur à celui du méthane. Un enrichissement en hydrogène n'aurait à priori aucun intérêt du point de vue « calorifique ».

Combustible	PCI en kWh/Nm ³	PCS en kWh/Nm ³
Hydrogène	2.98	3.54
Monoxyde de carbone	3.51	3.51
Méthane	9.96	11.07
Propane	25.99	28.29
Butane	34.36	37.25

Tableau 1.1 : pouvoir calorifique de quelques gaz commerciaux exprimés kWh par Nm³.

Le point de vue strictement énergétique doit être cependant complété par une analyse cinétique afin de statuer sur l'influence de la concentration en hydrogène lors de la

combustion d'un mélange gazeux $H_2 + CO$. En première approche nous simulons la combustion d'un mélange gazeux comprenant 33 % de H_2 , 33 % de CO et 33 % d'oxygène en réacteur piston. A titre d'exemple nous ne donnons dans ce paragraphe que les résultats obtenus à 1500 K. Le logiciel utilisé est celui de la société KINETECH (Kinetic Technologies-Moscou). Le mécanisme cinétique est le GRI 3.0 [9].

La figure 1.1 montre l'évolution des concentrations des différentes espèces produites en fonction de la longueur réactionnelle dans un réacteur piston.

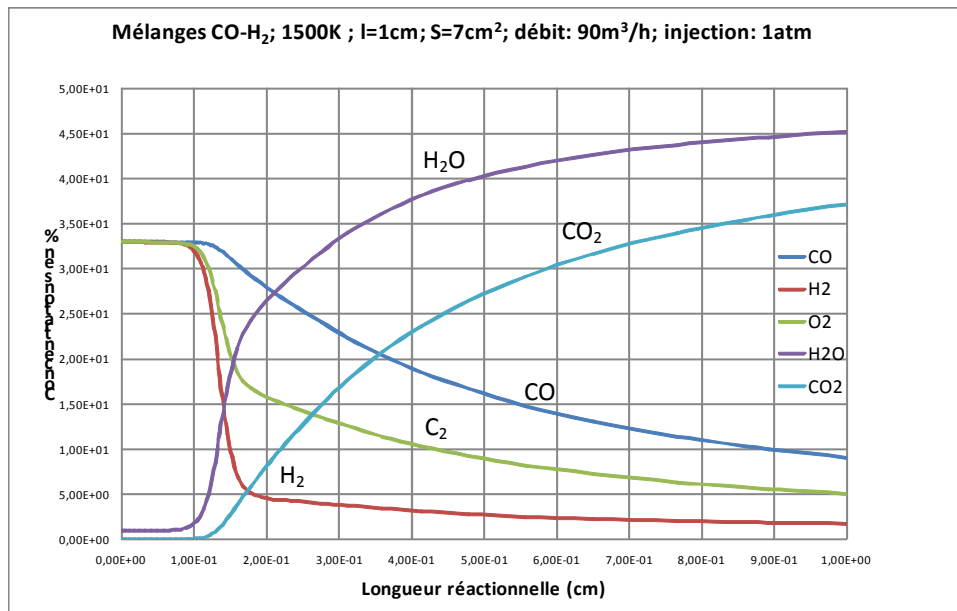


Figure 1.1 : Evolution des espèces produites d'un mélange $CO - H_2$ en fonction de la longueur réactionnelle

On constate très aisément que l'hydrogène réagit beaucoup plus rapidement que le monoxyde de carbone. Un enrichissement en hydrogène d'un carburant gazeux utilisé pour l'alimentation d'un moteur thermique aurait donc pour principal effet de modifier la cinétique de combustion et non pas de permettre un fonctionnement avec un gaz « plus riche ».

Conjointement, si on considère la problématique d'alimentation d'un moteur thermique par un mélange gazeux issu de biomasse, il apparaît intéressant de pouvoir utiliser des gaz dont les PCI volumiques sont plus importants que ceux de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

Ainsi, d'un point de vue énergétique, il apparaît judicieux ne pas éliminer du mélange gazeux les hydrocarbures volatils et de convertir des éléments lourds condensables, néfastes au fonctionnement, en hydrocarbures légers : c'est le rôle attendu d'un procédé plasma associé à une pyrolyse ou à une gazéification.

IV. Principales utilisations énergétiques du gaz de synthèse

IV.1 Généralités

Le gaz de synthèse est principalement utilisé pour l'alimentation de moteurs thermiques ou de turbines à gaz dans les installations de cogénération. Ces installations produisant de la chaleur et de l'électricité, elles associent généralement trois dispositifs : un gazéifieur, un moteur thermique ou une turbine à gaz, et un alternateur.

Les autres applications (PAC et BTL) citées ci-dessous relèvent encore des domaines de la recherche en ce qui concerne les applications à la biomasse.

IV.2 Moteur à gaz (MAG)

Il s'agit d'un moteur à allumage commandé fonctionnant à l'origine avec de l'essence ou du gaz naturel. Il doit donc être modifié pour pouvoir recevoir le gaz pauvre issu de la gazéification, dont le pouvoir calorifique est dix fois plus faible que celui de l'essence ou du gaz naturel. De plus, le gaz de synthèse est très dilué et ne nécessite pas les mêmes rapports stœchiométriques avec l'air que les autres carburants. Comme cela a déjà été écrit ci-dessus ce type d'application correspond à des travaux développés au GREMI dans le cadre du CPER 2007-2013.

Les chercheurs du GREMI possèdent déjà une expérience sur le couplage plasma-moteur, acquise lors d'un programme de recherche CNRS nommé « Plasmhyrad ». Au cours de ce programme, un réacteur plasma a été placé au niveau de l'admission d'un moteur thermique afin de réaliser un reformage du méthane. Les résultats de l'étude, en relation avec la thématique d'application de cette thèse, concernent l'effet de l'hydrogène d'une part et la réduction des hydrocarbures imbrulés d'autre part. Globalement, l'hydrogène produit favorise l'amorçage de la combustion et permet un fonctionnement en mélange pauvre tout en réduisant les émissions d'hydrocarbures imbrulés.

IV.3 Turbine à gaz (TAG)

Une turbine à gaz est constituée d'un compresseur (pour amener l'air à haute pression), d'une chambre de combustion à haute pression (dans laquelle la combustion du mélange produit des fumées à haute température) et enfin d'une turbine qui entraîne un générateur. L'alimentation en combustible se fait sous pression (10 - 20 bar) dans la chambre de combustion.

Les TAG, qui fonctionnent habituellement au gaz naturel, acceptent une grande variété de gaz combustibles, dont le gaz de synthèse. Le rendement électrique d'une TAG varie entre 25 et 30 % mais il chute rapidement hors des conditions de fonctionnement optimales en termes de puissance et de qualité du gaz combustible.

IV.4 Piles à combustible (PAC)

La production d'hydrogène en vue d'une utilisation dans une pile à combustible (PAC) est devenue un enjeu majeur de la gazéification. La problématique actuelle concernant les PAC réside dans le moyen de production de l'hydrogène qui est actuellement principalement obtenu par reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau, procédé coûteux, aussi bien d'un point de vue économique qu'énergétique. Le gaz de synthèse issu de la gazéification, riche en hydrogène, constitue un nouveau combustible intéressant pour les PAC.

De nombreux types de piles existent à l'heure actuelle, la plus éprouvée pour les applications stationnaires étant la pile à acide phosphorique (PAFC). Cependant, le monoxyde de carbone étant un poison pour un grand nombre de piles, les études de couplage de gazéificateurs avec une PAC s'orientent plutôt vers la pile à oxydes solides (SOFC), pour laquelle le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse est également un combustible. La mise en œuvre d'un couplage Gazéifieur-Pile est conditionnée par la qualité du gaz de synthèse produit. Il est actuellement difficile de produire un gaz de suffisamment bonne qualité.

Dans ce contexte l'exploration des technologies plasma doit se poursuivre afin de réduire la quantité d'éléments lourds et condensables en sortie de gazéifieur et d'obtenir un mélange gazeux avec une forte concentration en hydrogène et une faible concentration en monoxyde carbone. Les essais et études réalisées au GREMI ont montré que l'utilisation d'un plasma pouvait enrichir le gaz en hydrogène et assurer aussi une conversion partielle du monoxyde de carbone en dioxyde par la réaction de gaz à l'eau. Cependant, actuellement, nous ne pouvons pas considérer qu'une technologie plasma puisse seule suffire à l'épuration des gaz notamment pour les piles à membrane d'échange de protons (PEMFC).

IV.5 Synthèse de biocarburants : Synthèse de Fischer-Tropsch

Le procédé, mis au point en 1923 par les allemands Franz Fischer et Hans Tropsch, a été largement utilisé dans le passé pour faire face à des difficultés d'approvisionnement en pétrole, notamment par l'Allemagne pendant la seconde guerre mondiale et par l'Afrique du

Sud pour compenser les effets de l'embargo durant l'Apartheid. Dans les deux cas, le gaz de synthèse était généré à partir de charbon minéral.

La synthèse d'un combustible liquide utilisable dans les transports peut être envisagée en mettant en œuvre la réaction dite de *Fischer-Tropsch* [10] :



Il s'agit d'une réaction catalysée permettant la formation d'hydrocarbures linéaires. La chaîne carbonée croît progressivement par insertion de groupes $-\text{CH}_2$. La nature et la longueur de chaîne de ces hydrocarbures dépendent du catalyseur utilisé (en général à base de Fer ou de Cobalt).

La filière BTL ("*Biomass To Liquid*") connaît aujourd'hui un intérêt grandissant et la synthèse de Fischer Tropsch offre de réels débouchés pour la valorisation de la biomasse en permettant d'exploiter les technologies et les connaissances scientifiques acquises au cours des deux derniers siècles notamment concernant les transports automobiles et la compréhension des mécanismes de combustion.

V. Les procédés de gazéification

V.1 Bref rappel historique

La gazéification est un procédé qui reste inscrit dans l'esprit grâce aux images ou aux souvenirs des réacteurs, utilisés pour la propulsion automobile pendant et après la seconde guerre mondiale, appelés gazogènes.

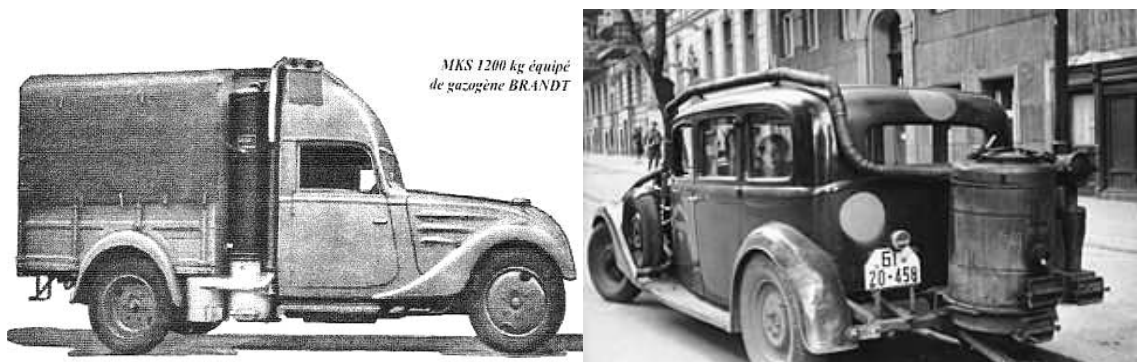


Figure.1.2 : photographie d'un gazogène.

Les premiers gazogènes ont vu le jour au XIX^{ème} siècle, avec la production de "gaz de ville" utilisé pour l'éclairage urbain à partir de charbon minéral. Il faut attendre 1921 pour voir apparaître le premier gazogène au bois développé par le français Georges Imbert.

En 1923, il réussit à adapter un gazogène à bois sur un véhicule. Plus tard, lors de la pénurie de pétrole frappant l'Europe durant la seconde guerre mondiale, les voitures et camions à

gazogène seront développées à plusieurs centaines de milliers d'exemplaires principalement en France et en Allemagne. Il s'agit alors de gazogènes de petite taille avec de très mauvais rendements. L'engouement pour les voitures à gazogène s'estompe ensuite avec le retour du pétrole abondant et bon marché. En Europe, il faudra attendre la prise de conscience des problèmes de changement climatique pour voir réapparaître l'intérêt pour la filière gazéification [11].

V.2 Mécanismes mis en jeu

La gazéification de biomasse peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois.

V.2.1 Le séchage

Avant toute transformation thermique, la biomasse subit une phase de séchage durant laquelle l'humidité naturellement présente dans la biomasse (ou due à son stockage) est évacuée par évaporation. Cette phase endothermique se produit à une température inférieure à 200°C.

V.2.2 La pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition d'un composé organique par la chaleur (sans flamme, pour éviter l'oxydation et la combustion) pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas.

Cette phase est encore appelée *carbonisation* ou *dévolatilisation*. Sous l'effet du chauffage entre 300 et 700 °C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une matrice fortement carbonée et très poreuse : le char (ou charbon de bois). Les matières volatiles regroupent des espèces gazeuses condensables (les goudrons) et incondensables. Le processus de formation des matières volatiles est très complexe. Si on exclut l'énergie nécessaire au chauffage, cette phase peut être considérée comme globalement athermique.

V.2.3 La combustion des matières volatiles (à l'oxygène)

Les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'air. Leur combustion permet d'atteindre des hautes températures dans le réacteur.

V.2.4 La gazéification du char

Cette phase est couramment appelée réduction du char par abus de langage. Elle se produit à haute température (800-1200 °C) sous l'effet de gaz oxydants, qui sont en général la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans les fumées de combustion des matières volatiles. Cette réaction endothermique nécessite un apport supplémentaire de chaleur pour maintenir une température suffisante. Celui-ci est en général fourni par un excès d'air permettant la combustion d'une partie du carbone du char. La gazéification du char produit un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans des proportions variables.

V.3 Les grands types de procédés

V.3.1 Généralités

Il existe deux grands types de procédés de gazéification : les procédés à lit fixe et les procédés à lit fluidisé. Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que la taille de l'installation, le combustible utilisé, l'usage du gaz produit ou parfois la maturité des technologies [12,13].

V.3.2 Procédés à lit fixe

Les procédés à lit fixe sont en général de construction simple et robuste. Dans ces procédés, le combustible (biomasse) forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement.

Différentes conceptions de réacteurs en lit fixe existent, une seule illustration est donnée, c'est celle correspondant approximativement au réacteur qui sera installé au GREMI.

V.3.2.1 Les procédés à co-courant ou "downdraft"

Dans les procédés à co-courant (figure 1.3) la biomasse et l'air sont tous deux introduits en partie haute du réacteur. La zone d'injection de l'air présente en général une restriction de diamètre pour permettre de créer un espace vide favorable à l'oxydation des matières volatiles

Dans un tel procédé, le gaz produit traverse la zone d'oxydation à haute température avant d'être évacué ; cette dernière favorise le craquage thermique des goudrons. La teneur en goudrons du gaz produit est donc beaucoup plus faible que dans le cas d'un procédé à contrecourant.

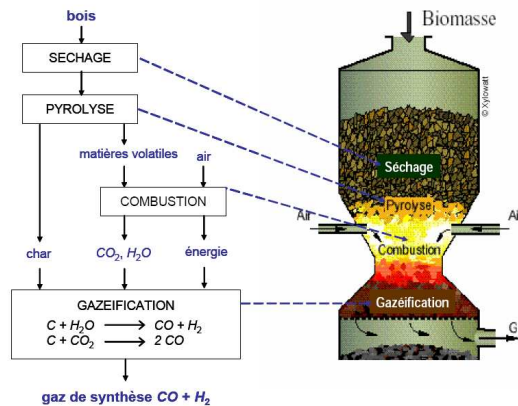


Figure 1.3 : Principe d'un gazéifieur à co-courant.

V.3.2.2 Les procédés à contre-courant ou "updraft"

Dans les procédés à contre-courant, l'alimentation en biomasse se fait en partie haute tandis que l'air est introduit par le bas. Les procédés à contre-courant ont l'avantage d'accepter des biomasses avec un taux d'humidité important. Par contre, le gaz produit est fortement chargé en goudrons formés lors de la phase de pyrolyse. En effet, ceux-ci ne traversant pas de zone chaude avant d'être évacués, il n'y a pas de possibilité de craquage thermique de ces goudrons. Leur concentration importante dans le gaz produit rend les procédés à contre-courant inadaptés à la production d'électricité.

V.3.2.3 Les procédés étagés

Le principe du réacteur étagé dérive de celui du gazéifieur à co-courant, mais contrairement à ce dernier, les deux étapes principales de pyrolyse et gazéification du char sont réalisées dans deux réacteurs distincts. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolysée à une température maîtrisée. Les matières volatiles produites sont entraînées vers une zone d'oxydation où un apport d'air permet leur combustion. Les gaz chauds obtenus (vapeur d'eau et dioxyde de carbone entre 900 et 1000°C) sont injectés dans le second réacteur où le char produit lors de la pyrolyse forme un lit fixe prêt à être gazéifié. Ce type de réacteur a l'avantage de permettre une conduite optimale des deux étapes, qui peuvent être contrôlées séparément.

V.3.3 Procédés à lit fluidisé

Dans un procédé à lit fluidisé, les particules sont en "suspension" dans le réacteur. Cela favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et le solide. Les conditions opératoires sont bien maîtrisées et les vitesses de réaction beaucoup plus importantes que dans les procédés à lit fixe. Cependant, la fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petite taille (2 à 5 mm), ce qui nécessite généralement un broyage préalable de la biomasse. D'autre part, le gaz produit est fortement chargé en particules, exigeant la mise en œuvre de traitements avant sa valorisation. Dans ce type de réacteur, les différents mécanismes de séchage, pyrolyse, oxydation homogène et hétérogène ont lieu dans une seule et même zone du réacteur.

VI. Couplage d'un réacteur plasma avec un réacteur de pyrolyse : programme « Pyroplasm »

VI.1 Introduction et résumé

Au cours de la période 2006-2010, le GREMI a coordonné un programme de recherche ANR-PNRB nommé « Pyroplasm » qui a donné lieu aux premiers travaux sur l'application des plasmas à la biomasse. Le résumé du projet est donné ci-dessous, il est suivi d'illustrations et d'une présentation succincte des principaux résultats. L'exécution du programme « Pyroplasm » fut d'une grande importance pour l'orientation des travaux de cette thèse qui commencèrent deux ans après le démarrage du projet; en effet les contraintes d'exécution de « Pyroplasm » ne permettaient pas d'ouvrir le champ expérimental vers des essais élémentaires permettant d'aborder des aspects fondamentaux du rôle du plasma. Les travaux de thèse ont permis d'avancer sur la description et la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le réacteur plasma dédié au programme Pyroplasm.

L'objectif du projet était de concevoir et d'étudier en laboratoire un nouveau procédé de craquage des gaz et matières condensables issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse. Le projet a regroupé deux principaux aspects. Le premier, qui est technologique, concernait la faisabilité d'un couplage d'un réacteur de pyrolyse avec un réacteur plasma. Le second, plus fondamental, était dédié à l'identification et à l'étude des mécanismes physico chimiques impliqués dans le procédé. La valorisation de la biomasse par pyro-gazéification implique une maîtrise de la production des différents constituants du gaz de synthèse et de sa richesse en hydrogène avec le souci constant de réduire la production de goudrons et de polluants défavorables aux divers types d'utilisations possibles. Le projet "Pyroplasm" s'est

déroulé selon une approche expérimentale progressive en deux étapes. Lors de la première, des huiles de pyrolyse ont été produites dans un réacteur cyclone puis traitées par plasma ; au cours de la seconde étape le couplage direct pyrolyse plasma a été effectué et l'installation intégrée "Pyroplasm" a été implantée au LRGP à Nancy.

Le réacteur cyclone a été alimenté par de la sciure de bois calibrée et chauffé par induction. L'installation comportait des échangeurs successifs qui ont permis la condensation des goudrons lourds et légers, ainsi qu'un dispositif piégeant les aérosols. Le réacteur plasma a été inséré à différents endroits dans la chaîne de conversion thermochimique. Dans ce type d'application, le plasma, généré par un arc non thermique, se développe dans la tuyère d'une torche de faible puissance (inférieure à 700 W).

Au cours d'une seconde étape, des essais de conversion d'huile de pyrolyse par plasma ont été réalisés avec un arc stationnaire du même type afin de pouvoir effectuer des mesures spectroscopiques.

VI.2 Installation Pyroplasm : description succincte et principaux résultats

VI.2.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental qui a été installé au LRGP à NANCY est représenté sur la figure 1.4. C'est un dispositif d'essais à l'échelle du laboratoire qui est composé d'un réacteur de pyrolyse de type cyclone et d'un réacteur plasma. Des dispositifs de condensation et récupération des différents produits liquides solides et gazeux permettent d'effectuer un bilan massique complet.

Le réacteur plasma peut être placé en différents endroits dans la chaîne de conversion (de A à D sur la figure 1.4).

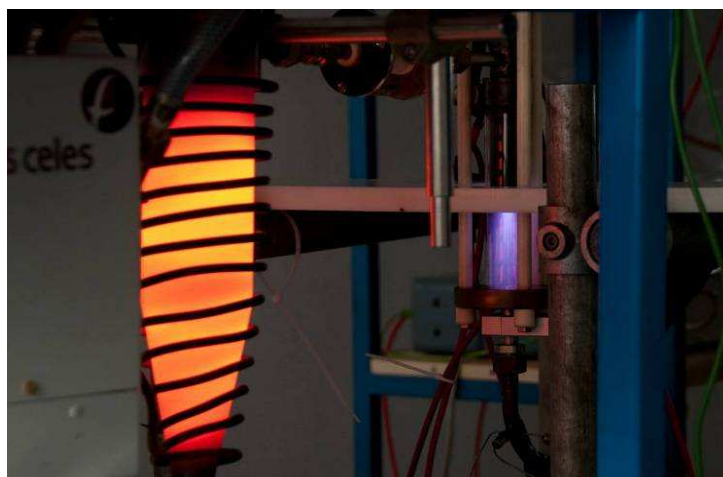
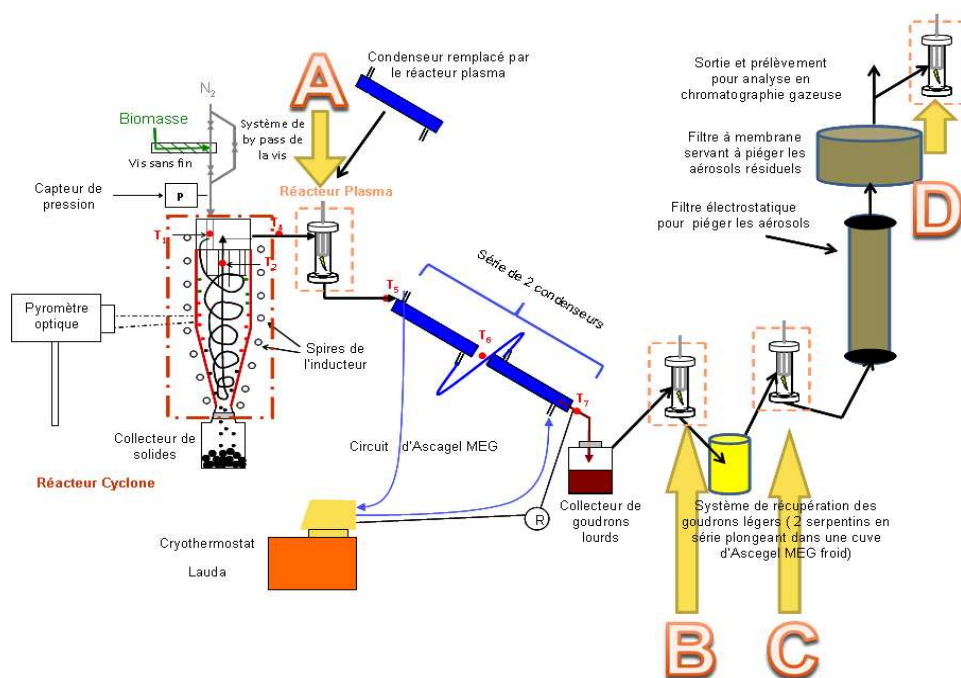


Figure 1.4 : Installation intégrée en fonctionnement sous N_2 à un débit de 43 NL/min.

VI.2.2 Alimentation du réacteur en biomasse

La biomasse qui est de la sciure de bois est préparée par broyage de granulés. Elle est injectée (200 à 380 g.h^{-1}) de façon continue à l'aide d'une vis sans fin dans le réacteur cyclone. Les particules de bois circulent dans l'installation grâce à de l'azote injecté à un débit ajustable de 2 à $19.10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$.

VI.2.3 Le réacteur cyclone

Le réacteur cyclone est réalisé en acier réfractaire et ses parois sont chauffées par induction. La température de parois peut être réglée entre 880 et 1220 K . Le diamètre, la surface et le volume internes sont respectivement: $6 \times 10^{-2} \text{ m}$; $3,7 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ et $0,47 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

VI.2.4 Le réacteur plasma

Le réacteur plasma utilisé dans le dispositif « Pyroplasm » est une torche alimentée par un courant alternatif sinusoïdal (155 mA - puissance plasma : 50 W ou 0.9 A - puissance plasma : 160 W).

Le plasma est du type arc non thermique. L'électrode intérieure est une pointe placée sur l'axe de l'électrode extérieure qui est un tube cylindrique. Les gaz réactifs sont injectés tangentiellement au niveau de la pointe de l'électrode intérieure. Une description plus complète du réacteur est donnée au paragraphe présentant les différents types de réacteurs utilisés au GREMI.

VI.2.5 Récupération des produits

A la base de réacteur cyclone, un récipient est mis pour récupérer le charbon et les particules non transformées. Le mélange gazeux est récupéré puis passe dans trois condenseurs afin d'éliminer les huiles lourdes. La température à la sortie de la ligne de condenseur a été réglée. Après cette étape et en utilisant deux serpentins montés en série, les huiles légères sont séparées du gaz (la température à la sortie des serpentins est réglée à environ 258 K). Enfin, les aérosols (goudrons légers) sont piégés dans un filtre électrostatique et un filtre à membrane placés en série. A la sortie de ce dernier, les gaz sont récupérés afin d'effectuer leur analyse et déterminer leur concentration par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

VI.3 Résultats et discussion

VI.3.1 Vapeurs condensables

Les expériences ont été réalisées avec le réacteur plasma installé entre la sortie du réacteur cyclone et l'entrée des trois condenseurs (voir figure 1.4 place A). Les pourcentages massiques des espèces produites (solides, liquides, les gaz permanents) au cours de pyro-gazéification du bois à 1108 K sont reportés dans le tableau 1.2. Les quantités des composés produits ont été comparées à une expérience réalisée sans le réacteur plasma (figure 1.5) dans lequel toutes les conditions opératoires sont identiques (la température de la paroi du cyclone, débit de gaz vecteur, débit massique de la biomasse).

Produits	Pourcentage massiques (%)
Solides	9
Liquides	28
Gaz permanents	57
Vapeurs	9
Totale	103

Tableau 1.2 : Bilan massique avec le réacteur plasma installé à la sortie du réacteur cyclone. (% sont exprimés sur la base de masse de biomasse).

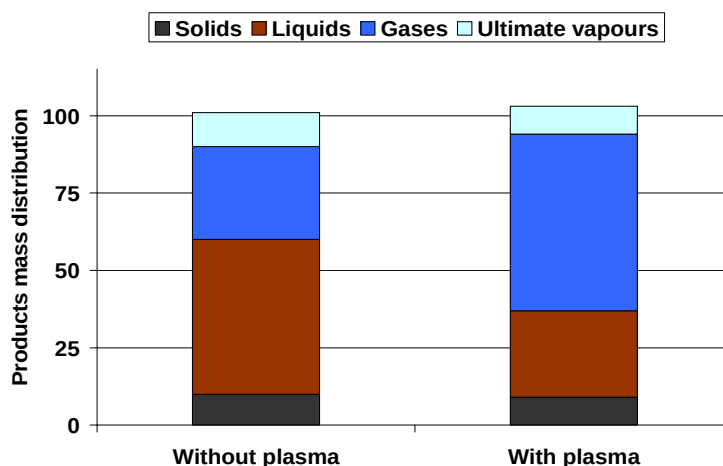


Figure 1.5 : Influence du plasma sur les pourcentages massiques des composés produits.

Le réacteur plasma a une forte influence sur les quantités de liquide et du gaz produits (figure 1.5). En effet, la quantité de gaz produit augmente tandis que celle du liquide diminue. Ainsi, une partie de vapeurs condensables semble être convertie par le réacteur plasma, nous avons constatés que 45 % des goudrons ont été convertis dans le réacteur plasma.

VI.3.2 Elimination des aérosols

Les résultats obtenus sont également observés par la mise du réacteur plasma entre la sortie du condenseur et le filtre électrostatique (figure 1.4 – place C). Les expériences montrent que 70 % des aérosols peuvent être éliminés par le plasma.

VI.3.3 Conclusion succincte bilan pyroplasm

Les essais ont montré une bonne compatibilité entre les deux réacteurs, pyro-gazéification et plasma. Le plasma a une forte influence sur la répartition en liquides et gaz produits. On a constaté une augmentation de la production de gaz permanents, et une diminution conjointe de la quantité totale de liquides produits. De plus, il a aussi été montré que le traitement des huiles de pyrolyse par plasma non thermique pouvait produire un gaz de synthèse riche en hydrogène.

VII. Conclusion partielle concernant le contexte « valorisation de la biomasse »

Ce premier chapitre a permis de situer le contexte des travaux de recherche qui s'inscrivent dans le cadre d'une politique générale de développement durable visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à palier les conséquences de l'appauvrissement des ressources fossiles.

Quelques voies spécifiques, basées sur l'exploitation de la biomasse, sont présentées dans ce chapitre, elles peuvent permettre, par couplage d'un procédé usuel avec un traitement plasma, d'améliorer les performances des dispositifs et de mieux valoriser la biomasse.

Compte tenu des orientations générales du groupe Plasma - Chimie du GREMI, une brève présentation de la gazéification du bois ainsi que des différents types de réacteurs associés a été effectuée. Ce développement est justifié par l'installation future d'une unité de gazéification au laboratoire.

L'aspect pyrolyse et pyrogazéification a ensuite été abordé à travers l'expérience acquise lors du déroulement du projet Pyroplasm. Ce programme a permis de mieux cerner les différentes possibilités de couplage pyrolyse-plasma ou gazéification-plasma en levant un certain nombre de verrous technologiques. Parallèlement à ces études couplées Pyrolyse-plasma, des essais de traitement direct des huiles de pyrolyse par plasma ont été effectuées. La méconnaissance structurelle des produits issus de la pyrolyse ont directement conduit aux essais réalisés dans ce travail de thèse avec le réacteur nommé « Statarc » et à l'aide de molécules dont la réactivité chimique dans différentes conditions est connue.

Dans la dernière partie de ce chapitre, des connaissances générales concernant les plasmas sont présentées. Des rappels théoriques ainsi que les équations principales de bilan énergétique au niveau de la colonne positive sont données. Les relations sont utilisées par la suite et servent de base à l'établissement de modèles simplifiés et aux discussions. Enfin, cette dernière partie « plasma » présente aussi très succinctement les différents types de réacteurs utilisés par le groupe « plasma - chimie ».

VIII. Contexte scientifique : Les plasmas et réacteurs plasma utilisés ou utilisables à la pression atmosphérique pour la valorisation de la biomasse

VIII.1 Introduction

La description générale du contexte de l'étude ne pourrait évidemment être complète, sans une présentation du « cœur » du savoir faire de l'équipe et du laboratoire : les plasmas.

Ce paragraphe débute par une présentation des différents types de réacteurs utilisés au GREMI en privilégiant les aspects technologiques et les commentaires qualitatifs relatifs au fonctionnement.

Une classification des types de plasma est ensuite donnée. Les éléments théoriques et les définitions essentielles sont présentés en fin de chapitre.

VIII.2 Les réacteurs plasma

VIII.2.1 Les décharges à Barrière Diélectriques « D.B.D »

Ce premier type de réacteur consiste à utiliser une couche diélectrique (figure 1.6) couvrant une ou deux électrodes.

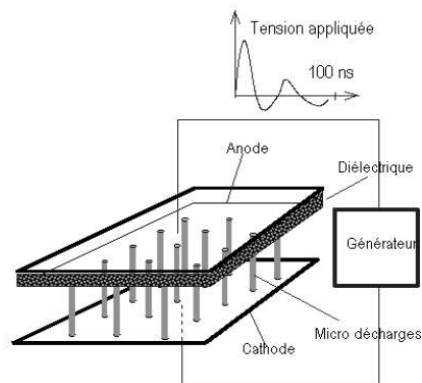


Figure 1.6 : Distribution des micro-décharges pour une DBD (plan - plan) avec alimentation impulsionnelle unidirectionnelle.

Le diélectrique permet d'éviter le passage à un régime d'arc et assure un fonctionnement transitoire de la décharge. Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante des phénomènes d'ionisation par effet d'avalanche apparaissent. Les électrons « germes », naturellement présents dans le gaz, vont être accélérés par le champ électrique et vont, par collision créer de nouveaux électrons : c'est la phase d'avalanche. Les charges apparues modifient localement le champ électrique. Ces charges d'espace en se propageant selon les lignes de champ, laissent une traînée ionisée (streamer) qui correspond au canal d'une micro décharge dont le rayon est d'environ 100 μ m. La durée de vie d'une micro décharge est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

On observe ainsi simultanément plusieurs micro-décharges (figure 1.7). Lorsqu'un canal ionisé est établi entre l'électrode et le diélectrique, celui-ci se charge, ce qui diminue le champ électrique et provoque l'extinction de la micro décharge. Les principales réactions chimiques caractéristiques de la DBD sont amorcées dans la phase « Streamer » : ce sont des réactions produites par des collisions électroniques. Après l'extinction du streamer et la

recombinaison des charges, les différentes espèces neutres créées (atomes, molécules et radicaux) réagissent dans un milieu dont la température est voisine de la température ambiante. Dans la phase streamer dont la durée est très courte (10 ns) les électrons peuvent cependant acquérir des énergies très élevées.

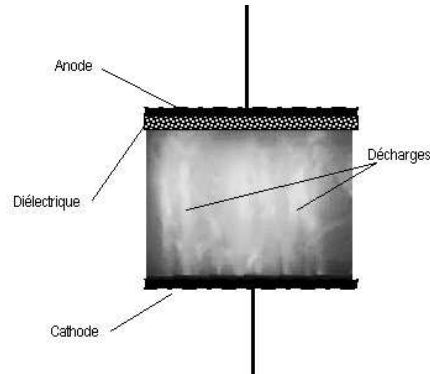


Figure 1.7 : Photographie des micro-décharges dans une DBD plan – plan.

Les premières expérimentations connues sur ces décharges sont de Siemens en 1857 [14]. Les applications principales étaient la production d'ozone. En 1932 Buss [15] décrit le caractère filamentaire de cette décharge dans l'air à travers les premiers clichés photographiques et mesures à l'oscilloscope réalisés sur les DBD. Il fallait attendre 1988 pour découvrir l'existence d'un régime de DBD homogène à pression atmosphérique grâce aux recherches des japonais Kanazawa et al [16]. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre les phénomènes physiques régissant les DBD [17, 18].

VIII.2.2 Les décharges à effet couronne

Une décharge à effet couronne est réalisée avec deux électrodes très dissymétriques afin d'avoir un champ électrique beaucoup plus important au voisinage de l'une des deux électrodes (figure 1.8).

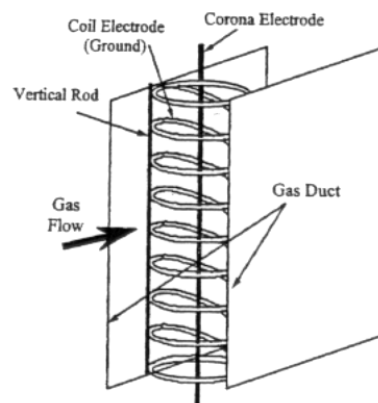
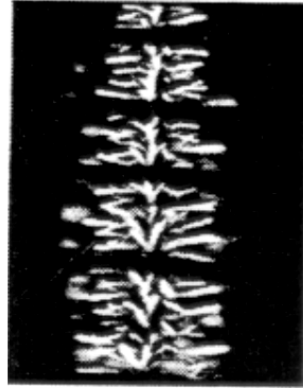


Figure 1.8 : Structure d'un réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre.

Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense. La création du canal ionisé (Streamer) est identique à celle observée dans une DBD (figure 1.9), mais l'extinction de la décharge se produit dans les zones où le champ électrique est trop faible pour maintenir l'ionisation.



40 ~ 60 ns

Figure 1.9 : Photographie des micro-décharges dans une décharge couronne de type fil-cylindre avec le temps d'expansion correspondant.

L'utilisation d'un diélectrique n'est pas nécessaire pour arrêter la progression de la décharge et le passage au régime d'arc. Les processus chimiques impliqués relèvent d'une analyse identique à celle de la DBD.

VIII.2.3 La décharge glissante type GLIDARC

Une décharge glissante apparaît entre deux électrodes divergentes. Il fonctionne à pression atmosphérique et utilise l'air humide comme gaz plasmagène. La décharge glissante s'obtient en appliquant une différence de potentielle très élevée (5-10 kV) entre deux électrodes divergentes disposées symétriquement autour d'un jet gazeux d'air humide.

Un arc s'amorce au minimum d'écartement des électrodes et glisse le long de celles-ci en s'allongeant sous l'effet du flux gazeux avant qu'il n'éclate en panache et qu'un nouvel arc ne se forme [19,20]. Ce panache est très riche en espèces fortement réactives qui, au contact d'une surface inerte ou biologique, peuvent la modifier. Ce sont ces espèces réactives qui sont responsables en partie des propriétés chimiques et de l'effet du "Glidarc". dans le cas des applications à la décontamination de surface.

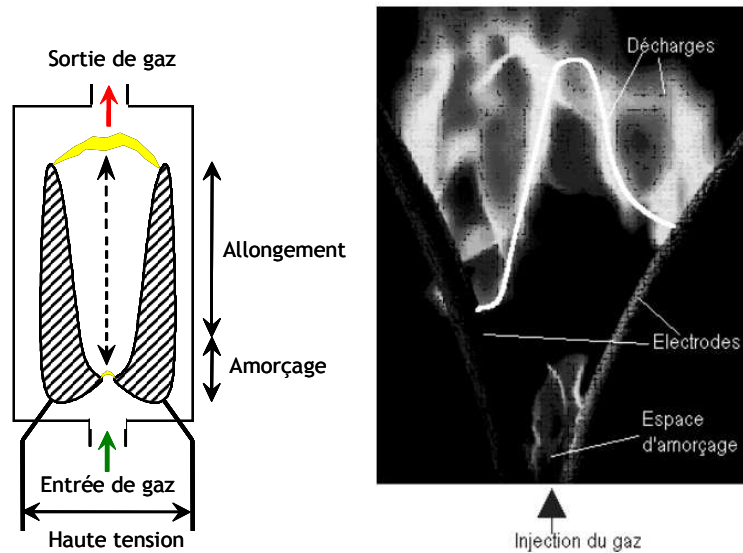


Figure 1.10 : Principe de fonctionnement et photographie des décharges dans un dispositif à décharges glissantes de type "GLIDARC".

VIII.2.4 La décharge tournante glissante type « ROTARC »

Le réacteur Rotarc permet d'obtenir une décharge tournante glissante non thermique. Ce réacteur est constitué d'une électrode centrale conique constituant la cathode et d'une électrode externe cylindrique constituant l'anode.

Lorsque le système est sous tension, une décharge se forme entre les électrodes, à l'endroit où celles-ci sont les plus proches. La décharge suit alors le mouvement de rotation du gaz, du fait de la forme conique de l'électrode centrale et de l'injection radiale. La longueur de la décharge croît jusqu'à ce qu'elle atteigne le bout de l'électrode, d'où l'appellation décharge glissante tournante [21]. Lorsque la longueur de la décharge est telle que l'alimentation ne puisse plus entretenir celle-ci, elle s'éteint et une nouvelle décharge peut se réamorcer comme précédemment.

La photographie de la figure 1.11 illustre l'évolution de la décharge dans l'espace inter-électrodes.



Figure 1.11 . Photographie de la décharge glissante tournante dans l'air.

VIII.2.5 La torche à plasma de l'installation intégrée Pyroplasm

Le réacteur (figure 1.12) plasma utilisé est une torche à plasma constituée d'une électrode interne a un diamètre de 1.5 mm qui est située dans l'axe du réacteur, et une deuxième électrode est constituée d'un cylindre en acier inoxydable comportant un passage axial interne. Les réactifs (gaz vecteur, vapeurs condensables et gaz permanents) sont injectés tangentielllement dans une zone située en face de l'extrémité de l'électrode interne

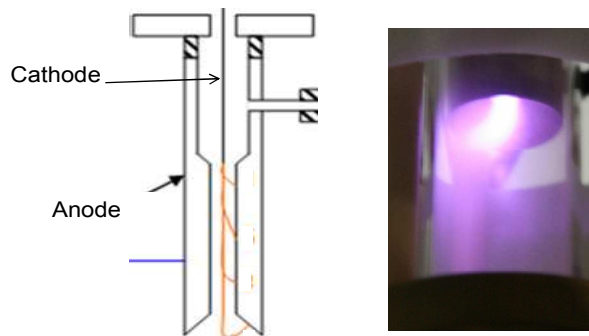


Figure 1.12 : Schéma de la torche plasma et photographie de la décharge.

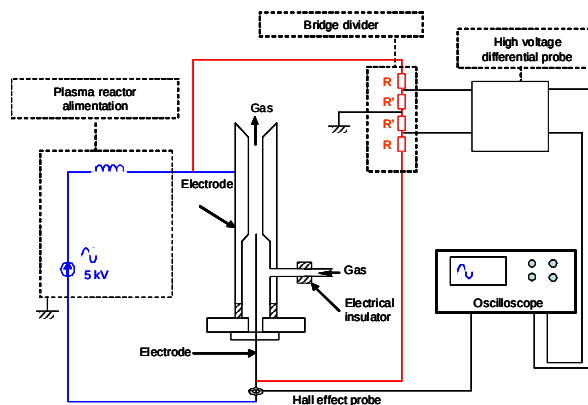


Figure 1.13 : Schéma de fonctionnement du réacteur plasma et son alimentation électrique.

Le réacteur plasma est alimenté par un générateur délivrant un courant sinusoïdal de valeur efficace constante 155 mA (puissance du plasma 50 W) ou 0,9 A. (puissance du plasma 160 W). L'évolution temporelle du courant et de la tension aux bornes des électrodes permet d'effectuer un diagnostic physique de fonctionnement du réacteur.

Un exemple de la variation du courant et de la tension en fonction du temps est donné sur la figure 1.14 dans le cas de d'une alimentation à 160 W.

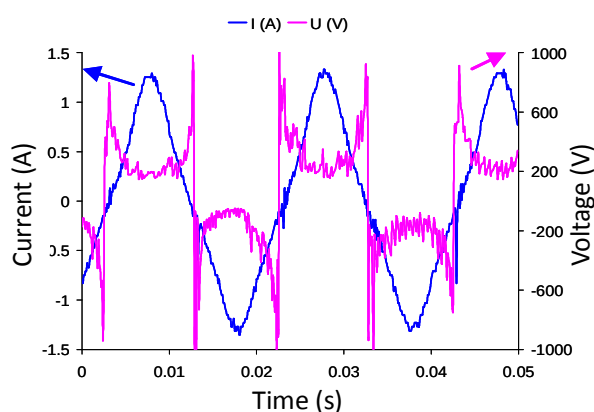


Figure 1.14 : Evolution temporelle du courant et de la tension (Puissance électrique moyenne: 160 W).

VIII.2.6 Le réacteur STATARC

Le réacteur « Statarc » est un réacteur plasma spécifique à décharge stationnaire dans la plupart de ces applications. Ce réacteur de forme cylindrique est composé d'un tube en quartz, de deux électrodes en graphite dont l'espacement est ajustable. L'admission des réactifs ainsi que l'évacuation des produits de réaction se font par l'intermédiaire de tubes en inox selon l'axe du réacteur. Le schéma, ainsi qu'une photographie du réacteur sont montrés sur la figure 1.15.

Un chauffage auxiliaire du système peut être assuré par un générateur à induction également conçu et réalisé au GREMI

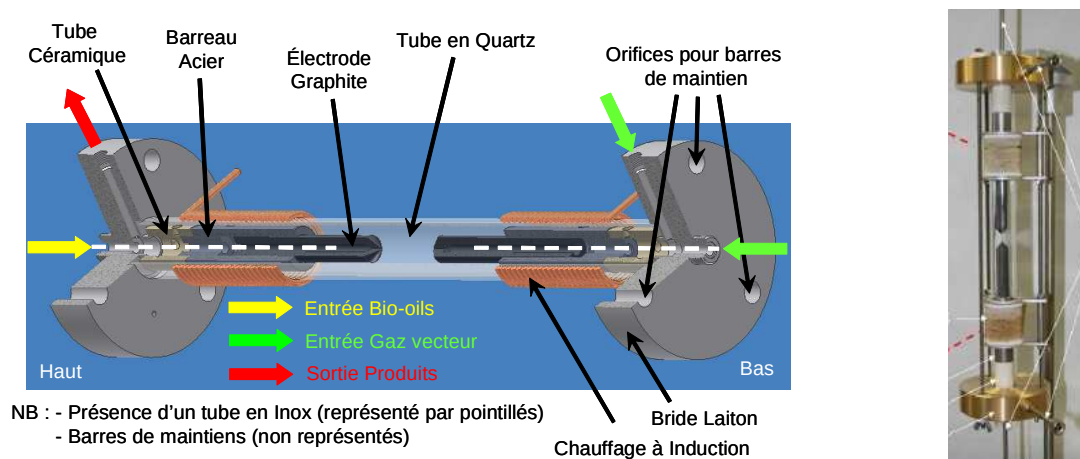


Figure 1.15 : Schéma et photographie du réacteur plasma conçu et réalisé au GREMI pour le traitement des huiles de pyrolyse.

Le réacteur « Statarc » est un réacteur de laboratoire polyvalent qui permet d'effectuer des études spectroscopiques et électriques ainsi que des bilans énergétiques. Il peut être alimenté par des courants continus, alternatifs ou pulsés de valeurs efficaces inférieures à un ampère. En position verticale, les électrodes peuvent être partiellement ou totalement immergées. Les électrodes sont « naturellement » chauffées par l'énergie échangée au niveau

des gaines cathodiques et anodiques (chutes de tensions cathodiques et anodique) Le chauffage à induction auxiliaire permet de compléter l'apport d'énergie au niveau de la partie immergée des électrodes permettant un contrôle de la vitesse de vaporisation du mélange liquide.

Les injections de gaz peuvent s'effectuer soit autour de l'arc par des canaux à la périphérie des électrodes ou très proche des spots cathodiques ou anodiques par des canaux réalisés suivant l'axe des électrodes. Le plasma peut aussi se développer dans un milieu gazeux généré par évaporation des mélanges liquides entourant les électrodes ou par injection de liquides suivant les canaux centraux des électrodes.

Un régime de fonctionnement stable avec une géométrie de décharge simple est en général recherché afin de pouvoir effectuer un ensemble le plus complet possible de diagnostics.

Cependant les photographies ci-dessous, qui correspondent à une décharge dite filiforme et stationnaire, suffisent à appréhender la complexité des phénomènes impliqués, même dans le cas d'une géométrie simplifiée de type cylindrique. Les photographies ci-dessous ont été prises à des temps d'exposition différents (t_{exp}), elles montrent intuitivement la difficulté de définir un rayon associé à la colonne d'arc.

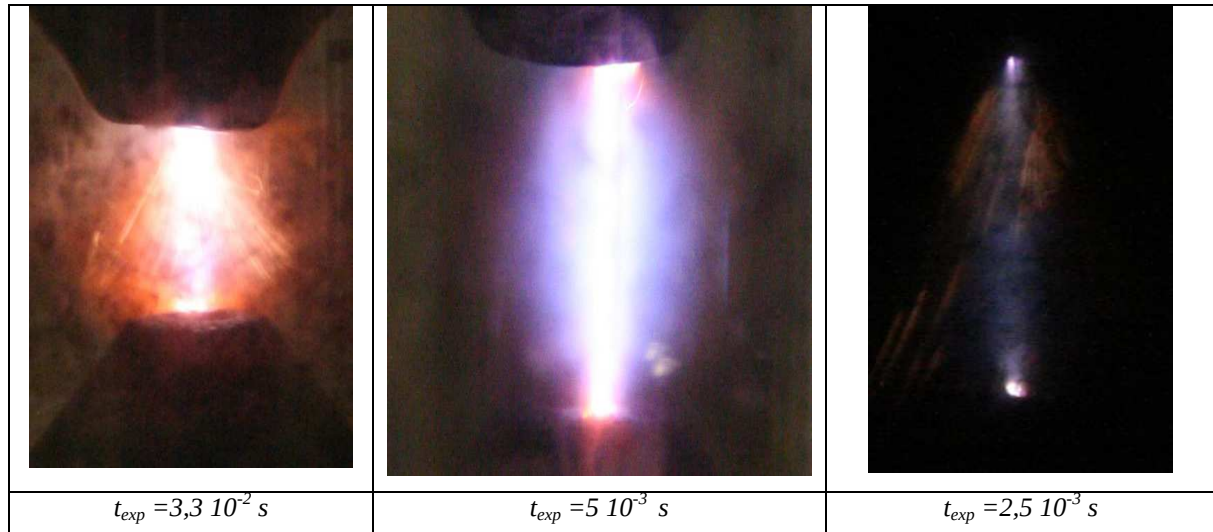


Figure 1.16 : Photographies de la décharge à des temps d'exposition différents.

L'obtention d'une décharge filiforme et linéaire ne correspond pas à la majorité des cas observés car lorsque la distance augmente la colonne ionisée se déplace sous l'effet de la convection ou de forces magnétiques extérieures. Le soufflage magnétique est une technique intéressante car elle permet de contrôler les déplacements de la colonne en fixant les

amplitudes de ceux-ci et en conséquence devrait permettre de développer des diagnostics en régime transitoire.

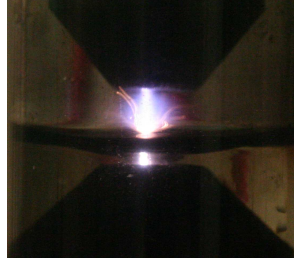
			
<i>Soufflage magnétique D'un arc dans l'air</i>	<i>Soufflage magnétique en vapeur de méthanol</i>	<i>Comportement de la décharge en vapeur de méthanol sans soufflage Magnétique. Formation d'un pont de carbone entre les électrodes en cours</i>	<i>Utilisation du Statac pour l'étude de décharges dans l'eau. Ici une partie de la décharge se développe dans le liquide, l'autre dans la vapeur d'eau.</i>

Figure 1.17 : Photographies de la décharge avec différents mélanges en utilisant le soufflage magnétique.

Comme le montre l'ensemble de ces photographies ce réacteur peut être utilisé pour des sujets d'étude très variés.

VIII.3 Types de plasmas et classification

VIII.3.1 Les plasmas thermiques

La pression du gaz est relativement élevée ce qui augmente le nombre de collisions entre les particules (neutres, excitées, non excitées, ionisées) et favorise la transmission de l'énergie, ce qui tend à homogénéiser la température à un niveau de l'ordre de 10 000 à 40 000 K. Il en résulte un plasma en équilibre thermodynamique. Les plasmas thermiques peuvent avoir un degré d'ionisation voisin de 1. L'éclair et les arcs électriques représentent des exemples de plasmas thermiques.

VIII.3.2 Les arcs électriques

Les électrons sont émis principalement par effet thermo-ionique et par effet de champ. Les arcs sont caractérisés par une chute cathodique faible (~ 50 V).

Les paramètres du plasma produit sont très dépendants de la valeur du courant. La densité électronique couvre une plage de valeur allant de 10^{14} à 10^{21} cm^{-3} . Pour les courants inférieurs à 10 A, les températures du gaz et des électrons sont différentes. Au fur et à mesure que le courant augmente, les deux températures se rejoignent. On assiste alors à une thermalisation du plasma.

VIII.3.3 Les plasmas non thermiques

Les électrons sont à une température très élevée de 1 à 10 eV (1 eV correspond à 11 600 K), mais les ions, les particules neutres et toute surface avoisinante restent à des températures bien plus faibles, de l'ambiante au millier de degrés. L'énergie électronique élevée permet d'initier des réactions physico-chimiques dans des conditions de température de gaz neutre bien inférieures aux températures d'initiation de ces réactions. Le plasma non thermique est donc un générateur de radicaux et d'espèces excitées très actifs chimiquement. Cependant, les caractéristiques de ces plasmas sont très dépendantes de la nature et de la pression du gaz utilisé, ainsi que de la configuration du réacteur plasma.

On trouve sous la dénomination « plasma non thermique » deux types très différents de plasmas. Les premiers, en état stationnaire ou quasi stationnaire, peuvent être décrits par un modèle de colonne positive (présenté au chapitre 3) en associant les différentes grandeurs de transport notamment la conductivité électrique, les conductivités thermiques ainsi que les coefficients de diffusion. Ce premier type correspond aux fils de plasma générés dans les réacteurs « Glidarc » [22] et « Stataarc ».

Le deuxième type correspond aux plasmas générés dans les DBD (décharges à Barrières Diélectrique) et les décharges Couronne. Ces plasmas sont, en majeure partie, caractérisés par des distributions spatiales des zones ionisées très inhomogènes. Ces zones sont créées par des « streamers » qui correspondent à la propagation de charges et de fronts d'ionisation suivant des canaux d'ionisation très fins dans des intervalles de temps très courts de l'ordre de la nanoseconde. L'allure du courant de décharge est en général celle d'un train d'impulsions de courant de très courtes durées. Ce type de réacteur n'a pas été utilisé au cours de ces travaux de thèse.

VIII.3.4 Les décharges luminescentes

Une des caractéristiques physiques remarquables de ces décharges est la présence d'une zone positive de charges d'espace au voisinage de la cathode. Le champ électrique dans cette région est relativement important. Cela permet d'accélérer les ions et de rendre le mécanisme d'émission plus efficace. Cela se traduit par une chute de tension cathodique de plusieurs centaines de volts. La densité d'électrons dans ces décharges se situe dans la gamme de 10^{10} à 10^{12} cm^{-3} . La température du gaz reste voisine de la température ambiante. Quant à la température électronique, elle est de l'ordre de 1 eV [23].

VIII.3.5 Transition régime « décharge lumineuse - régime d'arc »

La figure 1.18 présente la caractéristique courant-tension d'une lampe à Xénon fonctionnant sous 5 atm [24]. Lorsque le courant dépasse la centaine de milliampères, la tension aux bornes de la décharge chute brusquement. Cette chute est caractéristique du changement de régime de fonctionnement de la décharge. Lors de ce saut de tension, les mécanismes d'émission secondaire de Townsend cèdent la place aux mécanismes thermoïoniques et à effet de champ. Toutes les décharges, quelle que soit la nature du gaz, présentent une courbe courant-tension analogue à celle du Xénon. Les décharges glissantes (Glidarc) se situent dans cette zone de transition.

Suivant la valeur du courant, on peut classer les décharges en deux catégories : arcs et décharges lumineuses. La décharge de type « arc » est caractérisée par de forts courants de 1 à 10^5 A. Pour une décharge dont le courant est inférieur à 100 mA, on parle alors de décharge lumineuse. Entre les deux (0,1-1 A) se situe une gamme de décharges intermédiaires. Les plasmas correspondant aux décharges glissantes et aux différentes applications présentées dans ce mémoire, se situent dans cette plage.

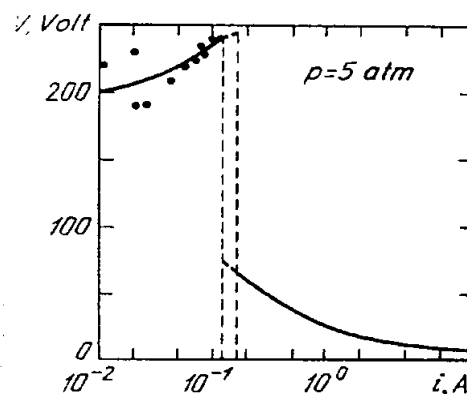


Figure 1.18 . Zone de transition d'une lampe de Xénon fonctionnant sous 5 atm [24].

VIII.4 Eléments de physique des Plasmas

VIII.4.1 Introduction

L'objectif des paragraphes qui suivent est de rappeler les notions de base, les définitions des différentes grandeurs caractéristiques ainsi que les modèles physiques descriptifs qui sont utilisés lors des discussions et conclusions.

Le plasma, appelé aussi le quatrième état de la matière [25], est un gaz (partiellement) ionisé.

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir. Un plasma est une collection d'électrons, de radicaux libres, d'ions des deux charges, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états neutres et excités (figure 1.19). Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques.

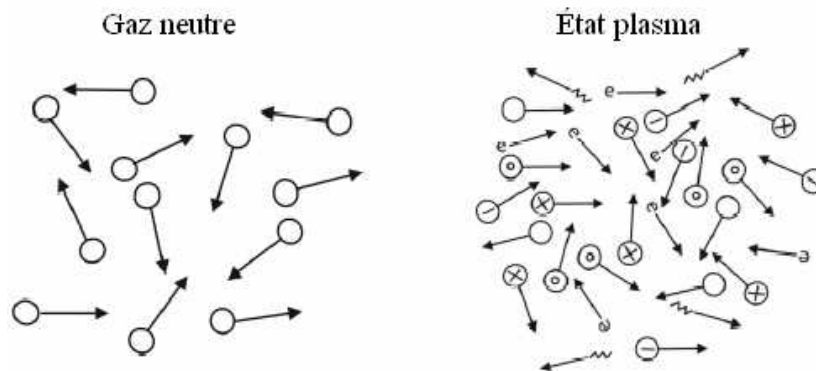


Figure 1.19: Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma.

En fonction de la densité des électrons et de leur température (ou énergie), on classe les plasmas selon divers critères :

- leur état d'ionisation, qui peut aller de très faible (pourcentage d'électrons $< 0,01\%$) à totalement ionisés
- les collisions entre les particules, avec des plasmas relevant de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Là encore, on peut les séparer, d'une part en plasmas thermiques où les collisions sont très nombreuses (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et l'ionisation due à un effet thermique et d'autre part en plasmas de décharges, où la distance parcourue entre deux collisions est suffisamment importante pour que l'ionisation puisse se faire par collision directe
- les plasmas sans interactions, (ou pratiquement sans collisions) où les particules chargées se déplacent sous l'effet de champs électriques et magnétiques (atmosphères où les pressions sont très faibles $< 0,1\text{ Pa}$)
- les plasmas relativistes, où les vitesses des particules se rapprochent de celle de la lumière
- les plasmas très denses et entièrement ionisés, qui se comportent comme des solides ou des liquides (particules submicroniques chargées)
- les plasmas relevant des statistiques quantiques comme celle de Fermi-Dirac, par exemple un gaz d'électrons

Après la présentation descriptive des plasmas effectués dans les paragraphes précédents, nous exposons des éléments de la physique des plasmas en rappelant des définitions qui seront utiles pour la compréhension de la suite des travaux.

VIII.4.2 Densité et degré d'ionisation

Le plasma qui résulte d'une décharge dans un gaz est composé d'électrons de densité n_e et de charge q_e , d'ions positifs ou négatifs de densité n_i et n_- et de charge q_i et q_- , enfin de neutres sous forme d'atomes et de molécules, de densité de neutres N . On définit le degré d'ionisation par le rapport :

$$\tau = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Avec $n_e q_e + n_i q_i + n_- q_- = 0$.

VIII.4.3 Longueur de Debye

La longueur de Debye définit la distance à partir de laquelle le champ électrique d'une particule n'a plus d'effet sur les particules voisines.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{q_e^2 n_e}} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, q_e est la charge de l'électron, n_e la densité électronique et T_e la température électronique.

VIII.4.4 La pulsation plasma

C'est la pulsation des processus collisionnels au sein du plasma. Elle permet de définir entre autres la valeur de la fréquence de l'onde qui peut traverser le plasma.

$$\omega_p^2 = \frac{n_e q_e^2}{\epsilon_0 m} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Avec n_e la densité électronique, m et q_e la masse et la charge de l'électron.

VIII.4.5 Vitesse quadratique moyenne (gaz parfait)

La vitesse quadratique moyenne est définie par la relation suivante :

$$\sqrt{c^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

où M est la masse molaire de gaz pur considéré

VIII.4.6 Vitesse moyenne

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \bar{c} < \sqrt{c^2} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

VIII.4.7 Collisions entre molécules

Chaque molécule est considérée comme une sphère rigide de diamètre d , animée d'une vitesse c . Il y aura collision lorsque le centre d'une molécule sera proche d'une distance d d'une autre molécule.

Toutes les molécules se trouvant dans un cylindre de révolution situé autour du vecteur c seront frappées par cette molécule. Pour N molécules. cm^{-3} , le nombre de collisions Z_1 engendrées est donné par :

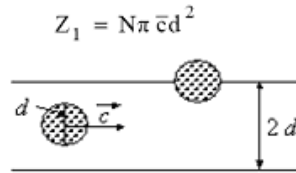


Figure 1.20: Collision d'une molécule en mouvement avec les autres particules du gaz.

En faisant intervenir les vitesses relatives moyennes des molécules on a :

$$Z_1 = \sqrt{2} N \pi \bar{c} d^2 \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Ce qui correspond au nombre de collisions d'une molécule avec les autres par unité de temps. Pour calculer l'ensemble des collisions engendrées par toutes les molécules, il faut multiplier Z_1 par N , puis diviser par 2, car une collision de A avec B est identique à une collision de B avec A.

$$Z_{11} = \frac{\sqrt{2}}{2} N^2 \pi \bar{c} d^2 \quad (\text{Eq. 1.8})$$

Sachant que la vitesse moyenne dépend de la racine carrée de la température, il en est donc de même de la vitesse de collision.

VIII.4.8 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions:

$$\lambda = \frac{\text{distance parcourue par unité de temps}}{\text{nombre de chocs par unité de temps}} = \frac{\text{vitesse}}{\text{nombre de chocs par unité de temps}}$$

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z_1}$$

Ce qui en combinant les équations déjà énoncées conduit à :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z_1} = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi d^2} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

VIII.4.9 Plasma et équilibre thermodynamique

Dans le cas d'un plasma hors équilibre thermodynamique, le gaz ionisé est composé de différentes espèces auxquelles sont associées différentes températures. On peut définir des températures pour les ions (T_i), les neutres (T_N), les électrons (T_e), ainsi que diverses températures d'excitation moléculaires.

A l'équilibre thermodynamique complet, toutes les températures sont égales entre elles et constantes dans le milieu. Ce n'est que rarement le cas pour un plasma de décharge. Selon l'écart qu'il présente par rapport à l'état d'équilibre, il peut être :

-   l'équilibre thermodynamique local (ETL). Les températures des différentes espèces ( lectrons (T_e), ions (T_i) et neutres (T_N)) varient dans l'espace mais sont égales entre elles :

$$T_e(r) = T_i(r) = T_N(r) \quad (\text{Eq. 1.10})$$

-   l'équilibre thermodynamique partiel, par exemple   deux températures (ETLP) :

$$T_e(r) > T_i(r) = T_N(r) \quad (\text{Eq. 1.11})$$

- complètement hors d'équilibre :

$$T_e(r) > T_i(r) > T_N(r) \quad (\text{Eq. 1.12})$$

Dans ce dernier cas, les températures dépendent des processus collisionnels et radiatifs de chaque espèce. Il convient dès lors de distinguer les sous-ensembles tels qu'atomes ou molécules. Dans le cas des molécules, leur état d'excitation avec des températures T_v et T_r , correspondent respectivement à la vibration et à la rotation, telles que $T_e > T_v > T_r$.

Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsque les grandeurs macroscopiques (pression, température,...) qui le caractérisent, prennent la même valeur quel que soit l'endroit considéré. Ces grandeurs macroscopiques ne varient pas dans le temps, on dit donc que le système est dans un état stationnaire. En réalité l'équilibre thermodynamique n'est que très rarement obtenu en laboratoire. On le retrouve surtout dans le domaine de l'astrophysique. On

parlera donc d'équilibre thermodynamique local (E.T.L), ou d'équilibre thermodynamique local partiel (E.T.L.P). A l'équilibre thermodynamique complet (E.T.C), la mécanique statistique établit un certain nombre de lois énoncées ci-dessous.

VIII.4.9.1 Loi de Planck

La loi de Planck définit la distribution de luminance énergétique monochromatique du rayonnement thermique du corps noir en fonction de la température thermodynamique. Elle décrit la répartition de l'énergie électromagnétique (ou la répartition de la densité de photons) rayonnée par un corps noir à une température donnée, en fonction de la longueur d'onde. La loi de Planck est présentée sous différentes variantes, qui emploient des grandeurs telles que l'intensité, la densité de flux ou bien la répartition spectrale. Toutes les formes de ces différentes grandeurs de rayonnement sont des formes différentes de la loi de Planck.

$$L_{\lambda} = \frac{2 hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T}\right) - 1} \quad (\text{Eq. 1.13})$$

La luminance énergétique monochromatique est un flux énergétique par unité de surface, par unité d'angle solide et par unité de longueur d'onde. Elle s'exprime en $\text{Wm}^{-2}\text{m}^{-1}\text{Sr}^{-1}$ en unités SI.

$c_{\lambda} = c/n_{\lambda}$ est la vitesse du rayonnement électromagnétique dans le milieu où se propage le rayonnement

n_{λ} indice de réfraction du milieu pour la longueur d'onde λ

$c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ (vitesse de la lumière)

$h = 6.62617 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck)

$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (constante de Boltzmann)

T est la température de la surface du corps noir en kelvins

Si on considère que le plasma se comporte comme un corps noir et que le rayonnement émis est isotrope et intégralement absorbé, on définit l'intensité spectrale de rayonnement $I_0(\nu, T)$ suivant la loi de Planck par :

$$I_0(\nu, T) = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (\text{Eq. 1.14})$$

VIII.4.9.2 Loi de Boltzmann

La relation de Boltzmann établit la probabilité P de trouver, dans un réacteur contenant un nombre N de particules, une particule ayant une énergie E . On admettra comme postulat :

$$P(E) = A \exp^{E/kT} \quad (\text{Eq. 1.15})$$

Si N_0 est le nombre de molécules (particules) dans un état donné, le nombre N_i dont l'énergie potentielle est e_i est donné par la relation :

$$N_i = N_0 \exp^{-e_i/kT} \quad (\text{Eq. 1.16})$$

Si $e_i = 0$, alors $N_i = N_0$. Cette relation n'est valable que si tous les niveaux sont distincts et donc d'énergies différentes. Si au contraire, certains niveaux sont k_i fois dégénérés (ont la même énergie), la formule précédente s'écrit :

$$N_i = k_i N_0 \exp^{-e_i/kT} \quad (\text{Eq. 1.17})$$

La loi de Boltzmann permet de déterminer la fraction de molécules ou atomes dans un état donné. Le nombre total de particules N est:

$$N = N_0 \sum_i k_i \exp^{-e_i/kT} \quad (\text{Eq. 1.18})$$

Pour $N = \sum N_i$:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{k_i N_0 \exp^{-e_i/kT}}{N_0 \sum_i k_i \exp^{-e_i/kT}} = \frac{k_i \exp^{-e_i/kT}}{Z(T)} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

$Z(T)$ est la fonction de partition de la molécule considérée. $Z(T) = \sum_i k_i \exp^{-e_i/kT}$. k_i est le poids statistique du niveau i .

VIII.4.9.3 Loi de Maxwell

La loi de distribution de vitesses de Maxwell donne la densité de probabilité d'observer, dans un gaz à l'équilibre thermodynamique complet à la température T uniforme, un atome dont le vecteur vitesse est noté : $\vec{c}$ ($c^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2$).

En considérant comme seule énergie l'énergie cinétique de la particule sur l'axe Oz , $E = 1/2 m c_z^2$, le problème revient à calculer la probabilité P de trouver une particule ayant la vitesse c_z .

$$P(c_z) = A \exp^{-\frac{(m c_z^2)}{2kT}} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Avec m est la masse de la particule, k est le facteur de Boltzmann, T la température absolue de la particule (ou du réacteur).

Sur l'axe Oz, entre moins l'infini et plus l'infini, la probabilité de trouver la particule considérée est égale à l'unité. Par conséquent l'intégrale de $P(c_z)$ entre ces deux limites sur l'axe Oz est nécessairement égale à l'unité.

$$P(c_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mc_z^2}{2kT}\right) \quad (\text{Eq. 1.21})$$

En trois dimensions (Ox, Oy, Oz), on considèrera que les mouvements selon chacun de ces trois axes sont indépendants les uns des autres. La probabilité de trouver la particule avec des vitesses c_x, c_y, c_z (donc avec une vitesse c), pour $c^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2$ est :

$$P(c_x, c_y, c_z) = \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) \quad (\text{Eq. 1.22})$$

Plus généralement :

$$P(c) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) \quad (\text{Eq. 1.23})$$

En considérant dn_c comme le nombre de particules, parmi n particules, qui ont une vitesse comprise entre c et $c + dc$, le rapport dn_c/n est une autre façon d'exprimer $P(c)$. On obtient :

$$P(c) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT}\right) = \frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc} \quad (\text{Eq. 1.24})$$

$P(c)$ souvent notée $f(v)$, est appelée fonction de distribution Maxwellienne des vitesses.

Aux basses vitesses, le facteur pré exponentiel est plus important que l'exponentiel, et la probabilité croît avec la vitesse. Aux grandes vitesses, c'est l'inverse. La probabilité décroît avec l'augmentation de la vitesse. La courbe de probabilité des vitesses passe par un maximum $P(c)_{\text{max}}$. Ce maximum, atteint à une vitesse c' , est proportionnel à la racine carrée de la vitesse quadratique moyenne.

$$c' = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{c^2} = \sqrt{\frac{2}{3}} c^2 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{Eq. 1.25})$$

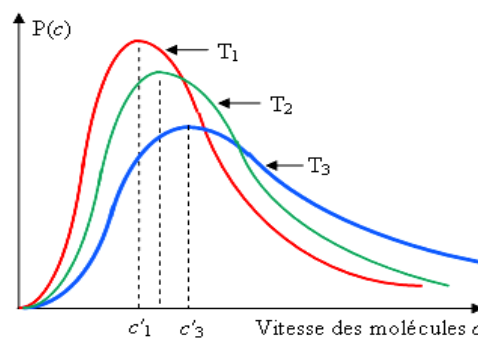


Figure 1.21 : Courbe des distributions de vitesses de particules à trois températures différentes.

La courbe de distribution des vitesses à la température T_1 indique que la probabilité de trouver des particules ayant une vitesse c_x est $P(c_x)$. Elle ne définit pas de relation instantanée, mais celle ci peut être établie sur un temps assez long, c'est-à-dire très supérieur au temps caractéristique entre deux collisions.

VIII.4.9.4 Loi de Saha-Eggert

Dans un milieu en équilibre thermodynamique, les températures des ions, des électrons et du gaz neutre sont égales. La distribution des vitesses est celle de Maxwell, la densité des atomes obéit à la loi de Boltzmann, et la densité des ions, électrons et atomes à la loi de Saha. La loi de Saha s'écrit [26]:

$$\frac{n_i n_e}{N} = \frac{2 U_i}{U} \frac{(2 \pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 1.26})$$

Avec n_i la densité des ions, n_e celle des électrons (de masse m_e), N la densité totale d'atomes, h la constante de Planck, U_i la fonction de partition pour les ions, U la fonction de partition de l'atome et E_i l'énergie d'ionisation.

On est conduit, pour étudier la colonne d'arc, à considérer un équilibre thermodynamique local c'est-à-dire à prendre en compte des volumes suffisamment petits pour qu'ils soient en équilibre thermodynamique. Si un photon incident a une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome, il provoquera l'ionisation de celui-ci. L'ionisation sera d'autant plus facile si l'atome est déjà excité. La formule de Saha décrit comment se répartissent atomes et ions d'un élément donné entre les différents états d'ionisation successifs. Elle s'écrit également :

$$\frac{n_e n^{z+1}}{n^z} = \frac{2 U^{z+1}}{U^z} \frac{(2 \pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_\infty^z - \Delta E_\infty^z}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 1.27})$$

n_e : Densité d'électrons libres

n^z : Densité de l'ion de charge $z \cdot q_e$

n^{z+1} : Densité de l'ion de charge $(z+1) \cdot q_e$

U^{z+1} et U^z : Fonctions de partition des ions

E_∞^z : Energie d'ionisation de l'ion de charge $z \cdot q_e$

ΔE_∞^z : Abaissement du potentiel d'ionisation de l'ion de charge $z \cdot q_e$ dû à la présence des particules chargées.

VIII.5 Modèle physique de la colonne positive d'une décharge stationnaire à deux températures

VIII.5.1 Généralités

Les décharges électriques utilisées au cours de ces travaux thèses, ont été créées entre deux électrodes. Elles ont un aspect filiforme avec une faible section conductrice (de 6 mm^2 à 0.01 mm^2).

Lorsque la distance entre les électrodes est faible, l'allure de la décharge est celle d'un fil rectiligne lumineux quasi stationnaire. Lorsque la distance inter électrodes augmente, la longueur du fil de plasma augmente aussi et celui-ci se déforme sous l'effet de la convection. Les déplacements de la décharge ont alors des caractéristiques chaotiques, comme c'est notamment le cas des arcs glissants.

La décharge peut être divisée en trois zones distinctes : le canal ionisé qui constitue la majeure partie la décharge (c'est le cordon de plasma lumineux que l'on appelle aussi colonne positive) et deux zones au voisinage des électrodes qui sont des régions de transition entre le plasma et les électrodes. Les zones de transition au voisinage des électrodes sont caractérisées par des gaines avec des valeurs importantes du champ électrique engendrées par l'ionisation des différentes espèces.

L'épaisseur des gaines, qui sont des zones avec charges d'espace, est de l'ordre du libre parcours moyen des particules (c'est-à-dire du micromètre).

La colonne positive est électriquement neutre ; le champ électrique qui induit le déplacement des charges est relativement faible comparativement au champ dans les gaines.

Cette partie présente les bases d'un modèle du canal conducteur de la décharge ainsi que le système d'équations utilisé pour décrire le milieu.

VIII.5.2 Modèle à deux températures de la colonne positive

Dans ce paragraphe nous admettons que l'on peut considérer le plasma, dans la zone de conduction, comme un milieu composé de deux « sous milieux », à savoir un gaz d'électrons et un gaz de particules lourdes (atomes, molécules et ions). Chacun de ces systèmes est caractérisé par une distribution d'énergie quasi-maxwellienne et donc par une température (T_e pour les électrons et T pour les particules lourdes).

La fonction de distribution de la vitesse des électrons $f(v)$, obéit à l'équation cinétique de Boltzmann. Soit :

$$\frac{eE}{m_e} \frac{\partial f}{\partial v} = I_{ee}(f) + I_{ea}(f) \quad (\text{Eq. 1.28})$$

où $I()$ est l'opérateur de collision de Boltzmann. I_{ee} représente l'intégrale de collision électrons-électrons et I_{ea} représente l'intégrale de collision des électrons avec les lourds. Si on néglige les collisions inélastiques, le terme I_{ea} est proportionnel au rapport m_e/M (M masse des lourds, m_e masse des électrons) qui pondère le transfert d'énergie au cours d'une collision élastique. Or, du fait de la très faible masse des électrons, on arrive à $I_{ee} \gg I_{ea}$.

Dans cette approche, si on décompose la fonction de distribution f en un terme stationnaire f_0 et un terme de perturbation f_1 , la solution de l'équation de Boltzmann peut s'écrire sous la forme suivante :

$$f(v) \approx f_0(v) + v_z f_1(v) \quad (\text{Eq. 1.29})$$

v_z représente la composante de la vitesse suivant l'axe z (axe du champ électrique). Le terme stationnaire est la solution de l'équation de Boltzmann en faisant $I_{ea} = 0$, dans ce cas là, on obtient comme solution la fonction de Maxwell : $f_0 = C^{\text{ste}} \exp(-m_e v^2 / T_e)$. La fonction de distribution en énergie des électrons est donc une fonction de Maxwell « perturbée » par le terme f_1 .

Ainsi grâce aux faibles échanges d'énergie entre le gaz et les électrons, le plasma est constitué de deux sous systèmes : les lourds et les électrons. Ces systèmes sont quasi-maxwelliens et pondérés respectivement par les températures T et T_e .

VIII.5.3 Equations de bilan

VIII.5.3.1 Equation de conservation de la matière

L'équation générale de conservation de la matière traduit le bilan entre le flux radial diffusif des particules et le taux de production w de ces mêmes particules. La diffusion dans ce modèle est supposée suivre la loi de Fick :

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r D_i \frac{dn_i}{dr} \right) = w_i \quad (\text{Eq. 1.30})$$

L'indice i désigne n'importe quelles espèces du plasma : atomes, molécules, ions ou électrons. w_i représente la production de l'espèce i par unité de temps et de volume.

VIII.5.3.2 Productions et diffusions d'espèces chargées

La production d'électrons et d'ions se fait par ionisation par impact électronique suivant la réaction :



Le processus précédent est contrebalancé par les réactions de recombinaison. Il existe trois types de recombinaisons. La recombinaison dissociative est le mécanisme le plus rapide, dans les plasmas faiblement ionisés, pour les ions moléculaires [27].



Bien que de plus faible importance, la recombinaison radiative peut participer au processus de décroissance des espèces chargées [27].



Le dernier des processus de recombinaison qui intervient est la recombinaison radiative à trois corps. Dans ce mécanisme un électron est capturé par un ion, ce qui conduit à une molécule dans un état excité. Cette molécule perd ensuite son surcroît d'énergie par collision avec des électrons lents. Alors, une désexcitation en cascade se produit, et enfin l'atome retombe dans son état fondamental par une transition radiative.



Compte tenu de la forte valeur de la densité électronique, les électrons et les ions ne diffusent pas séparément. En effet, les électrons, plus légers, ont tendance à s'éloigner plus rapidement, mais de ce fait ils laissent derrière eux des ions plus lourds, donc plus lents. On assiste alors à une séparation des charges conduisant à l'apparition d'un champ électrique (champ ambipolaire) qui a pour effet de freiner les électrons et d'accélérer les ions s'opposant ainsi à la séparation des charges. Ions et électrons diffusent donc ensemble avec pour coefficient de diffusion D_a . D_a est le coefficient de diffusion ambipolaire exprimé à l'aide du coefficient de diffusion des ions D_{ions} par la relation (Eq 1.31). Les valeurs de D_i sont tabulées en fonction de la température du gaz dans le mémoire technique de la NASA [28].

$$D_a = \left(1 + \frac{T_e}{T}\right) D_{ions}(T) \quad (Eq. 1.31)$$

VIII.5.3.3 Equation de conservation de l'énergie des électrons

L'équation de conservation de l'énergie pour les électrons traduit l'équilibre entre l'énergie reçue du champ électrique par ces électrons et l'énergie transportée ou cédée par ces derniers :

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r Q_e) + B(T_e - T) + E_{ion} w_e + \phi = \vec{J} \cdot \vec{E} \quad (Eq. 1.32)$$

Q_e représente le flux d'énergie évacué par les électrons.

$$Q_e = -\lambda_e \frac{dT_e}{dr} - \frac{5}{2} k_B T_e \left(D_a \frac{dn_e}{dn} \right) \quad (\text{Eq. 1.33})$$

Ce terme écrit sous la forme de la somme de deux contributions :

- l'énergie évacuée par conduction thermique s'exprime par la loi de Fourier. λ_e représente la conductivité thermique des électrons.
- l'énergie transportée par les électrons au cours de leur diffusion.

$\vec{J}$ représente le vecteur densité de courant. Le produit scalaire $\vec{J} \cdot \vec{E}$ correspond à l'énergie fournie par le champ électrique aux électrons. Nous allons supposer que la loi d'Ohm est valide dans le canal conducteur. En introduisant la conductivité électrique σ , le vecteur densité de courant peut s'écrire $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ et l'énergie fournie σE^2 . La conductivité électrique σ est calculée avec l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{m_e}{n_e e^2} \left(\sum_i v_{e-i} + v_{e-ion} \right) \quad (\text{Eq. 1.34})$$

Les variables v_{e-ions} , v_{e-i} sont respectivement les fréquences de collision entre, d'une part, les électrons et les ions et, d'autre part, les électrons et les particules de l'espèce i . Les fréquences de collision vont être mises sous la forme [29] :

$$v_{e-ions} = \frac{e^4 n_e \ln \Lambda}{12 \pi \epsilon_0 \sqrt{2 \pi m_e k_B T_e^3}} \quad (\text{Eq. 1.35})$$

$$v_{e-i} = n_i \langle Q_{e-i} \rangle \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \quad (\text{Eq. 1.36})$$

Le logarithme Coulombien $\ln \Lambda$ est donné par la relation suivante [29] :

$$\ln \Lambda = \ln \left(6 \sqrt{2 \pi} \left(\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{T_e^3}{n_e}} \right) \quad (\text{Eq. 1.37})$$

$\langle Q_{e-i} \rangle$ est la section efficace moyenne de collision des électrons avec les particules de l'espèce i .

Dans l'équation (Eq. 1.32), le terme $B(T_e - T)$ représente la quantité d'énergie transférée des électrons aux particules lourdes par collisions élastiques. Le coefficient B s'écrit [29] :

$$B = 3 k_B n_e \left(\frac{m_e}{m_{ions}} v_{e-ions} + \sum_i \frac{m_e}{m_i} v_{e-i} \right) \quad (\text{Eq. 1.38})$$

$E_{ion} w_e$ (Eq. 1.32) tient compte de l'énergie perdue par les électrons au cours des processus d'ionisation.

ϕ est l'énergie perdue par rayonnement, par unité de temps et de volume. Dans la gamme des valeurs de courant considérées, nous pouvons supposer que ϕ est négligeable devant les autres termes.

VIII.5.3.4 Equation de conservation de l'énergie pour les lourds

L'équation de conservation de l'énergie pour les particules lourdes traduit l'équilibre entre l'énergie reçue des électrons et l'énergie évacuée par conductivité thermique.

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda_{th} \frac{dT}{dr} \right) + B(T_e - T) = 0 \quad (\text{Eq. 1.39})$$

λ_{th} est la conductivité thermique du gaz.

VIII.5.3.5 Intensité du courant

L'intensité du courant dans la décharge est calculée en déterminant le flux du vecteur densité de courant à travers la section du canal conducteur :

$$I = 2\pi e E \int_0^{r_c} r \sigma(r) n_e(r) dr \quad (\text{Eq. 1.40})$$

σ représente la conductivité électrique du milieu ionisé, elle est fonction de T_e , T_i , T_N et n_e .

VIII.5.4 Transition : modèle à deux températures, modèle de Raizer

En négligeant le terme d'échange dû à la diffusion ambipolaire on peut regrouper les équations 1.32 et 1.39

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda_e \frac{dT_e}{dr} \right) - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda_{th} \frac{dT}{dr} \right) + E_{ion} w_e + \phi = \vec{J} \cdot \vec{E} \quad (\text{Eq. 1.41})$$

Cette expression permet de discuter la simplification effectuée lorsque l'on considère un modèle à une seule température, notamment le modèle de Raizer présenté par la suite (chapitre 3).

L'équation utilisée est la suivante :

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda \frac{dT}{dr} \right) = \sigma E^2 \quad (\text{Eq. 1.42})$$

Cette équation peut être obtenue en regroupant les deux conductivités thermiques puisque les températures sont identiques. Par contre, il faut négliger la somme $E_{ion} w_e + \phi$. Dans cette dernière équation la conductivité thermique est la somme des contributions électroniques et des particules lourdes.

L'équation (Eq. 1.41) permet de discuter de l'influence d'une part, des profils de température et des écarts entre la température électronique et la température de gaz, d'autre part.

IX. Références bibliographiques

- [1] J. M. JANCOVICI. Que pouvons attendre des biocarburants ?
www.manicore.com/documentation/carb_agri.html
- [2] F. Mermoud, Thèse : « Gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau : De la particule isolée au lit fixe continu ». INP de Toulouse, (2006)
- [3] J. Lédé, Industrial Engineering Chemistry Research, 39, (4), 893, (2000)
- [4] F. Broust, M. Ferrer, J. Lédé, 12th European biomass conference for energy, industry and climate protection, Amsterdam 545, (2002)
- [5] F. Broust, Thèse : « Le cyclone, un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse ». INPL-LSGC, Nancy, (2003)
- [6] F. T. Ndiaye, Thèse : « Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone-recherche des conditions optimales de fonctionnement » INPL-LSGC, Nancy, France, (2008)
- [7] J. Lédé, F. Broust, F. T. Ndiaye, M. Ferrer « Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor». Fuel, 86, (12-13), 1800, (2007)
- [8] X. Deglise : La gazéification thermochimique: histoire et développement de la recherche Colloque ATEE/CIBE: Cogénération biomasse dans l'industrie et sur les réseaux de chaleur – Strasbourg - 19/09/2007
- [9] Gri – Mech 3.0, G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C.Gardiner Jr., V. Lissianski, and Z.Qin. www.me.berkeley.edu/gri.mech
- [10] C. Naccache, Catalyse hétérogène dans les procédés industriels (J1255), in: Techniques de l'Ingénieur (Ed.) Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, (2005)
- [11] J. Wolff, Le gazogène à bois Imbert, Association d'Histoire et d'Archéologie de Sarre - Union, Musée Régional de l'Alsace Bossue, (1999)
- [12] CIRAD-Forêt, Observatoire des énergies renouvelables, Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité, rapport ADEME, (2001)
- [13] Knoef, H.A.M. (Ed.), Handbook Biomass Gasification, Biomass Technology Group, (2005)
- [14] W. Siemens, « Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten », Poggendorff's Ann. Phys. Chem., 102, 66, (1857)

- [15] K. Buss, Arch. Elektotech., 56(4), 261, (1932)
- [16] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki. Journal of Physics D: Applied Physics, 21(5), 838, (1988)
- [17] U. Kogelshatz, Plasma Phys. Control. Fusion, 46 (12B), B63- B75, (2004)
- [18] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol. Journal of Physics D: Applied Physics, 38(2), R1- R24, (2005)
- [19] S. Pellerin, F. Richard, J. Chapelle, J.M. Cormier, K. Musiol. « Heat string model of bidimensional DC Glidarc », Journal of Physics D: Applied Physics, 33, 2407, (2000)
- [20] A. Kaminska, J.M. Cormier, S. Pellerin, O. Martinie. « Study of non-thermal ac arc ». Journal of High Temperature, Material Processes, 5, 403, (2001)
- [21] I. Rusu, J.M. Cormier. « Study of a rotarc plasma reactor stability by means of electric discharge frequency analysis». International Journal of Hydrogen Energy, 28, 1039, (2003)
- [22] O. Martinie, thèse : « Caractérisation physique et chimique de décharges hors équilibre. Applications au traitement des NOx ». Université d'Orléans, (2000)
- [23] A. Von Engel, « Ionized Gases », Clarendon Press, Oxford (1965)
- [24] W. Finkelnburg, H. Maecker. « Elektrische Bogen und thermisches Plasma », Handbuch der Physik, 254, (1956)
- [25] A.M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly. « Plasmas froids de décharge : Propriétés électriques ». Les techniques de l'ingénieur Dossier D 2830 (02/1998)
- [26] S. Vacquié. « L'arc électrique ». Collection : Science et techniques de l'ingénieur
- [27] Y. P. Raizer. « Gas Discharge Physics ». Ed. Springer-Verlag (1992)
- [28] R. Gupta, J. Yos, R. Thompson. «A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for the 11-species air model and thermal non equilibrium calculations to 30 000 K » - Nasa technical memorandum 101528, (1989)
- [29] A. Kaminska, S. Pellerin, B. Pokrzywka, J. M. Cormier, O. Martinie, J. Chapelle. « Experimental Investigation of Breakdowns in Gliding Arc System ». Journal of High Temperature, Material Processes, 3, 181, (1999)

CHAPITRE 2 : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODE D'ANALYSE

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les différents montages expérimentaux et techniques d'analyses utilisés dans le cadre de cette thèse.

Après une présentation complémentaire du réacteur Statarc selon les deux modes d'exploitation, l'un dédié au traitement des mélanges liquides, l'autre au traitement du bois, des paragraphes sont spécialement consacrés aux alimentations électriques et aux diagnostics électriques.

Les techniques de diagnostics chimiques et spectroscopiques sont aussi exposées dans ce chapitre.

II. Les dispositifs expérimentaux

II.1 Le réacteur à décharge entre pointes Statarc

II.1.1 Description de réacteur

Le réacteur Statarc, présenté sur la figure 2.1, est un réacteur à décharge entre deux pointes permettant de créer une décharge stationnaire, pratiquement fixe dans certaines conditions de fonctionnement. Il est constitué d'un tube en pyrex ou en quartz (longueur: 400 mm, diamètre interne: 30 mm) et de deux électrodes symétriques en graphite avec une distance inter-électrode comprise entre 1 et 3 cm.

Les mesures chimiques et les bilans matière doivent être très précis et nécessitent l'absence de fuites. Une bonne étanchéité du réacteur est nécessaire, des joints toriques ont été utilisés pouvant résister à des hautes températures, ils sont placés entre le tube de verre et la partie métallique du réacteur.

Le mélange liquide à traiter peut être introduit dans le réacteur de deux façons. D'une part, par le sommet du réacteur, c'est-à-dire à travers l'électrode supérieure et, d'autre part, par le bas du réacteur en passant par l'électrode inférieure. Des canaux réalisés dans la partie supérieure du réacteur (figure 2.1) permettent de faire un prélèvement du mélange gazeux produit. Dans ce type de réacteur la puissance électrique absorbée est inférieure à 200 W.

Ce réacteur « Statarc » a été déjà utilisé au GREMI lors d'études précédentes : reformage du méthane avec du dioxyde de carbone [1], traitement d'un mélange CH_4 – air [2], conversion de l'éthanol [3] et traitement d'huiles de pyrolyse [4].

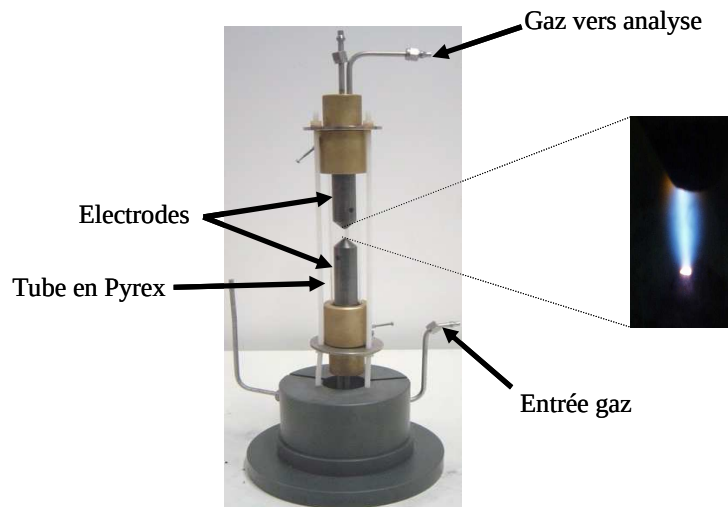


Figure 2.1: Schéma du réacteur Statarc et photographie d'une décharge produite.

Sur la figure 2.2, sont reportées les dimensions des électrodes en graphite utilisées à savoir leurs diamètres et leurs hauteurs. Les dimensions des différents canaux d'injection et de prélèvement sont également présentées.

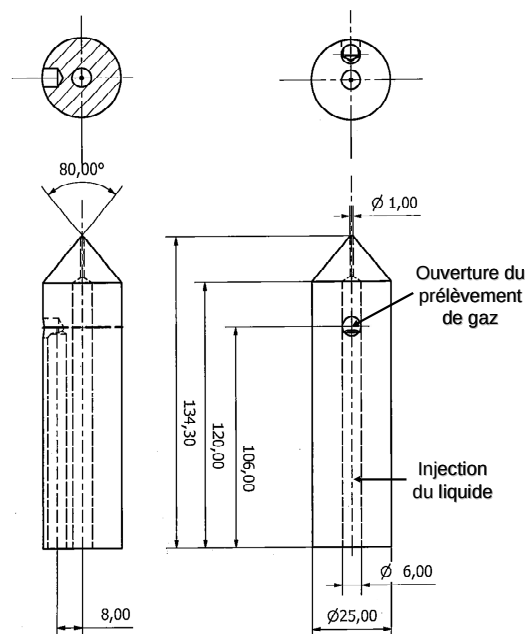


Figure 2.2 : Géométrie d'une électrode dans le réacteur utilisé avec les différents canaux d'injection et de prélèvement.

La figure 2.3 représente un exemple de l'évolution temporelle du courant et de la tension pour une décharge de 10 mm avec une alimentation en courant sinusoïdal à une fréquence de 50 Hz. La valeur maximale du courant est de 0,25 A. Les caractéristiques de la

source haute tension et les diagnostics électriques sont présentés plus précisément (paragraphe III et IV de ce chapitre).

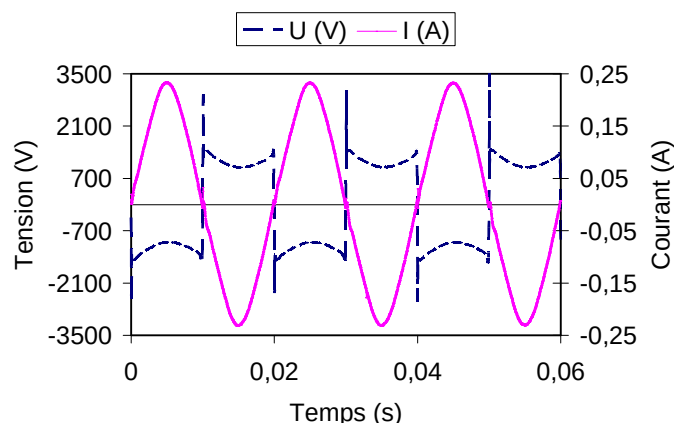


Figure 2.3 : Evolution temporelle du courant et de la tension : mélange $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

II.1.2 Protocoles expérimentaux

Dans cette section nous présentons d'une manière détaillée les protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation des différentes expériences via le réacteur plasma présenté (figure 2.1).

II.1.2.1 Technique d'injection par évaporation « IPE »

La figure 2.4 montre le schéma général du dispositif expérimental utilisé dans la méthode « IPE ». Le liquide (alcool – eau) introduit est mélangé avant injection dans le réacteur plasma. Il est injecté à travers l'électrode inférieure qui est alors pratiquement immergée dans le liquide. Le mélange est chauffé par l'énergie transférée à l'électrode inférieure et ainsi vaporisé. Lors des expériences, le niveau du liquide est maintenu constant dans le réacteur ce qui permet de connaître le volume de liquide consommé pendant un temps déterminé.

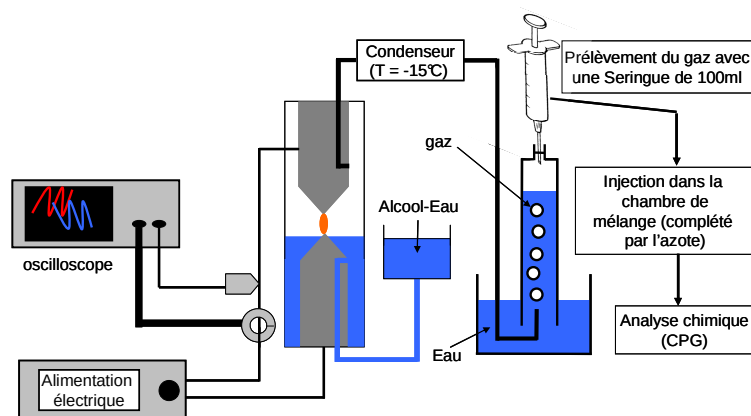


Figure 2.4 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par évaporation « IPE ».

La décharge électrique est amorcée entre deux électrodes en graphite et forme un arc non thermique stationnaire. Le courant et la tension sont mesurés avec une sonde de courant à effet Hall DP25 et une sonde de tension PSY30, respectivement. Les signaux sont enregistrés par un oscilloscope (TDS 460A). Ainsi, d'après les enregistrements de courant et de tension, la puissance moyenne peut être calculée en appliquant la relation suivante:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u(t).i(t).dt \quad (\text{Eq 2.1})$$

Après le traitement plasma les gaz produits sont envoyés dans un condenseur ($T = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$) afin d'éliminer l'eau non transformée. La présence d'eau dans la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) pourrait endommager l'appareil. Le reste des gaz nommés « secs » est récupéré dans un récipient contenant initialement de l'eau. Après un temps donné, une partie du volume d'eau est chassée par le gaz. Le mélange gazeux est prélevé à l'aide d'une seringue ($V = 100\text{ mL}$), il est ensuite injecté dans l'enceinte d'analyse et complété par de l'azote afin d'atteindre la pression d'injection de la chromatographie en phase gazeuse.

Le gaz analysé contient en majorité H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . De faibles quantités d'hydrocarbures C_2 ont été détectées dans tous les cas étudiés (inférieures à 0.1 % mol).

II.1.2.2 Technique d'injection par évaporation « IPPS »

Le schéma général du dispositif expérimental utilisé dans la technique « IPPS » est donné sur les figures 2.5 et 2.6. Le liquide est injecté à travers l'électrode supérieure et le débit est contrôlé par l'utilisation d'un pousse-seringue. Le mélange injecté est chauffé progressivement lors de son passage dans l'électrode. Le gaz arrive et entre en contact avec les zones les plus chaudes de la décharge électrique

Nous avons utilisé la même alimentation électrique que dans le mode opératoire « IPE ». Dans cette méthode d'injection deux méthodes de prélèvement de gaz ont été utilisées, l'une dans le cas d'un traitement à concentration fixe et débit variable (figure 2.5), l'autre pour un traitement avec un débit fixe et concentration variable (figure 2.6).

Dans le cas où la concentration d'alcool est fixée et où le débit est variable, les gaz produits sont envoyés dans le condenseur afin d'éliminer l'eau non transformée. Le gaz « sec » est envoyé en ligne pour l'analyser et le quantifier en utilisant la CPG (figure 2.5).

Le gaz analysé contient en majorité H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et les C_2 (C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6)

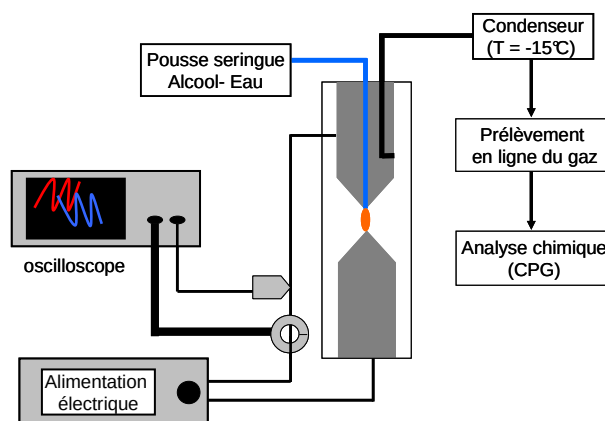


Figure 2.5 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS » débit variable et concentration constante.

Dans le cas d'un débit constant et mélange alcool – eau déterminé, après traitement plasma et juste à la sortie du réacteur, avant le condenseur, les gaz « humides » ont été récupérés dans un ballon chauffé ($T = 150^{\circ}\text{C}$). Ce mélange gazeux a été analysé par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

Après condensation, le gaz « sec » est récupéré par une seringue ($V = 100 \text{ mL}$) et injecté dans la CPG (figure 2.6).

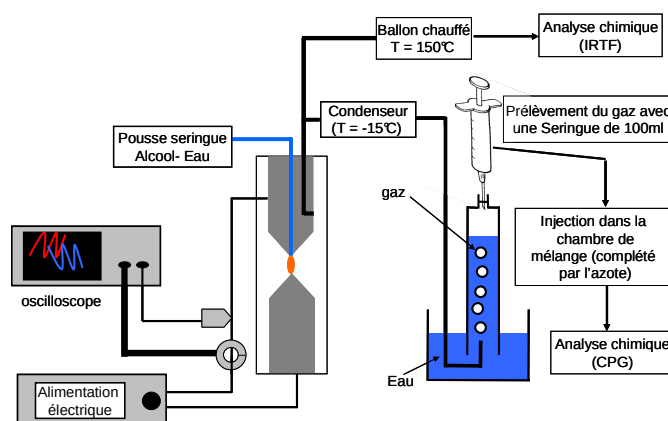


Figure 2.6 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS » concentration variable et débit constant.

II.2 Traitement plasma du bois

II.2.1 Description de réacteur

La seconde version du réacteur utilisée au cours de ce travail est semblable à la première version excepté en ce qui concerne la nature de l'électrode supérieure qui porte l'échantillon de bois. Le réacteur est constitué par un tube en pyrex, de deux électrodes en graphite dont l'une est entourée par un cylindre de bois de diamètre de 10mm. La distance inter-électrodes est comprise entre 1 à 3 cm; ce type de réacteur a été utilisé au cours de ce travail pour le vaporeformage du bois afin de tester la conversion directe du bois en gaz de synthèse.

II.2.2 Mode opératoire

Pour ces expériences, le liquide injecté n'est composé que d'eau et est introduit par la méthode IPE (figure 2.7). La décharge se développe alors initialement dans la vapeur d'eau et l'évaporation de l'eau est produite par l'échauffement de l'électrode inférieure. Ensuite, le plasma se développe entre les deux électrodes en graphite. La décharge peut ensuite se déplacer sur la surface du bois recouverte de carbone pour l'attaquer. A la sortie du réacteur, un condenseur est installé, le gaz sec produit est prélevé par une seringue ($V = 100 \text{ mL}$) et ensuite injecté dans la CPG.

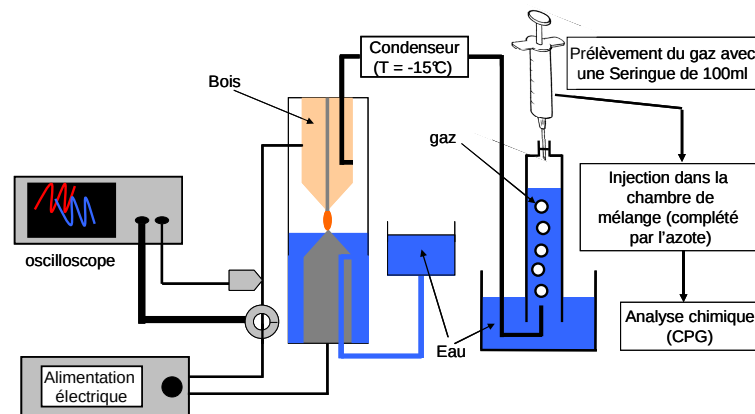


Figure 2.7 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences du traitement du bois.

III. Les alimentations électriques

Pour alimenter les réacteurs à décharges entre pointes, différents types d'alimentations électriques peuvent être mis en œuvre. On peut ainsi envisager l'utilisation d'alimentations à courant continu, unidirectionnelles ou à courant alternatif.

Durant ce travail, nous avons utilisé uniquement une alimentation électrique sinusoïdale à 50 Hz. Elle est réalisée à l'aide d'un transformateur à fuites magnétiques haute tension fabriqué par la société Aupem SEFLI. Il converti une tension primaire de 230 V (courant de 5 A) en une tension de 10 kV (courant de 120 mA) à une fréquence de 50 Hz.

Le schéma équivalent du transformateur est donné sur la figure 2.8. Les deux éléments X_1 et R_1 représentent respectivement l'inductance magnétisante et les pertes dans le fer. L'inductance de fuites est notée X_2 ; R_2 représente la résistance équivalente aux enroulements primaires et secondaires.

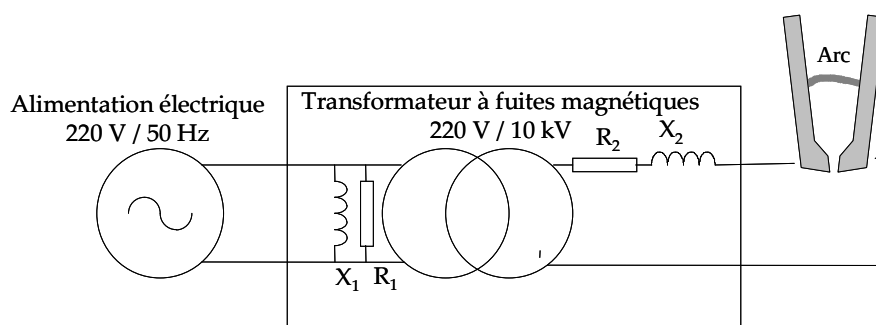


Figure 2.8 : Schéma équivalent de l'alimentation par transformateur à fuites magnétiques.

IV. Méthodes d'analyses et de caractérisations

Dans cette partie, une présentation du principe de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation utilisées est donnée. Au cours de l'étude, les informations sur le milieu plasma et de son comportement ont été obtenues à l'aide des diagnostics électriques. Pour les diagnostics chimiques, deux types de caractérisations ont été utilisés : la spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la Chromatographie en Phase Gazeuse (GPC). Pour les diagnostics spectroscopiques, on a utilisé la spectrométrie d'émission optique.

IV.1 Les techniques de diagnostic électriques

Les diagnostics électriques permettent, d'une part, l'obtention d'informations concernant les variations temporelles des tensions et courants pour chaque décharge et d'autre part, la mesure de la puissance transférée au plasma. Au cours de cette étude, les mesures instantanées du courant et de tension sont exploitées à partir des enregistrements effectués par un oscilloscope numérique et la puissance électrique moyenne est calculée à partir de l'équation (Eq 2.1).

IV.2 Les techniques des diagnostics chimiques

Après le traitement plasma, les espèces produites à la sortie du réacteur sont analysées et quantifiées en utilisant, d'une part, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) d'autre part.

La CPG utilisée au laboratoire permet d'analyser, de détecter et de quantifier les gaz tels que H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 . La spectroscopie IRTF permet, en plus de ceux analysés (sauf H_2 , O_2 et N_2) par la CPG, de détecter d'autres composés présents en phase gazeuse (H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH ...).

IV.2.1 Chromatographie en phase gazeuse

IV.2.1.1 Principe

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation basée sur la différence d'affinité entre les composés présents dans la phase mobile et la phase stationnaire. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz.

Son principe est le suivant : le mélange gazeux à analyser est injecté et transporté dans la colonne par un gaz vecteur. La colonne est maintenue dans un four à température contrôlée. Les solutés se déplacent à travers la colonne avec des vitesses différentes en fonction de leurs affinités vis-à-vis de la phase stationnaire. Un détecteur est placé à la sortie de la colonne afin de générer un signal électrique qui se traduit par un pic. Un pic apparaît en fonction du temps de rétention de chaque espèce ; la succession de ces pics forme un chromatogramme (figure 2.9).

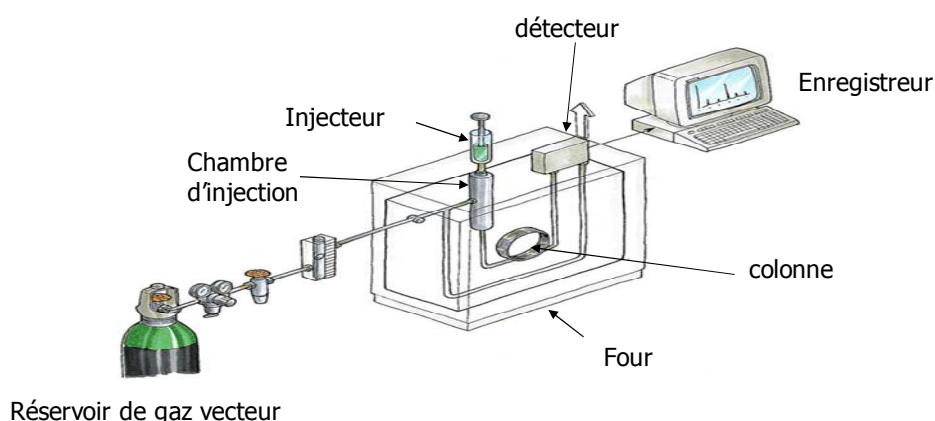


Figure 2.9 : Schéma simplifié d'un appareil de la chromatographie en phase gazeuse.

IV.2.1.2 Les détecteurs

Au cours de nos analyses de chromatographie en phase gazeuse, deux types de détecteur ont été utilisés : le catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.

Le catharomètre : détecteur à conductivité thermique (TCD, thermal conductivity detector)

Il s'agit d'un détecteur universel mais relativement peu sensible. Le TCD est un détecteur non destructif. Il mesure la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur pur et le gaz vecteur chargé des molécules de soluté [5].

Pour obtenir une bonne réponse pour un soluté donné, il est donc nécessaire qu'il y ait une grande différence entre la conductivité thermique de ce soluté et celle du gaz vecteur. Généralement, on utilise l'hydrogène ou l'hélium comme gaz vecteur avec le catharomètre,

car leur conductivité thermique est environ dix fois plus grande que celle de presque tous les autres gaz [6]. Cependant dans le cadre de notre étude, la présence d'hydrogène dans les gaz en sortie du réacteur nous a conduit à utiliser l'argon comme gaz vecteur ; l'utilisation de l'hélium ne permet pas de distinguer précisément le pic d'hydrogène.

Le tableau 2.1 regroupe les conductivités thermiques de quelques espèces concernées par ce détecteur.

Gaz	Conductivité thermique ($\text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{°C} * 10^{-5}$) ($T = 273 \text{ K}$)
He	34,8
H ₂	41,6
Ar	4,0
N ₂	5,8
O ₂	5,9

Tableau 2.1 : Valeurs des conductivités thermiques de quelques gaz.

Le détecteur à ionisation de flamme (FID, flame ionisation detector)

Le détecteur à ionisation de flamme est un détecteur sélectif qui ne répond qu'aux composés carbonés. Il ne répond pas aux gaz permanents. La sensibilité du FID est approximativement trois fois supérieure à celle du catharomètre.

Le principe de la détection est le suivant : lorsque le gaz vecteur se déplace dans le détecteur, l'hydrogène brûlé produit un courant ionique constant. Quand un élément arrive au détecteur, il est brûlé. Le courant ionique produit est supérieur à celui de l'hydrogène pur, cette différence de courant est transmise à l'enregistreur sous forme de pic.

IV.2.1.3 Description de la méthode utilisée

L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse (Varian CP3800) constitué de deux colonnes et de deux détecteurs. La première colonne enroulée en hélice est de type Hayesep A qui permet de séparer les composés CO₂, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, ces espèces sont détectées avec la FID ($T = 250^{\circ}\text{C}$). La seconde est un Tamis Moléculaires TM (aluminosilicates 5Å) équipé du TCD ($T = 150^{\circ}\text{C}$) permettant la séparation des gaz permanents (H₂, O₂, N₂, CO et CH₄).

La durée totale de l'analyse de l'échantillon est de 30 min et la température du four est réglée à 40°C.

Pour pouvoir quantifier les espèces de notre mélange gazeux, des mélanges d'étalons sont réalisées pour différentes espèces avec des concentrations connues. La quantité d'un constituant est calculée par l'expression : $X = f * A$, où f et A sont respectivement le facteur de réponse et l'aire du pic de l'espèce détectée.

La figure 2.10 montre un exemple de chromatogramme obtenu avec notre système chromatographique.

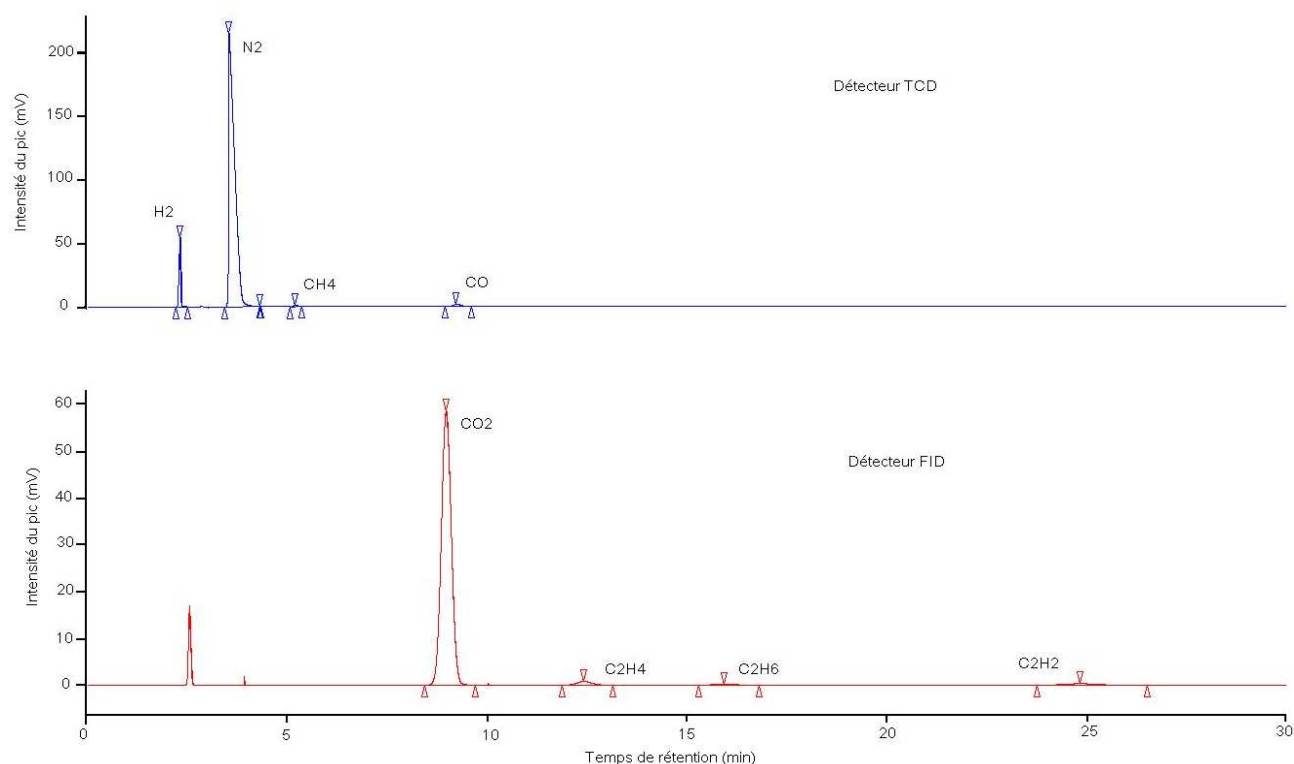


Figure 2.10 : un exemple de chromatogramme obtenu.

IV.2.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), est une technique d'analyse qui fournit des informations sur la nature de la liaison chimique ou de la structure moléculaire des composés à analyser. En effet, chaque molécule absorbe le rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques de ses modes vibrationnels. L'interprétation du spectre infrarouge permet d'identifier la molécule analysée.

IV.2.2.1 Principe du fonctionnement

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de

vibration actifs en infrarouge. La position de ces bandes d'absorption va dépendre de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

L'ensemble des bandes d'absorption qui permettent d'identifier un composé correspond à une composition chimique et une structure donnée.

À l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, un rayonnement infrarouge est envoyé sur l'échantillon et on observe les longueurs d'onde auxquelles le composé absorbe ainsi que les intensités d'absorption correspondante. Le schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est décrit sur la figure 2.11.

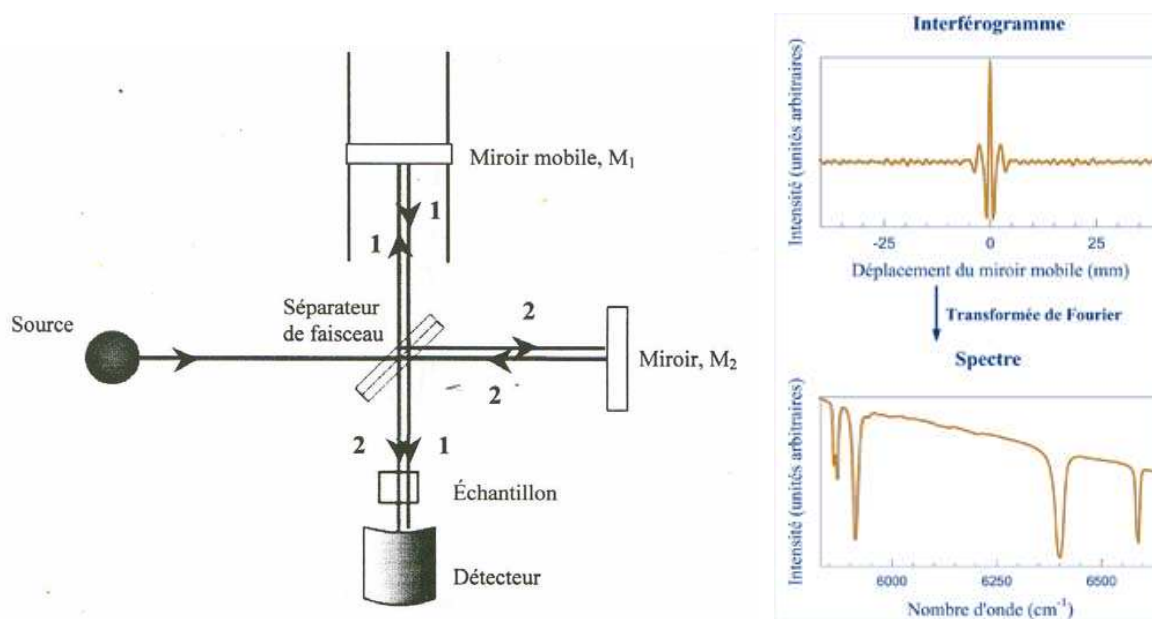


Figure 2.11 : Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est orienté vers l'interféromètre qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau lumineux arrive sur le séparateur. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe M₂. Sur le miroir mobile M₁, le reste du faisceau passe à travers la séparatrice. Quand les deux faisceaux se regroupent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive sur le détecteur et se transforme en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. Ce dernier est ensuite converti en un spectre infrarouge en utilisant la transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Informations qualitatives : Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption et l'aire de la bande d'absorption à la longueur d'onde caractéristique sont reliées à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

IV.2.2.2 Description de la méthode utilisée

L'appareil utilisé est fabriqué par la société Nicolet sous la référence Magna 550 série II. Sa configuration est la suivante :

- Alignement par Laser Helium-Néon.
- Détecteur Mercure-Cadmium-Tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide.
- Source infrarouge EverGlo.
- Fenêtres en KBr (Bromure de potassium).
- Lame séparatrice en GeKBr.
- Cellule à gaz de 10 m de trajet optique. Volume de l'enceinte : 2 L.
- La pression d'analyse $P = 35$ mbar.
- Le domaine d'énergie de vibration de molécules à détecter est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$).

La cellule est placée à l'intérieur d'une jaquette chauffante qui permet de maintenir la température. Nous travaillons à une température de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui garantit que tous les produits injectés sont en phase gazeuse. Les spectres de référence servent à la détermination des différentes concentrations des composés.

A l'aide de la loi de Beer-Lambert, la concentration d'une espèce k à une longueur d'onde λ peut être connue :

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda,k} . l . C_k \quad (\text{Eq 2.2})$$

- Avec A_{λ} : absorbance à la longueur d'onde λ
 l : longueur du chemin optique dans l'échantillon à analyser ($l = 10\text{ m}$)
 $\varepsilon_{\lambda,k}$: coefficient d'extinction molaire du composé k à la longueur d'onde λ
 C_k : concentration du composé k
 I : intensité IR à la longueur d'onde incidente dans l'échantillon
 I_0 : intensité IR à la longueur d'onde incidente dans le spectre du « bruit de fond »

Une même molécule peut donner lieu à plusieurs absorptions à des fréquences différentes pendant la même analyse. La figure 2.12 présente les spectres de différents composés analysés au cours de cette étude.

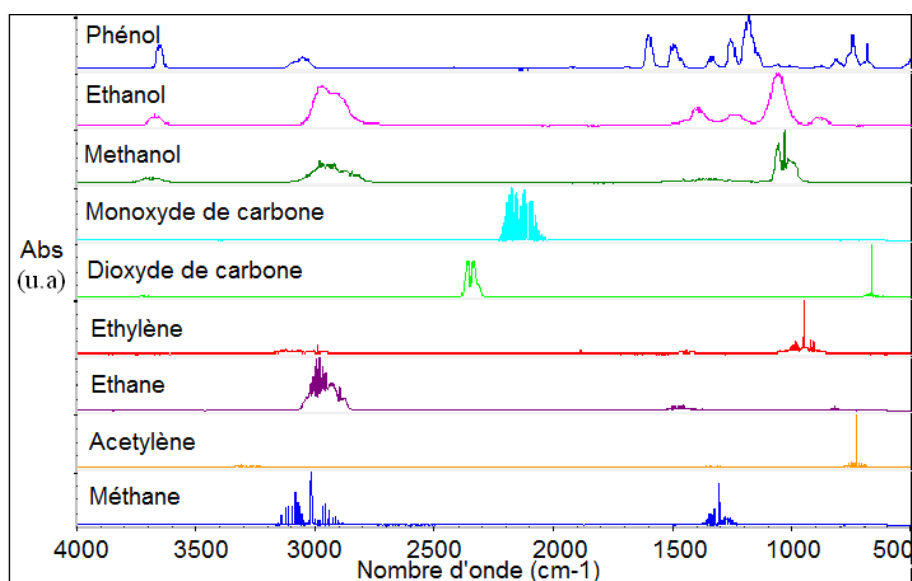


Figure 2.12 : Spectres de différents composés analysés.

Pour quantifier les composés présents dans le mélange gazeux analysé, les régions spectrales sont choisies de telle sorte à avoir le moins d'interférence entre les différentes espèces. Ce tableau montre les régions choisies au cours de nos analyses :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Espèces chimiques analysées								
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₆ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
727.0-735.0	-	-	-	S	-	-	-	-	-
792.6-815.7	-	-	-	-	-	S	-	S	-
940.0-960.0	-	-	-	-	S	-	-	-	-
955.0-985.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1146.9-1151.5	-	-	-	-	-	-	S	-	-
1173.1-1177.9	-	-	-	-	-	-	S	-	-
1450.1-1561.7	-	-	-	-	-	-	-	-	S
1874.5-1970.0	-	-	-	-	-	-	-	S	-
2000.0-2052.0	-	-	S	-	-	-	-	-	-
2030.0-2080.0	-	-	S	-	-	-	-	-	-
2250.0-2260.0	-	S	-	-	-	-	-	-	-
3100.0-3155.0	S	-	-	-	-	-	-	-	-
3160.0-3400.0	-	-	-	S	-	-	-	-	-

Tableau 2.2: les régions d'analyses (S) des composés.

La figure 2.13 présente un exemple de spectre des produits gazeux en sortie du réacteur suite à un traitement du mélange éthanol/eau.

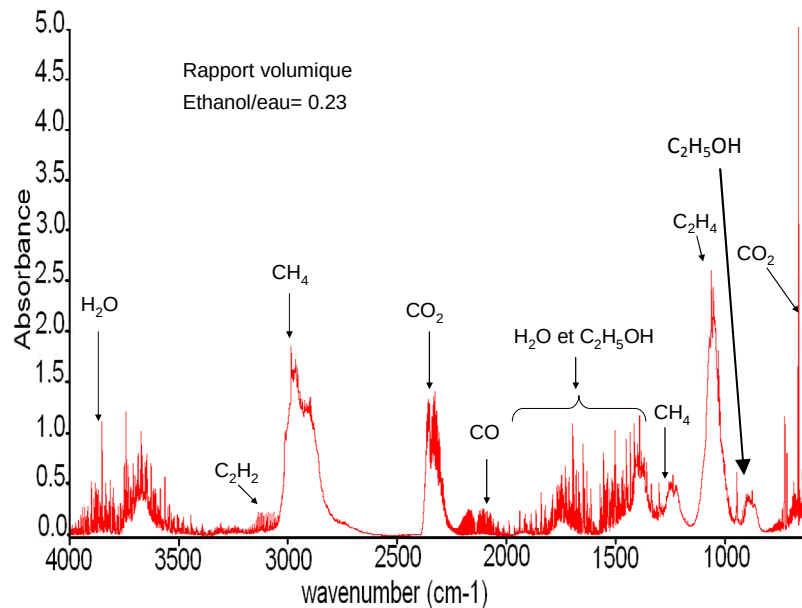


Figure 2.13 : Exemple de spectre du mélange gazeux en sortie du réacteur plasma.

IV.2.3 Les techniques de diagnostics spectroscopiques

IV.2.3.1 Généralités

La spectroscopie d'émission permet de caractériser les espèces chimiques dans un milieu émissif (ici le plasma) en déterminant leur nature, leurs températures et leurs concentrations. De nombreuses études qui utilisent la spectroscopie d'émission ont été effectuées au laboratoire [7].

Un atome ou une molécule est désexcitée en émettant de la lumière qui se traduit par un spectre caractéristique. Ainsi, un spectre d'émission et d'absorption d'un même élément chimique sont complémentaires.

On distingue deux types des spectres d'émissions.

- Spectre continu : lorsque l'origine de la source lumineuse est thermique. Plus la température augmente plus le spectre s'enrichit en bleu puis en violet. Il correspond aux collisions des électrons avec les ions ou les atomes du plasma.
- Spectre de raies : Ce spectre est caractéristique de l'entité chimique qui le produit. Ce spectre correspond à des photons émis par un atome, une molécule ou un ion, qui passe d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur.

Le rayonnement émis par un plasma résulte généralement de la superposition d'un spectre continu et d'un spectre de raie.

L'avantage de la spectroscopie d'émission est qu'il s'agit d'une méthode d'observation non intrusive qui ne perturbe donc pas le plasma.

IV.2.3.2 Spectromètre utilisé

Le spectromètre utilisé est un spectromètre Shamrock SR 303i (Andor Technology). Il est constitué d'une lentille qui sert à focaliser le faisceau émis sur la fente d'entrée du monochromateur. A la sortie du spectromètre on dispose d'une caméra CCD liée avec un ordinateur. Le spectromètre détecte sur une gamme de 300 à 850 nm (figure 2.14). Afin d'étalonner le spectromètre en longueur d'onde, nous avons utilisé des lampes spectrales contenant des vapeurs de mercure ou de sodium dont la position des raies est connue.

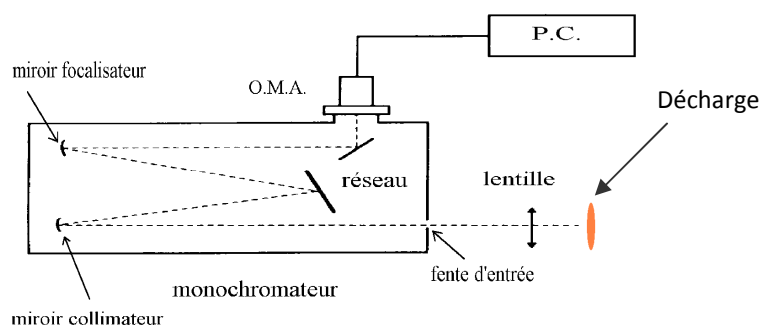


Figure 2.14 : Représentation générale du dispositif expérimental.

Sur la figure 2.15, l'image de la colonne de plasma est focalisée à l'entrée d'une fibre optique connectée au spectrographe.

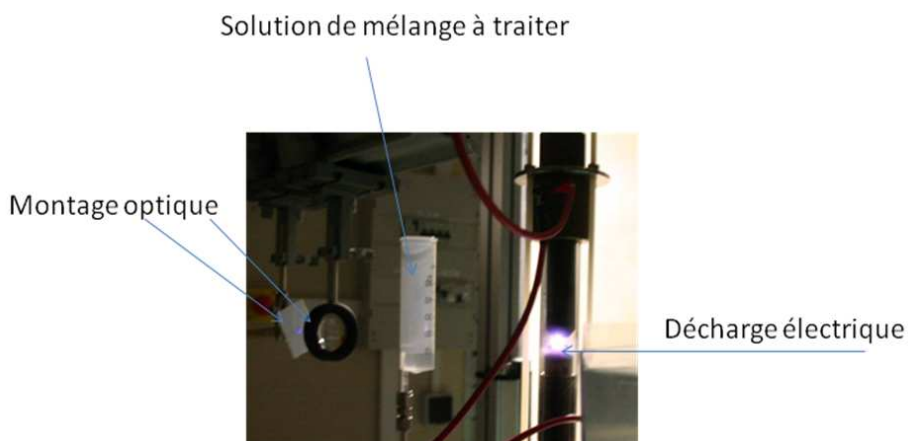


Figure 2.15 : Dispositif expérimental pour analyses spectroscopiques.

Un exemple de spectre obtenu avec un mélange méthanol – eau est représenté sur la figure 2.16.

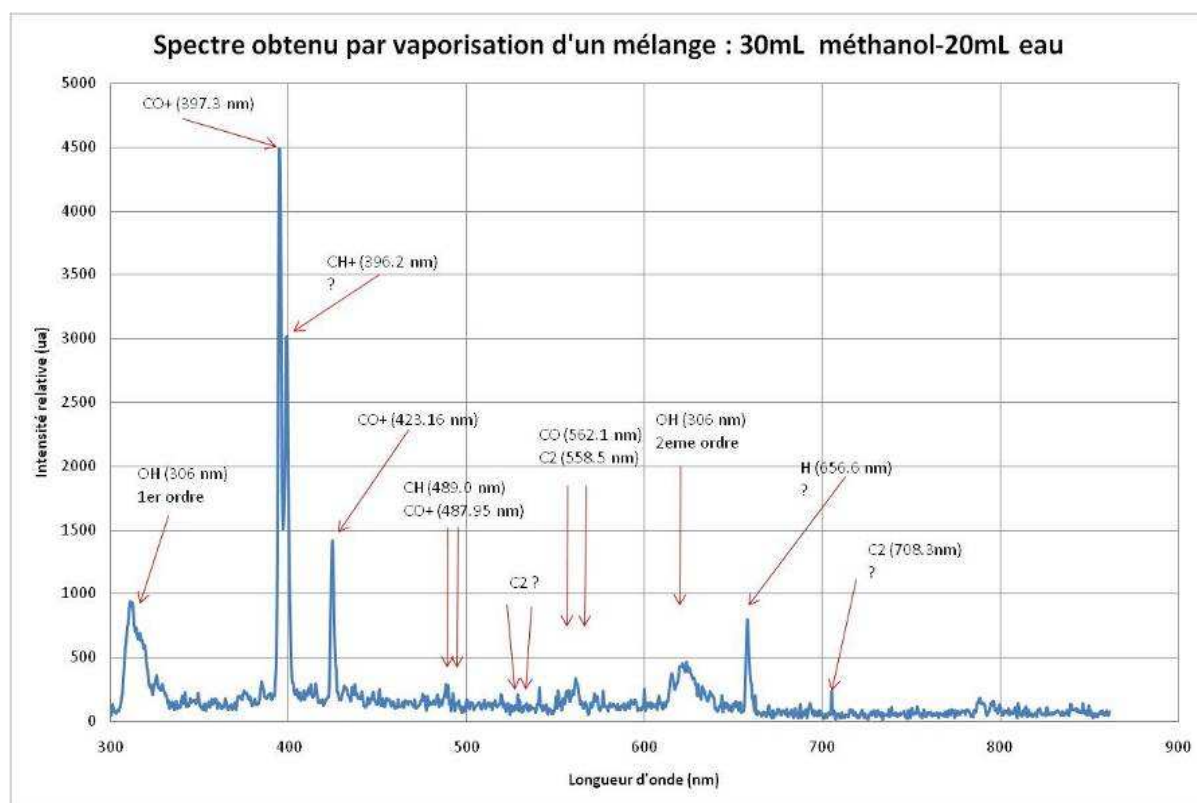


Figure 2.16 : Spectre expérimental d'un mélange méthanol-eau de 300 à 850 nm.

V. Synthèse du chapitre

Nous avons donc présenté dans ce chapitre une description générale et synthétique des différents montages expérimentaux et techniques d'analyses utilisés au cours de ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du réacteur Stataarc et de son utilisation pour le traitement des mélanges liquides ainsi que pour le traitement direct du bois. Les modes opératoires suivis sont successivement commentés, ils permettent une vision globale des processus d'exploitation du réacteur Stataarc.

Bien que le réacteur puisse être alimenté par différents types d'alimentations électriques, un seul type a été utilisé au cours des travaux. Les caractéristiques de l'alimentation et son schéma équivalent électrique sont donnés et commentés afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus avec d'autres sources électriques. L'interaction plasma-source électrique peut en effet s'avérer déterminante pour certaines applications. Les techniques de mesures pour les tensions et courants sont aussi précisées dans ce chapitre.

Nous avons ensuite décrit brièvement les différentes techniques d'analyses : la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et la spectroscopie d'émission optique (SEO). Les conditions d'utilisation et

de mise en œuvre de ces différentes techniques de caractérisation seront commentées plus précisément lors de la présentation des résultats.

VI. Références bibliographiques

- [1] F. Ouni, thèse : « Production d'hydrogène et valorisation des alcanes par plasma non thermique », Université d'Orléans, GREMI, (2006).
- [2] J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, J. M. Cormier. « Syngas production from methane oxidation using a non-thermal plasma: Experiments and kinetic modelling ». Chemical Engineering Journal 149, 1-3, 35-41, (2009)
- [3] O. Aubry, C. Met, A. Khacef and J. M. Cormier. « On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming ». Chemical Engineering Journal 106, 3, 241-247 (2005)
- [4] Projet ANR-06-BIOE-004-41 (2009)
- [5] J. V. Hinshaw. "The thermal conductivity detector », 24, 1, 38-45, (2006)
- [6] S. Dal Nogare and R. S. Juvet. « Gas-Liquid Chromatography Theory and Practice » (Interscience Publishers), New York, 192, (1962)
- [7] F. Cabanne, J. Chapelle. « Spectroscopic plasma diagnostic in reaction under plasma conditions », 1, Chap. 7, Wiley Interscience, Venugopalan, Wiley Interscience, New-York (1971)

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION ET MODELISATION DE LA DECHARGE “STATARC”, ETUDE PHYSIQUE

I. Introduction

Les études expérimentales effectuées au cours de ce travail de thèse ont été principalement réalisées à l’aide du réacteur plasma appelé « Statarc » qui constitue un réacteur de référence.

La décharge électrique élémentaire de type « Statarc » (que l’on appelle aussi arc non thermique) se révèle complexe lorsque l’on examine l’ensemble des phénomènes physicochimiques dont elle est le siège. L’utilisation et l’interprétation des effets de cette décharge, utilisée comme réacteur chimique, implique une connaissance minimale des grandeurs physiques caractéristiques de son fonctionnement.

L’objectif de ces travaux de thèse étant de pouvoir apprécier la faisabilité de procédés pour la production d’hydrogène ou de gaz de synthèse à partir d’observations et conclusions expérimentales de laboratoire, il convient d’effectuer les bilans énergétiques et massiques complets et d’évaluer les différentes pertes comparativement aux puissances « utiles » du processus.

Ces évaluations doivent permettre de discuter des aspects technologiques liés aux éventuels changements d’échelle envisagés en vue d’une application à caractère industriel. Les conditions de fonctionnement de la décharge « Statarc » sont très variables puisque le milieu ionisé se développe dans un mélange gazeux où sont vaporisés différents alcools et substances complexes.

Les expériences ont cependant toutes un point commun : elles sont réalisées en présence de vapeur d’eau. L’eau constitue la base de dilution des différents alcools et aussi de l’ammoniac. Les expériences avec des composés non solubles dans l’eau ont été réalisés en injectant des émulsions des diverses substances dans l’eau (huiles de pyrolyse).

En conséquence le comportement de la décharge dans la vapeur d’eau apparaît comme un référentiel permettant de servir de guide aux diverses interprétations et discussions. C’est pourquoi nous dédions ce chapitre à l’étude de la décharge dans la vapeur d’eau.

Toutes les expériences donnant lieu à des diagnostics chimiques ont été réalisées entre deux électrodes en carbone. En effet, des expériences avec différents métaux ont montré que certains oxydes pouvaient générer des dépôts et étaient difficilement quantifiables. Nous avons à priori considéré que les principaux oxydes formés lors de l’érosion des électrodes en

carbone étaient le monoxyde et le dioxyde de carbone. Cet effet est pratiquement négligeable dans tous les cas car la consommation de carbone par érosion est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mole.mn⁻¹, ce qui correspond par simple oxydation, à des productions de monoxyde de carbone de quelques micro litres par minute.

Nous devons cependant signaler que plusieurs auteurs ont mis en évidence *A Fridman* [1] la production de suboxide de carbone ($O=C=C=C=O$) dans des réacteurs à plasma non thermique.

N'étant pas en mesure d'identifier et de quantifier ces dépôts spécifiques ils sont englobés dans les dépôts solides de carbone. Cependant, suivant ce qui est écrit ci-dessus une contribution significative à ces dépôts ne peut pas avoir l'érosion comme origine.

II. Caractéristiques générales de la décharge dans la vapeur d'eau

II.1 Chute de tension aux électrodes - Mesures électriques

Les mesures électriques du courant et de la tension sont systématiquement effectuées lors de chaque expérience, elles permettent de calculer la puissance transférée à la décharge et aussi d'accéder à la résistance ou la conductance de la colonne ionisée. L'interprétation des mesures ainsi que les discussions sont simplifiées par le fait que la décharge est alimentée à courant sinusoïdal pratiquement constant (155 mA). En effet, le générateur est équivalent à une source haute tension comportant en série une inductance de forte valeur (L). Etant donné que la tension aux bornes de la décharge (U) est plus petite que la tension à vide du générateur (U_v), le courant est pratiquement constant et égal à $U_v/L\omega$.

A chaque demi-période, après l'annulation du courant, une forte surtension apparaît : elle permet le réamorçage périodique de la décharge. Lorsque les électrodes sont symétriques la courbe de tension l'est aussi. Dans le cas d'une dissymétrie forte des électrodes, comme il le sera montré dans certains cas, la symétrie de la tension se trouve très perturbée.

La tension est périodique, très proche d'un signal rectangulaire mais cependant caractérisée par une forme de cuvette. Après amorçage, lors de la première demi période de croissance du courant la tension diminue ce qui correspond à une « caractéristique négative d'arc ». Au fond de la cuvette, au minimum de tension, un régime pseudo-continu est atteint. La puissance consommée par la décharge peut être calculée en effectuant numériquement le calcul :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^t u_{(t)} i_{(t)} dt = \langle u_{(t)} i_{(t)} \rangle \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Dans le cas où l'on assimile la tension à un signal rectangulaire dont la valeur absolue est E_0 , la valeur moyenne de la puissance peut s'exprimer par la relation suivante :

$$P = \frac{2 E_0 I \sqrt{2}}{\pi} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

La figure ci-dessous donne l'allure générale de la tension et du courant aux bornes de la décharge.

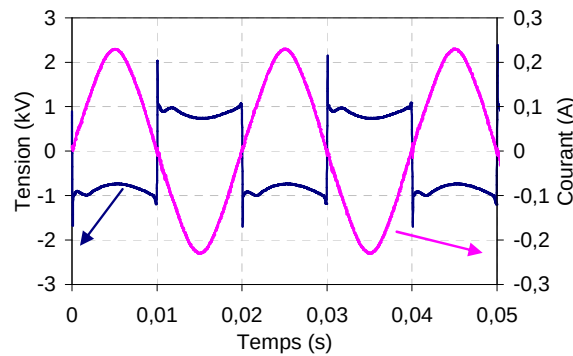


Figure 3.1: Courant et tension d'une décharge de type « Statarc » dans la vapeur d'eau - distance entre les électrodes : 10mm - Electrodes de carbone.

Nous considérons que le comportement moyen de la colonne ionisée est voisin de celui correspondant au minimum de tension. Selon cette hypothèse, on décrira le milieu plasma dans cette région en négligeant les variations temporelles des différentes grandeurs physiques (hypothèse d'un régime pseudo continu au maximum de courant).

La phase d'amorçage précédant le minimum de tension (le fond de la cuvette) est fonction de la géométrie des électrodes. Le maximum de tension visible immédiatement après l'amorçage, ainsi que la durée de la phase d'amorçage semblent liés aux échanges thermiques et en conséquence aux caractéristiques physiques des électrodes autour du spot cathodique.

Dans une première phase de l'étude nous considérons que les phénomènes transitoires à l'extinction et au réamorçage ne sont pas essentiels pour l'analyse énergétique globale du dispositif. Nous portons l'accent sur les bilans énergétiques et massiques globaux.

Il est utile de mentionner, d'une part, que la décharge électrique est le siège de transformations chimiques qui s'effectuent au sein d'une zone très inhomogène du point de vue de ses caractéristiques physiques puisque les gradients de températures y sont très importants et d'autre part que l'énergie transférée aux électrodes n'est pas négligeable devant l'énergie totale fournie par le générateur : les effets « purement thermiques » se conjuguent avec « l'effet plasma », qui doit alors être finement caractérisé.

Le premier travail expérimental présenté est l'évaluation de la chute de tension aux électrodes. L'énergie transférée à l'électrode inférieure du réacteur est suffisante pour

permettre l'ébullition de l'eau et ainsi créer un fonctionnement en présence de vapeur d'eau uniquement.

L'électrode supérieure n'est pas refroidie par de l'eau environnante et sa partie centrale comporte un canal d'injection pour les mélanges liquides. Il est alors évident que les mélanges liquides étudiés par la suite vont subir un échauffement notable avant injection dans le plasma et permettre leur vaporisation.

Ces constatations justifient l'étude ci-dessous concernant les chutes de tension aux électrodes. Les phénomènes à l'anode et à la cathode sont différents. Ils mettent en jeu la physique des décharges au niveau des gaines et des pré-gaines d'ionisation ainsi que les échanges hydrodynamiques au niveau d'une couche limite où les gradients de vitesses et températures peuvent être élevés.

La chute de tension cathodique intervient au niveau de la gaine de charge d'espace et de la pré-gaine (zone d'ionisation). Au niveau de l'anode, la présence d'une couche électrique de transition, formée d'une gaine et d'une pré-gaine, introduit aussi une chute de tension. Les épaisseurs de ces différentes zones de transition sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons (5.10^{-5} à 5.10^{-4} mm).

Prenant en compte le fait que la couche limite a une épaisseur supérieure à ces deux zones de transition, nous considérerons que les chutes de tensions à l'anode et à la cathode s'effectuent au voisinage des électrodes sur des épaisseurs inférieures au dixième de millimètre.

La chute globale de tension aux électrodes (anode et cathode) sera considérée constante lors de l'ensemble des expériences réalisées au cours de ces travaux.

Compte tenu de la complexité des phénomènes impliqués nous considérerons que la décharge d'un point de vue électrique peut être modélisée par une résistance en série avec deux contre-électromoteurs qui représentent respectivement les chutes de tensions anodique et cathodique (ΔU_{el}). Nous admettrons que les forces électromotrices ont une valeur constante pendant une demi-période et que le changement de polarité à chaque demi-période introduit des effets totalement symétriques.

L'élément résistif introduit représente la résistance du plasma c'est-à-dire la résistance de la colonne ionisée (colonne positive). La conductance est alors déterminée à partir de la relation :

$$G_{(t)} = \frac{i_{(t)}}{u_{(t)} - \Delta U_{el}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Il faut noter que, par la suite, lors des interprétations chimiques, on introduit la notion de conductance apparente moyenne définie ainsi :

$$G = \langle G_{(t)} \rangle = \langle \frac{i_{(t)}}{u_{(t)}} \rangle \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Afin d'évaluer la chute de tension aux électrodes nous avons tracé l'évolution de la tension aux bornes de la décharge en fonction de la distance entre les électrodes. La tension à l'origine permet de déterminer la chute de tension aux électrodes. Le graphique correspondant est représenté sur la figure ci-dessous.

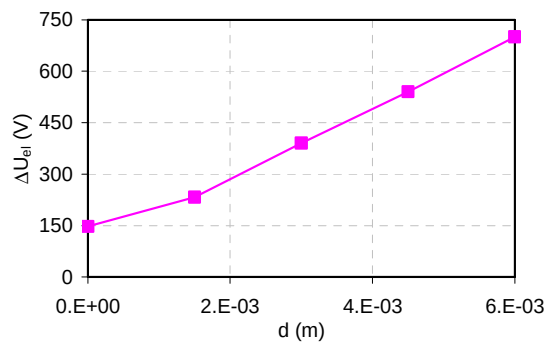


Figure 3.2 : Tension aux bornes de la décharge en fonction de la distance inter-électrodes.

La figure 3.2 montre que la chute de tension ΔU_{el} est de 150 V environ. Ce graphique ne permet pas de séparer les contributions anodiques et cathodiques. Cet aspect n'est cependant pas fondamental d'un point de vue pratique car la polarité des électrodes change toute les dizaines de millisecondes, ce qui est inférieur aux constantes de temps de relaxation thermiques au niveau des électrodes.

Le deuxième point intéressant de cette étude est la possibilité d'accéder à la valeur du champ électrique dans la colonne ionisée (toujours pour le minimum de tension).

La figure 3.3 montre l'évolution de ce champ en fonction de la distance inter électrodes.

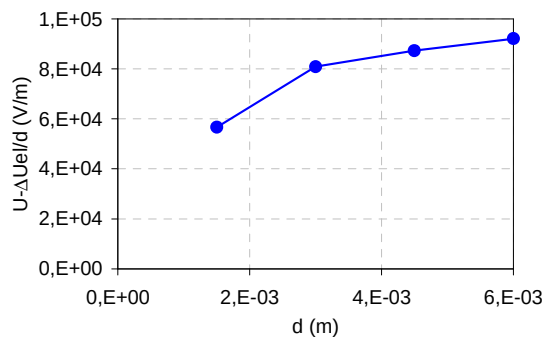


Figure 3.3 : Evolution du champ électrique au sein de la colonne ionisée en fonction de la distance inter électrodes.

D'après ce graphique, nous admettons que, pour les distances inter-électrodes supérieures à 5 mm, la valeur du champ électrique est 92 kV/m. Cela n'est que partiellement

vérifié car au-delà de 20 mm car la décharge peut se déplacer, s’allonger et se déformer de façon apparemment assez erratique.

Le champ électrique croît de façon continue entre 0 et 6 mm pour atteindre une valeur proche de 92 kV/m Ce comportement peut être qualitativement interprété en considérant que les phénomènes de convection dominent les échanges entre la colonne ionisée et son milieu environnant. Pour les très faibles distances, les mouvements convectifs sont en effet limités par la dimension des électrodes qui « figent » l’écoulement autour de la colonne. Lorsque la longueur de la colonne s’accroît, un phénomène assimilable à de la convection naturelle peut se développer et contribuer à l’augmentation des échanges thermiques et ainsi augmenter la résistance de celle-ci.

En conclusion de cette étude spécifique sur la chute de tension aux électrodes, il est important de souligner que les échanges d’énergie au niveau des électrodes sont significatifs. Pour les faibles valeurs de la longueur de la décharge (6 mm), ils peuvent représenter plus 50 % de l’énergie injectée dans la colonne ionisée.

Cette constatation induit une première remarque concernant l’efficacité chimique de la décharge et la configuration à utiliser. Si l’on admet que la zone active de transformation chimique croît avec la longueur de la colonne ionisée, il faut augmenter la distance inter-électrodes pour augmenter les rendements de conversion. Dans ce cas, les chutes de tensions aux électrodes, inhérentes au fonctionnement du dispositif, peuvent ne représenter qu’une faible partie de l’énergie consommée par la décharge. Si on choisit de travailler avec un allongement « maximum » on retrouvera la configuration arc glissant puisque les déplacements convectifs du milieu gazeux déformeront la colonne.

La deuxième remarque concerne la caractérisation physique ainsi que la dénomination « plasma non thermique ». Les arcs électriques sont caractérisés par de faibles chutes de tensions et les décharges dites luminescentes par des chutes de tension importantes au niveau des électrodes qui sont créées par des mécanismes d’émission autres que l’émission thermoélectronique. Dans le cas de la décharge « Statarc », le comportement serait plutôt proche de celui d’une décharge luminescente.

II.2 Pertes par conduction thermique au niveau des électrodes

Les deux électrodes sont chauffées par le plasma et nous admettons que la puissance correspondante est déterminée par la valeur moyenne, calculée sur une période, du produit de la chute de tension aux électrodes par l’intensité instantanée du courant. Nous supposons

que cette chute de tension a une valeur constante pendant une demi-période (150 V), c'est-à-dire que la tension est représentée par un signal rectangulaire alternatif.

Pour l'électrode inférieure, qui permet l'évaporation de l'eau, la puissance peut être estimée à partir de la vitesse d'évaporation. Concernant l'électrode supérieure, nous considérons que l'énergie est échangée par conduction thermique.

II.2.1 Chute de tension à partir de la vitesse d'évaporation

Dans l'eau, expérimentalement la vitesse d'évaporation mesurée est de 5mL en dix minutes, sachant que l'enthalpie de vaporisation est de 41 kJ.mol⁻¹ cela correspond à une puissance de 23,4 W (I=155 mA). En supposant que la chute de tension (E_0) est constante et sachant que le courant est sinusoïdal, la valeur moyenne de la puissance sur une période s'exprime par l'équation (Eq 3.2). La chute de tension (E_0) correspondante est de $E_0 = 167$ V.

II.2.2 Chute de tension à partir de la variation de température au centre de l'électrode supérieure

Deux thermocouples distants de 5 cm ont été placés dans le canal cylindrique axial de l'électrode supérieure. La différence de température ($\Delta\theta$) mesurée après stabilisation des températures est de 31,4 °C. La loi d'Ohm thermique s'exprime par la relation :

$$\Delta\theta = \frac{\ell}{\lambda \sigma} \Phi \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Avec : ℓ la longueur de l'électrode et $\sigma = \pi r^2$ la section ($r = 11$ mm). En prenant pour valeur de conductivité thermique du graphite, $\lambda = 94$ W.m⁻¹.K⁻¹ nous obtenons un flux thermique de 22 W ce qui est proche de la valeur de 19 W déterminée pour l'électrode inférieure. La chute de tension correspondante est donc de : 162 V

II.3 Pertes par convection naturelle au niveau de la paroi cylindrique du tube en quartz

Les échanges convectifs naturels dans le cas d'une paroi cylindrique dont la hauteur est supérieure à 30 cm sont décrits par la relation [2] :

$$\Phi = hS\Delta\theta \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Avec :

$$h(\text{W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}) = 1,42 \left(\frac{\Delta\theta}{H} \right)^{0,25} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

H étant la hauteur du cylindre et S la surface totale de contact et h le coefficient d'échange.

La température de surface au niveau de l'électrode supérieure est de 162°C ; $\Delta\theta = 162-20$ (142 °C). La puissance échangée par convection est alors : $\Phi = 6 \text{ W}$

En conclusion nous pouvons considérer que les pertes par convection au niveau de la paroi du tube de quartz ou de pyrex sont négligeables.

II.4 Température de la surface interne de la chambre de réaction

Nous évaluons la température au sein du volume réactionnel constitué par le tube cylindrique. Nous supposons que la puissance dissipée par unité de longueur suivant l'axe de la décharge est constante et égale au produit $E \cdot I$.

La relation correspondant à la différence de température entre les surfaces intérieures et extérieures du tube de quartz, s'écrit, en supposant que toute la puissance est échangée radialement:

$$EI \frac{1}{2\pi \lambda} \ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right) = T_{int} - T_{ext} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Les températures de surface sur le tube en quartz mesurées au niveau de la pointe des électrodes supérieure et inférieure sont respectivement de 162°C et 91°C.

Les diamètres extérieur et intérieur du tube en quartz sont respectivement de 33 mm et 30 mm. Ce qui introduit une différence de température de 200°C environ avec une conductivité thermique du quartz de 1,46 W.m⁻¹.K⁻¹ un champ électrique de 92 kV.m⁻¹ et une intensité de courant de 0,25 A.

La température de la surface supérieure du tube serait alors de 362°C face à la pointe de l'électrode inférieure et de 291 °C face à la pointe de l'électrode supérieure.

III. Modèle canal de Raizer

La discussion du comportement plasma et de ses effets nécessite en toute rigueur l'utilisation d'un modèle physique couplé aux processus chimiques. La connaissance des mécanismes cinétiques ainsi que les modèles physiques ne sont pas suffisamment évolués et accessibles simplement pour permettre une description complète de l'ensemble des processus impliqués.

Afin de fixer les ordres de grandeur caractéristiques et d'établir une base de discussion nous utilisons un modèle élémentaire pour la colonne de plasma.

Ainsi, nous considérons le modèle très simplifié de Raizer [3] initialement développé pour les plasmas à l'équilibre thermodynamique ($T_N = T_e = T$).

Ce modèle est utilisé pour décrire une décharge dans la vapeur d’eau qui est considérée dans notre travail comme un référentiel pour tous les autres résultats concernant les différents mélanges alcool-eau. Les données numériques concernant les coefficients de transport pour le plasma d’eau sont extraites des publications de P. Kr̃enek et J.Aubreton [4,5].

Nous rappelons brièvement les hypothèses conduisant au modèle classique de Raizer. La géométrie de la décharge est cylindrique et la conductivité électrique ($\sigma = \sigma_0 = \sigma_{\max}$) ainsi que la conductivité thermique (λ), sont supposées constantes sur la totalité de la section conductrice de la colonne de plasma dont le rayon est noté r_1 (figure 3.4).

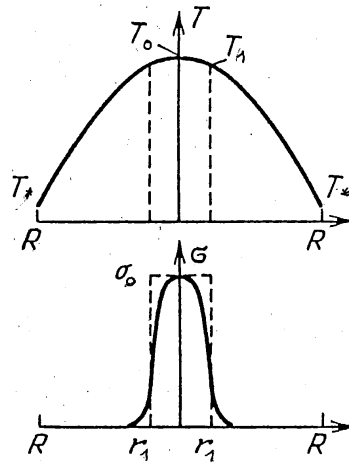


Figure 3.4 : Illustration des hypothèses simplificatrices du modèle canal.

L’équation de bilan d’énergie est écrite :

$$\sigma E^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Cette expression conduit avec : λ , σ et E constants à un profil de températures parabolique selon le rayon de la décharge :

$$T_{(r)} = T_{(0)} - \frac{\sigma E^2}{4\lambda} (r^2) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Pour $r = r_1$, $T_{(r1)} = T_1$ et : $\pi r_1^2 \sigma E^2 = EI$,

Considérant les expressions ci-dessus, on peut écrire la relation ci-dessous :

$$EI = 4\pi\lambda (T_0 - T_1) \quad (\text{Eq. 3.11})$$

T_0 représente la température sur l’axe de la colonne de plasma, et T_1 la température au rayon limite de conduction.

La figure 3.5 montre l’évolution de la conductivité thermique (λ) en fonction de la température et permet de délimiter la validité du modèle canal qui est basée sur une conductivité thermique constante du canal de conduction électrique. L’approximation

« *conductivité thermique constante* » ne peut, d’après le graphique ci-dessous, être effectuée que si la différence de températures ($T_o - T_1$) est plus petite que T_o , avec T_o comprise entre 6000 K et 10000 K.

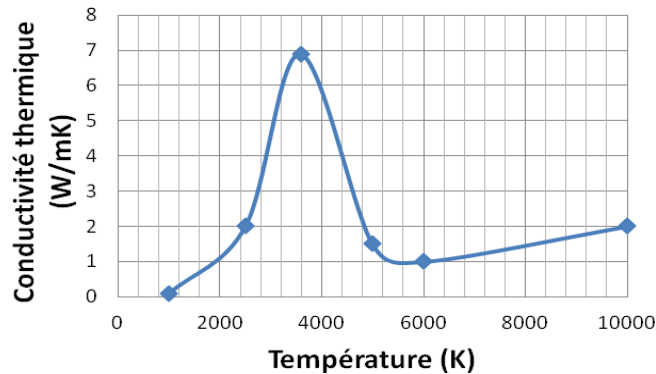


Figure 3.5 : Conductivité thermique de l’eau en fonction de la température.

La deuxième étape de la modélisation consiste à admettre une loi de variation de la conductivité électrique en fonction de la température du gaz ionisé.

La conductivité électrique est exprimée exponentiellement en fonction de l’inverse de la température:

$$\sigma_{(T)} = C e^{-\frac{\xi_i}{2kT}} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

ξ_i : représente un potentiel d’ionisation dit « effectif ».

La validité de cette représentation dans les conditions d’équilibre peut être illustrée par la figure 3.6 qui permet de trouver une valeur du potentiel d’ionisation « effectif » ainsi que la valeur du coefficient C devant le terme exponentiel.

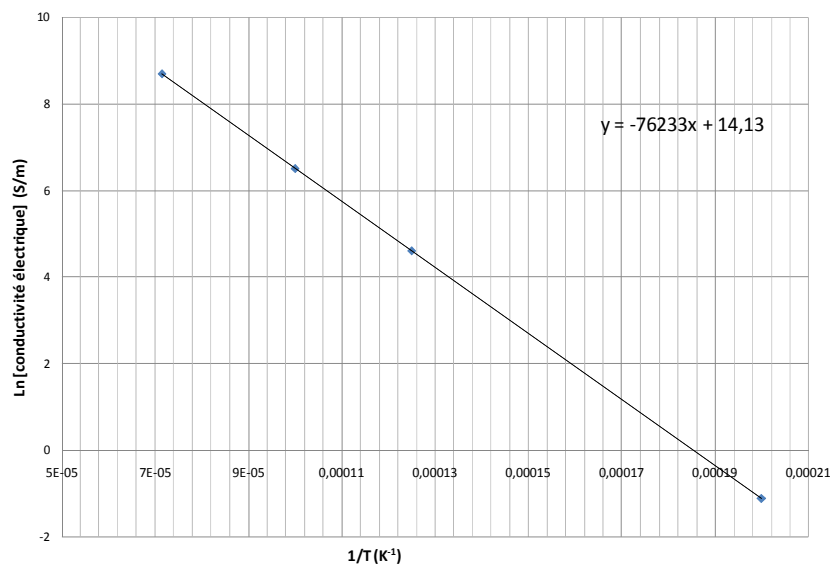


Figure 3.6 : Logarithme népérien de la conductivité électrique de l’eau en fonction de l’inverse de la température.

Par ajustement avec les données de P. Kr̄enek [4] et des valeurs calculées par J Aubreton [5], on peut décrire l'évolution de la conductivité électrique de l'eau en fonction de la température par :

$$\sigma_{(T)} = 4,156 \cdot 10^6 e^{-\frac{76233}{T}} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

La valeur du potentiel d'ionisation effectif est de $21 \cdot 10^{-19}$ J soit 13,15 eV

L'expression de la conductivité électrique permet d'évaluer la température correspondant au rayon de conduction de la colonne de plasma. Ainsi nous fixons le rapport :

$$\frac{\sigma_{(T_1)}}{\sigma_{(T_0)}} = e^{-2} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Ce rapport est différent de celui proposé par Raizer, qui dans son ouvrage utilise :

$$\frac{\sigma_{(T_1)}}{\sigma_{(T_0)}} = e^{-1} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

La température limite de conduction (T_1) est alors définie lorsque le rapport de la conductivité au centre ($\sigma_o, r = 0, T = T_o$) et la conductivité au rayon limite de conduction ($\sigma_l, r_l, T = T_1$) vaut e^{-2} .

$$\frac{\sigma_{(T_1)}}{\sigma_{(T_0)}} = e^{-2} = C e^{-\frac{\xi_i}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_o} \right)} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

En introduisant la simplification ($T_o T_1 \cong T_o^2$) (une discussion concernant cette hypothèse est donnée ci-dessous). Cette expression conduit à :

$$(T_o - T_1) = \frac{4kT_o^2}{\xi_i} \quad (\text{Eq. 3.17})$$

En supposant que la conductivité moyenne du canal est proche de la valeur maximale au centre, on peut exprimer le produit EI sachant que la conductance du canal (G) s'exprime par la relation :

$$G = \sigma_o \pi r_1^2 \quad (\text{Eq. 3.18})$$

L'expression de l'équation (3.11) s'écrit alors sous la forme :

$$EI = \frac{16\pi k\lambda T_o^2}{\xi_i} \quad (\text{Eq. 3.19})$$

En toute rigueur ces relations ne sont applicables, sous réserve de la validation des hypothèses simplificatrices, qu'au cas d'un plasma thermique puisque les différentes grandeurs de transport (λ, σ) ne sont fonction que d'une seule température : la température du gaz ionisé. Vraisemblablement cette description doit être assez éloignée de la réalité puisque dans ce milieu fortement hors équilibre, la température électronique doit être très supérieure à la température des particules lourdes. Nous admettrons cependant que les températures données par le modèle correspondent aux températures des particules lourdes du gaz ionisé.

III.1 Validation des hypothèses simplificatrices

Deux hypothèses ont été effectuées au cours de la définition du modèle, la première consiste à admettre que $T_1 T_0 \approx T_0^2$ et la seconde que la conductivité moyenne du canal est proche de la conductivité maximale. Nous allons examiner successivement la validité de ces deux hypothèses.

III.1.1 Validité de $T_1 T_0 \approx T_0^2$

En reprenant l'équation: $(T_0 - T_1) = \frac{4kT_1 T_0}{\xi_i}$ (Eq. 3.17) et en posant : $T_1 = \alpha T_0$ on arrive à

l'expression :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 4 \frac{kT_0}{\xi_i}} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

L'expression : $EI = 4\pi\lambda (T_0 - T_1)$ s'écrit alors :

$$EI = 4\pi\lambda T_0 (1 - \alpha) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

qui conduit à :

$$EI = \frac{16\pi k\lambda T_0^2}{\xi_i} \left(\frac{1}{1 + \frac{4kT_0}{\xi_i}} \right) \quad (\text{Eq. 3.22})$$

ou :

$$\frac{EI}{4\pi\lambda} = T_0 \frac{4 kT_0}{\xi_i} \left(\frac{1}{1 + \frac{4kT_0}{\xi_i}} \right) \quad (\text{Eq. 3.23})$$

Le calcul de $\frac{4kT_0}{\xi_i}$ permet alors de conclure sur l'influence de l'hypothèse.

Le tableau 3.1 montre que l'hypothèse simplificatrice donne des ordres de grandeur satisfaisants pour des températures de 5000 K, mais introduit, pour des températures atteignant 10000 K, une surestimation de EI (à conductivité thermique donnée).

T_0 (K)	5000	10000
$\frac{4kT_0}{\xi_i}$	0,13	0,26

Tableau 3.1: Eléments de discussion pour valider l'hypothèse : $T_1 T_0 \approx T_0^2$

III.1.2 Validité de $\sigma_{(r)} = \sigma_{\max}$

En considérant en première approximation que : $T_1 T_0 \approx T_0^2$ on peut écrire :

$$\left(T_0 - T_0 \left(1 - \left(\frac{r_1}{r^*} \right)^2 \right) \right) = \frac{4kT_0^2}{\xi_i} \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Soit à la limite de conduction pour : $T = T_l, r = r_l$:

L'équation (Eq. 3.24) s'écrit sous la forme :

$$x_1 = \frac{r_1}{r^*} = 2 \sqrt{\frac{kT_0}{\xi_i}} \quad (\text{Eq. 3.25})$$

La conductivité électrique moyenne est définie par la relation :

$$\sigma^* = \frac{1}{\pi r_1^2} \int_0^{r_1} \sigma_{(r)} 2\pi r dr \quad (\text{Eq. 3.26})$$

$$\sigma^* \pi r_1^2 = C \int_0^{r_1} e^{\frac{-\xi_i}{2kT_0 \left(1 - \left(\frac{r}{r^*} \right)^2 \right)}} 2\pi r dr \quad (\text{Eq. 3.27})$$

On peut modifier les bornes d'intégration en posant $x=r/r^*$, l'équation (Eq. 3.27) devient :

$$\sigma^* = \frac{2}{x_1^2} C \int_0^{x_1} e^{\frac{-2}{x_1^2 (1-x^2)}} x dx \quad (\text{Eq. 3.28})$$

Cette expression peut être calculée en fonction de x_1 donc de T_0 . On peut donc comparer les valeurs $\sigma_{\max}$ et σ^* et ainsi discuter la validité de l'hypothèse de Raizer.

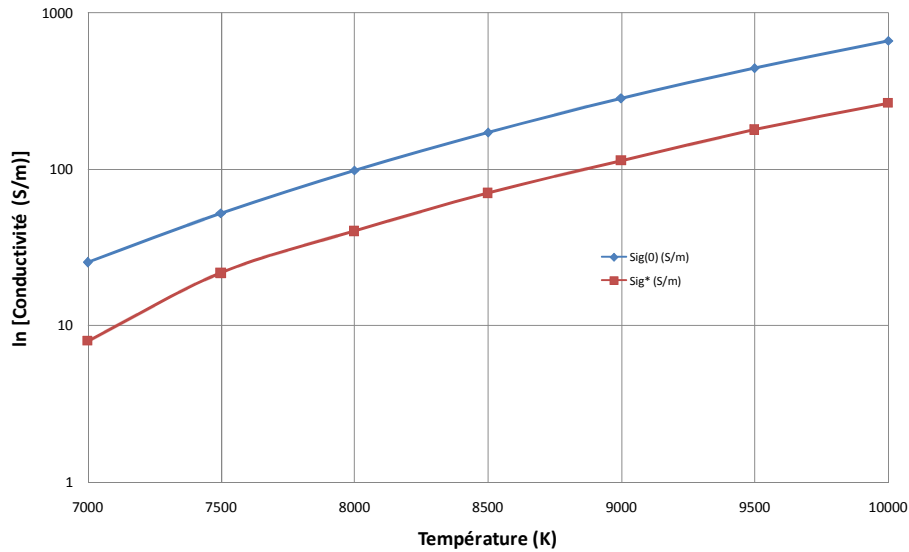


Figure 3.7 : Conductivité électrique sur l’axe de la décharge et conductivité électrique moyenne du canal en fonction de la température.

La figure ci-dessus donne les valeurs moyennes des conductivités électriques calculées ainsi que les conductivités sur l’axe de la colonne en fonction de la température. Les différences sont significatives.

Afin de prendre en compte ces différences nous utilisons de nouveau le modèle simplifié (Eq 3.15) mais en considérant la variation de la conductivité moyenne en fonction de la température au lieu de la conductivité maximale.

La figure 3.8 représente l’évolution de la conductivité électrique moyenne en fonction de l’inverse de la température. Ces valeurs sont calculées en appliquant la relation (Eq.3.28) avec $C = 4,156.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ et $\xi_i = 13,15 \text{ eV}$.

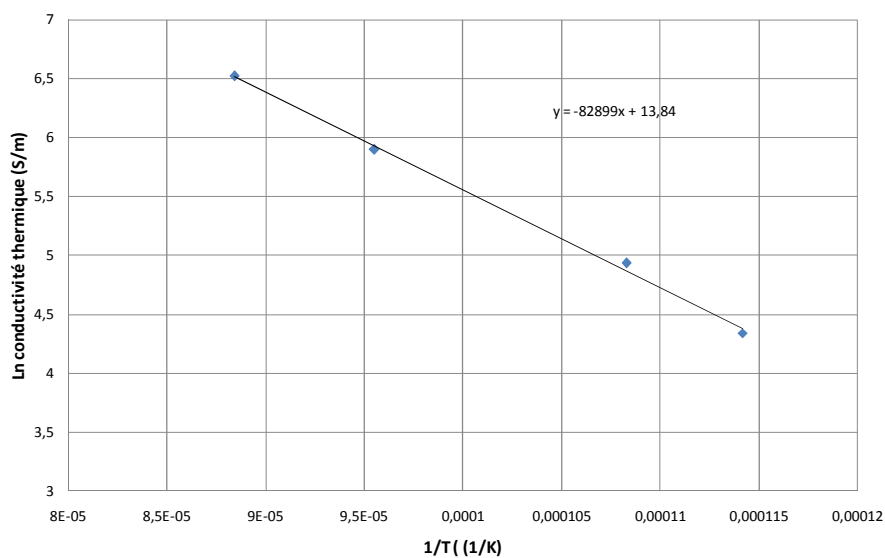


Figure 3.8 : Logarithme népérien de la conductivité électrique moyenne du canal en fonction de l’inverse de la température

Ainsi, selon ce graphique l'expression ($EI = \frac{16\pi k\lambda T_o^2}{\xi_i}$) sera utilisée avec une nouvelle description de la conductivité électrique :

$$\sigma_{(T)} = 1,0248 \cdot 10^6 e^{\frac{82899}{T}} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

Les valeurs caractéristiques de la colonne de plasma au maximum de courant ($I = 0,25 \text{ A}$) correspondantes sont les suivantes :

- $T_0 = 7420 \text{ K}$
- $T_1 = 7125 \text{ K}$
- $\sigma_{(T0)} = 47,29 \text{ (S/m)}$
- $\sigma^*_{(T0)} = 14,6 \text{ (S/m)}$
- $\lambda = 1,2 \text{ W/m.K}$

$E = 92 \text{ kV/m}$; $I_{\max} = 0,25 \text{ A}$, $r_1 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$;

Ce modèle permet aussi d'évaluer le rayon conducteur de la décharge. Sur le graphique ci-dessous sont représentées les variations de ce rayon conducteur électrique en fonction de la température pour une conductivité thermique constante.

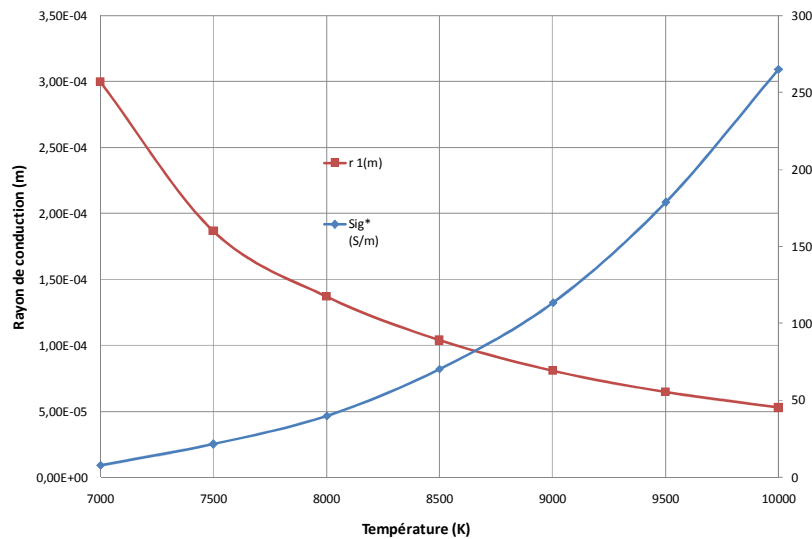


Figure 3.9 : Conductivité électrique moyenne du canal et rayon de conduction en fonction de la température.

IV. Evolution de la température à l'extérieur de la colonne ionisée

Le volume de plasma porté à « haute température » est faible comparé au volume de l'enceinte dans laquelle ont lieu les réactions chimiques. Il apparaît en conséquence nécessaire d'accéder à la distribution de température autour du canal ionisé et cela pour des rayons de plusieurs millimètres.

Les échanges thermiques autour de la colonne sont difficiles à caractériser : convection, conduction thermique et projection de particules.

Pour cela, nous ne considérerons, en première approche, qu'un terme de conduction thermique introduit dans une équation très simplifiée du bilan d'énergie qui est écrite :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 3.30})$$

L'expression ci-dessus conduit à la relation :

$$EI \frac{1}{2\pi \lambda} \ln \left(\frac{r}{r_1} \right) = T_1 - T_{(r)} \quad (\text{Eq. 3.31})$$

On peut admettre que cette relation est vérifiée au voisinage de la zone ionisée pour des rayons légèrement supérieurs à r_1 .

Les résultats des diagnostics spectroscopiques donnent une température de 7000 K environ ; cette température correspond assez bien à la température $T_1 = 7125$ K déterminée précédemment.

Il est aussi possible, pour fixer les ordres de grandeur des dimensions de la zone chimiquement active, de déterminer les rayons correspondant à une température de 2500 K, température située dans le domaine de validité des mécanismes cinétiques utilisés en combustion.

Ainsi:

- Pour $\lambda = 7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le rayon correspondant à une température de 2500 K est de 4,5cm.
- Pour $\lambda = 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le rayon correspondant à une température de 2500 K est de 3,2 mm.

La conductivité n'étant pas constante, l'interprétation ne peut être que très approximative, cependant nous admettons que le canal ionisé génère des températures suffisamment élevées pour produire des réactions chimiques dans un volume de l'ordre de grandeur du volume « effectif » du réacteur. On appelle volume « effectif », le volume du cylindre, dont le diamètre est celui du réacteur et la hauteur, la distance entre les électrodes.

V. Influence de la dilution d'alcool dans l'eau (injection par évaporation)

Les expériences de conversion de biomasse, huiles issues de la pyrolyse, et autres molécules modèles ont été réalisées avec des mélanges ou émulsions de ces composés dans l'eau.

Les diagnostics chimiques sont relativement aisés à réaliser. Les diagnostics physiques et les caractérisations locales par spectroscopie sont beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre à cause des dépôts et des instabilités de la décharge.

Les seuls diagnostics physiques facilement interprétables sont ceux effectués à partir des mesures électriques.

Nous présentons ci dessous l'évolution de la conductance de différents milieux gazeux ionisés issus des mélanges dans l'eau, de différents alcools.

V.1 Mélanges eau éthanol et eau-méthanol

Les oscillogrammes représentant l'évolution de la conductance sont déterminés à partir des enregistrements des tensions et courants. La conductance est alors calculée en utilisant la l'équation (Eq 3.3) (Page 73).

La figure 3.10 montre l'évolution temporelle de cette conductance pour des milieux ionisés issus de différentes solutions d'éthanol

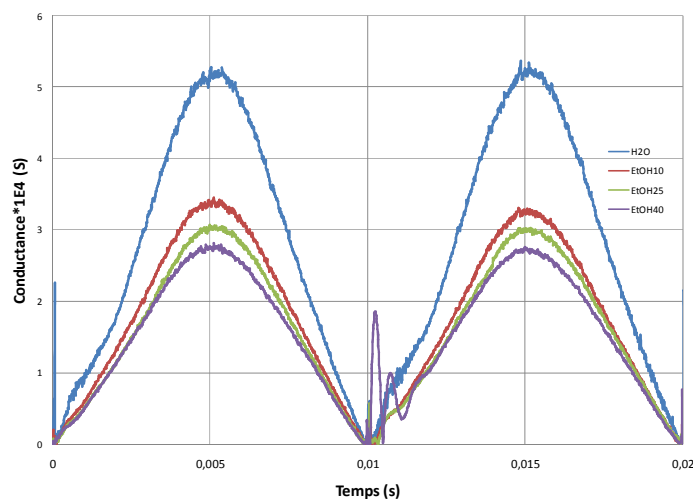


Figure 3.10 : Evolution de la conductance en fonction du temps pour différentes concentrations d'éthanol.

On peut aisément constater que l'introduction d'alcool diminue la conductance et, bien entendu, augmente la résistance du canal.

Cette influence peut aussi être illustrée par la figure 3.11 qui représente les variations du maximum de conductance en fonction du volume liquide d'alcool dilué dans la solution qui est vaporisée. Les différences entre les mélanges de méthanol et d'éthanol sont sensibles, mais cependant les ordres de grandeur des effets sont identiques.

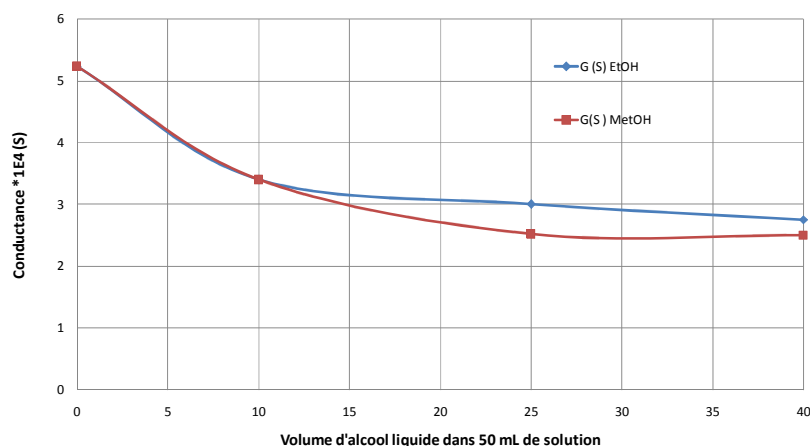


Figure 3.11 : Influence de la concentration et la nature de l'alcool sur la conductance maximale de la colonne ionisée.

Des expériences ont également été effectuées avec des solutions de phénol. Il faut noter que ce composé est très peu soluble dans l'eau (max 98 g/L). La figure 3.12 montre l'évolution temporelle de cette conductance pour une fraction molaire maximale de phénol égale à (1,8 %mol).

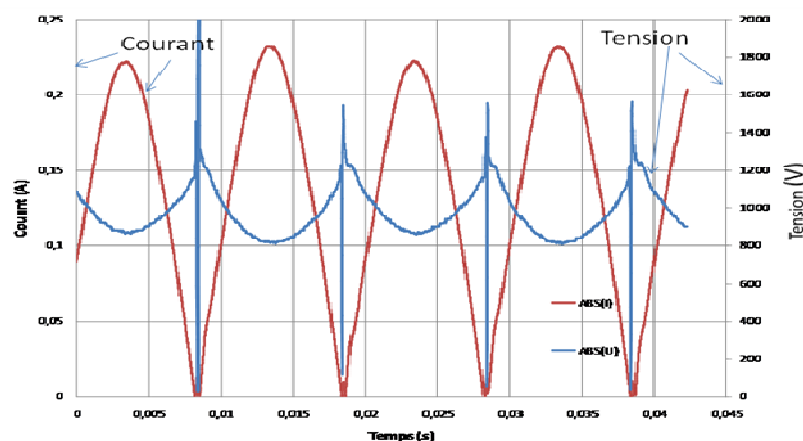


Figure 3.12 : Valeurs absolues du courant et de la tension dans le cas d'un mélange eau-phénol avec une concentration maximale en phénol (1,8 %).

On constate une dissymétrie du courant et de la tension en fonction de l'alternance ; c'est pourquoi nous reportons sur la figure 3.13 deux valeurs correspondant à la conductance maximale: $G_{\min}$ et $G_{\max}$.

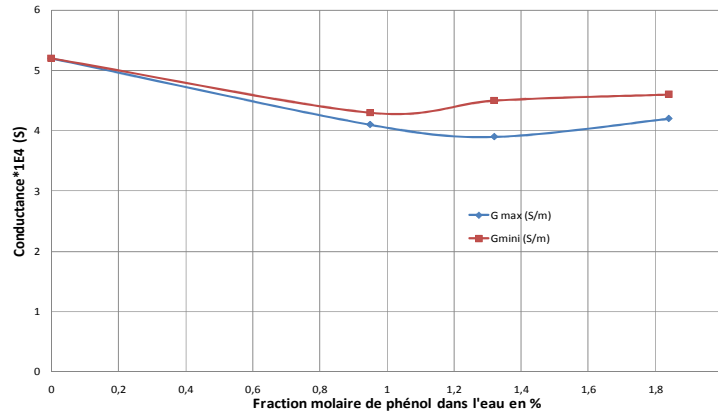


Figure 3.13 : Influence de la concentration en phénol sur la conductance maximale de la colonne ionisée suivant l'alternance (G_{max} ou G_{min}).

Qualitativement, l'effet produit est identique à celui des deux alcools précédents, bien que beaucoup moins marqué ; cela certainement à cause de la faible proportion de phénol en solution.

V.2 Interprétation

L'interprétation quantitative de ces résultats physiques est difficile puisque nous ne connaissons pas les compositions et les grandeurs de transport des mélanges ionisés correspondants aux différentes expériences. Cependant, nous pouvons proposer une interprétation qualitative.

La relation ($EI = \frac{16\pi k\lambda T_o^2}{\xi_i}$) peut aussi s'écrire :

$$\frac{I^2}{G \Delta\ell} = \frac{16\pi k\lambda T_o^2}{\xi_i} \quad (\text{Eq. 3.32})$$

$\Delta\ell$, représente la longueur de la colonne de plasma.

D'après cette relation, pour un courant constant et une longueur de colonne constante, les variations de la conductance (G) peuvent être liées aux variations des trois paramètres : λ , T_0 , ξ_i :

La conductance du canal ionisé peut être calculée en intégrant le profil de conductivité électrique sur le rayon de la colonne ionisée :

$$G = \int_0^{r_1} \sigma_{(r)} 2\pi r dr \quad (\text{Eq. 3.33})$$

Ce calcul a été effectué pour l’eau. Le tableau ci-dessous donne, en fonction de la température, les différentes valeurs caractéristiques du plasma d’un point de vue électrique.

$\sigma(0)$ représente la conductivité sur l’axe de la colonne ionisée ; σ^* , la conductivité moyenne de la colonne ; r_1 , le rayon du cylindre de conduction et G la conductance de la colonne.

$T_0(K)$	$\sigma(0)$ (S/m)	σ^* (S/m)	r_1 (m)	G (S)
10000	665	265,29	$5,30.10^{-05}$	$2,34.10^{-06}$
9500	445,17	178,7	$6,50.10^{-05}$	$2,37.10^{-06}$
9000	285	113,74	$8,10.10^{-05}$	$2,34.10^{-06}$
8500	173,19	70,5	$1,04.10^{-04}$	$2,40.10^{-06}$
8000	98,9	40,21	$1,37.10^{-04}$	$2,37.10^{-06}$
7500	52,4	21,64	$1,87.10^{-04}$	$2,38.10^{-06}$
7000	25,34	7,97	$3,00.10^{-04}$	$2,25.10^{-06}$
6500	10,9	4,5	$4,00.10^{-04}$	$2,26.10^{-06}$

Tableau 3.2 : Les différentes valeurs caractéristiques du plasma en fonction de la température.

La figure 3.14 montre l’évolution calculée de la conductance d’un plasma d’eau en fonction de la température axiale de la colonne ionisée selon le modèle de Raizer.

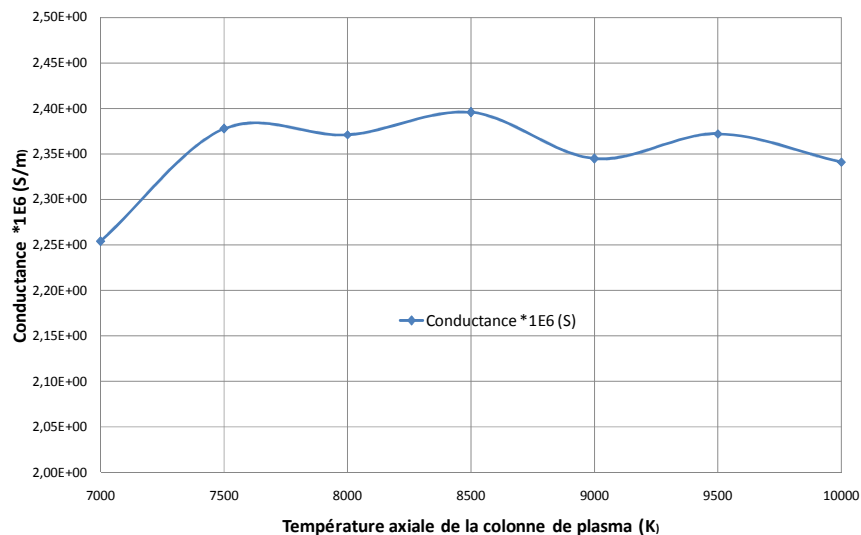


Figure 3.14 : Conductance calculée de la colonne de plasma en fonction de la température axiale.

Les oscillations entre 7500K et 10000K sont des oscillations « numériques » générées par la forte dépendance exponentielle de la conductivité électrique en fonction de l’inverse de la température.

Le résultat paraît à priori surprenant, il peut s’interpréter qualitativement de la façon suivante : d’après le modèle de Raizer, lorsque la température augmente la conductivité axiale augmente dans de grande proportions, mais le rayon conducteur diminue, ce qui conduit, après intégration sur la section conductrice, à une conductance évoluant peu en fonction de la température. Il faut rappeler qu’une coupure arbitraire « de conduction » est effectuée selon la relation :

$$\frac{\sigma_{(T_1)}}{\sigma_{(T_0)}} = e^{-2} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

D’après cette analyse on peut considérer que, dans le cas des alcools, l’évolution de la température ne modifie pas notablement la conductance dans l’intervalle 7000 K - 10000 K.

V.2.1 Interprétation de l’influence de la concentration en alcool

En admettant que cela soit vérifié pour nos mélanges et pour l’eau pure, nous pouvons considérer que la conductivité thermique et le potentiel d’ionisation sont les deux paramètres déterminant l’évolution des variations observées de conductance. Ainsi nous écrivons le rapport des conductances à l’aide de la relation :

$$\frac{G_{\text{mélange}}}{G_{\text{eau}}} = \frac{\lambda_{\text{eau}}}{\lambda_{\text{mélange}}} \frac{\xi_{\text{mélange}}}{\xi_{\text{eau}}} \quad (\text{Eq. 3.34})$$

Les énergies d’ionisation, théorique, des différents composés initiaux sont :

- Eau 12 eV,
- Méthanol 10,84 eV,
- Ethanol 10,48 eV.

En phase plasma, au sein de la colonne ionisée, les molécules sont dissociées et l’on peut supposer que le milieu plasma est beaucoup plus riche en hydrogène en présence d’un alcool qu’un plasma produit uniquement dans la vapeur d’eau. La conductivité thermique de l’hydrogène étant plus importante que celle des autres constituants, nous pouvons en première approximation, considérer que les variations de la conductance sont principalement déterminées par les variations de conductivité thermique du milieu plasma.

V.3 Utilisation du Modèle, discussions

Compte tenu des résultats expérimentaux et de l’analyse effectuée on peut constater que le rayon conducteur de la décharge est de quelques dixièmes de millimètres. Le volume ionisé est en conséquence beaucoup plus faible que la zone réactionnelle. L’intensité du courant étant très faible on peut admettre que les pertes par rayonnement sont négligeables. Si on admet aussi que les processus de diffusion interviennent peu au niveau énergétique, l’équation (Eq. 1.39) peut être simplifiée comme ci-dessous.

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda_e \frac{dT_e}{dr} \right) - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda_h \frac{dT}{dr} \right) = \vec{J} \cdot \vec{E} \quad (\text{Eq. 3.35})$$

La prise en compte d’un modèle à une température signifie que les échanges thermiques sont principalement déterminés par les particules lourdes, avec une contribution significative de la conductivité thermique réactionnelle.

L’ajout d’alcool méthanol ou éthanol modifie sensiblement la conductance du canal ionisé sans introduire de variations significatives en fonction de la nature de l’alcool pour des dilutions identiques.

Nous admettons, pour simplifier les interprétations, que la colonne de plasma a des caractéristiques similaires quelque soit la nature de l’alcool injecté lorsque les dilutions sont identiques.

Nous admettons aussi que le modèle de Raizer fournit une description globale du fil de plasma et des ordres de grandeur des températures proches de la réalité.

Nous notons cependant que la zone décrite par le modèle à l’équilibre est spatialement très réduite et que les réactions chimiques se développent autour du fil de plasma dans une zone qui est vraisemblablement fortement hors équilibre. Le modèle du fil de plasma fixerait ainsi la température sur l’axe du volume cylindrique réactionnel. L’idée générale de l’analyse est de découpler l’espace en deux régions l’une correspondant à un fil très chaud, l’autre à un réacteur chimique hors équilibre.

VI. Diagnostics spectroscopiques

Les études spectroscopiques ont été effectuées afin de déterminer les conditions d’obtention des spectres moléculaires interprétables. Ces spectres ont été observés dans différents mélanges gazeux susceptibles de générer des radicaux et molécules diatomiques attendues dans des mélanges complexes issus de la pyrolyse ou de la gazéification.

Nous présentons une première évaluation des températures, pour la colonne de plasma générée dans le Statarc, obtenues à partir de ces différents spectres.

VI.1 Installation (dispositif expérimental)

Les analyses par spectroscopie d’émission ont été mises en œuvre à l’aide d’un dispositif intégré au banc d’expériences plasma. Une photographie de l’ensemble est donnée sur la figure 3.15. L’image de la colonne de plasma est réalisée dans un plan sur lequel l’entrée d’une fibre optique est placée. Cette fibre optique est connectée à l’entrée du spectrographe. L’ouverture de la fibre couvre le diamètre de la colonne ionisée. Il n’est pas possible d’effectuer l’inversion d’Abel car la résolution spatiale n’est pas suffisante.

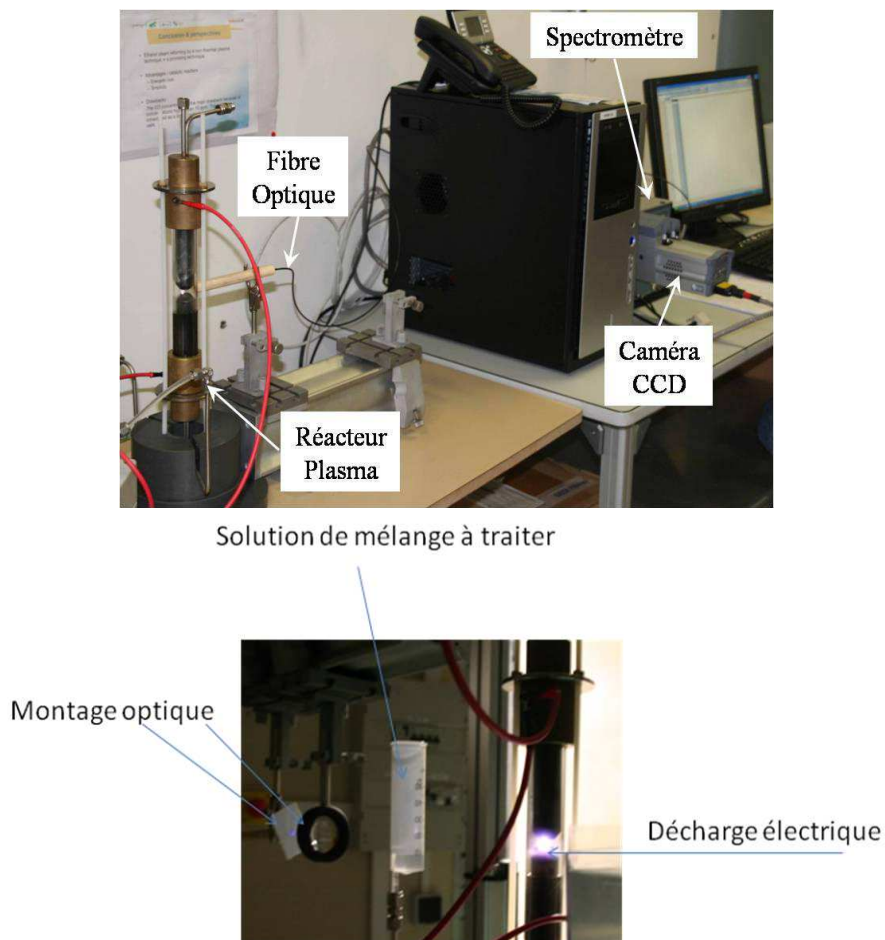


Figure 3.15 : Dispositif expérimental pour analyses spectroscopique.

VI.2 Résultats : détermination de la température par spectroscopie moléculaire.

Les plasmas hors d'équilibre thermique sont caractérisés par l'existence de plusieurs températures. En effet, dans ce cas on considère les températures de translation et les températures internes qui sont les valeurs pour lesquelles la distribution de Boltzmann est satisfaite. Les atomes possèdent deux températures : la température de translation et la température d'excitation électronique. Les espèces diatomiques possèdent quatre températures : la température de translation, la température de rotation T_R , la température de vibration T_V et la température d'excitation électronique diatomique. Nous supposons les températures rotationnelles et vibrationnelles correspondent à la température du gaz.

La détermination des températures de rotation ou de vibration, nécessite l'emploi d'un spectromètre adapté avec une résolution suffisante. La méthode utilisée consiste à comparer le spectre expérimental à un spectre synthétique calculé à partir des différentes constantes vibrationnelles et rotationnelles de la molécule. Cette méthode de simulation spectrale nécessite l'introduction d'une fonction d'appareil identique à celle du spectromètre. La valeur considérée pour l'ensemble des études ci-dessous est de 0.1 nm. Cette valeur correspond à la meilleure résolution pouvant être obtenue avec le spectromètre dont on dispose.

A cause de la superposition possible de certaines raies spectrales, cette technique n'est cependant pas toujours très aisée à mettre en œuvre dans le cas de plasmas qui se développent dans des mélanges gazeux. Afin de pouvoir interpréter les situations les plus complexes, nous présentons dans une première phase des résultats obtenus avec des mélanges particuliers (CO-O₂-N₂-CO₂ ; Ethanol-Eau ; Méthanol-Eau) permettant une bonne mise en évidence de spectres et une détermination aisée de la température.

VI.2.1 Utilisation du spectre de CN

La figure 3.16 représente un spectre expérimental de CN obtenu à partir d'un mélange CO-Air (50/50) dans le réacteur à électrodes de carbone. La tête de bande (0) située à 388,3 nm est suivie de quatre raies (1, 2, 3, 4) d'intensités décroissantes vers le violet.

La température est déterminée à partir des spectres en comparant les rapports expérimentaux de raies R_i (I_1/I_0 , I_2/I_0 , I_3/I_0 , et I_4/I_0) aux rapports déduits de la simulation à différentes températures. Deux spectres simulés sont présentés sur les figure 3.17 a) et b), ils correspondent respectivement à des températures de 4000 K et 9000 K [6]. La méthode est illustrée par la figure 3.18. La température déduite de l'étude spectroscopique est comprise entre 6800 K et 7700 K.

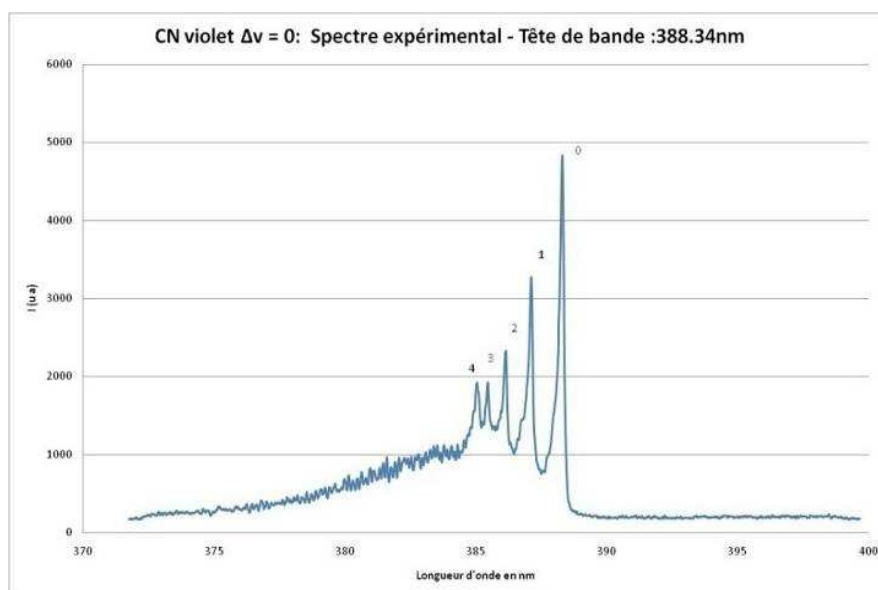


Figure 3.16 : Spectre expérimental de CN entre 375 et 400 nm.

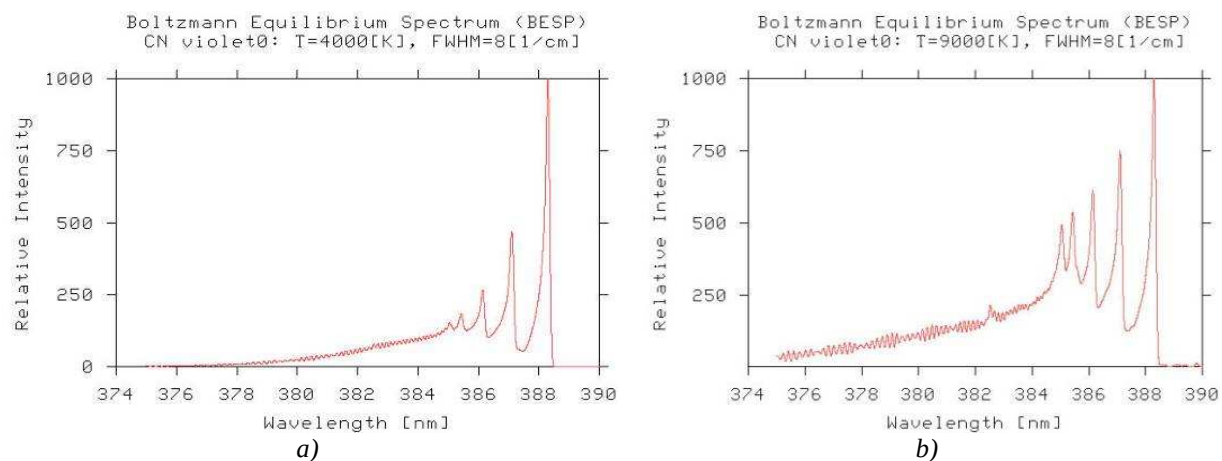


Figure 3.17 : Spectre synthétique de CN a) à 4000 K et b) à 9000 K.

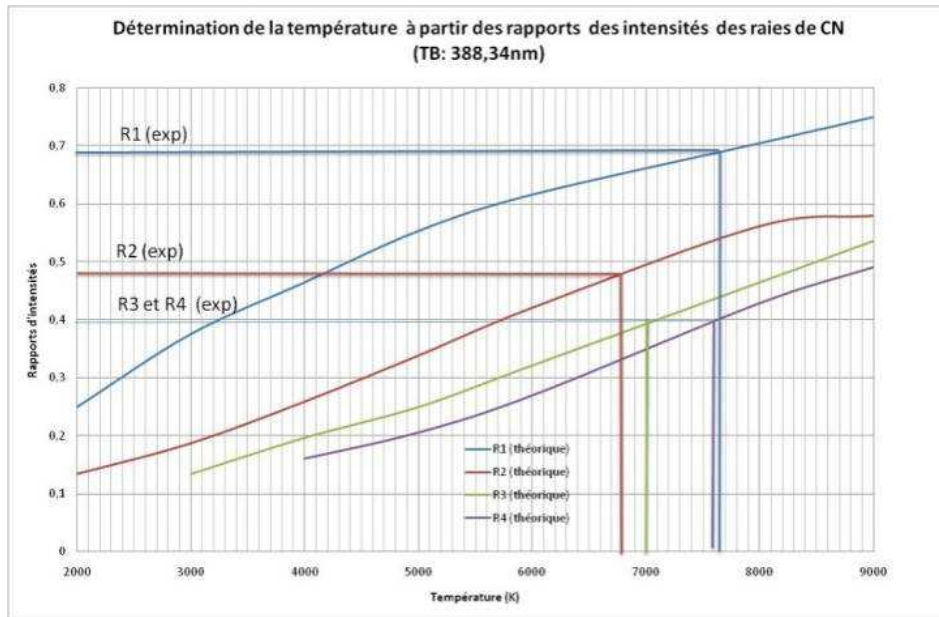


Figure 3.18 : Détermination graphique de la température.

VI.2.2 Utilisation du spectre de OH

La figure 3.19 montre un spectre expérimental enregistré pour un plasma dans la vapeur d'eau. La température rotationnelle du radical OH peut être considérée comme égale à la température du gaz ionisé. Cette température peut être mesurée grâce au spectre d'émission de la bande OH ($A^2\Sigma^+, v=0 \rightarrow X^2\Pi, v'=0$) dont la tête se situe à 306.4 nm (figure 3.20). Cette bande qui peut être observée dans des conditions expérimentales variées, notamment dans les flammes, est bien connue. Le spectre est dégradé vers le rouge avec quatre têtes de bandes, R1, R2, Q1 et Q2 correspondant respectivement aux longueurs d'ondes 306,4 ; 306,8 ; 308,4 et 308,9 nm.

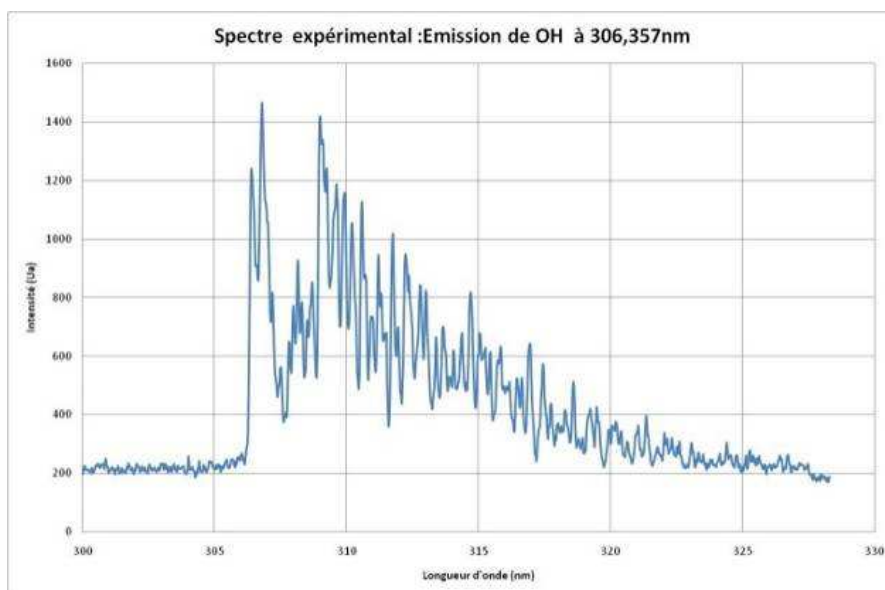


Figure 3.19 : Spectre expérimental d'émission de OH.

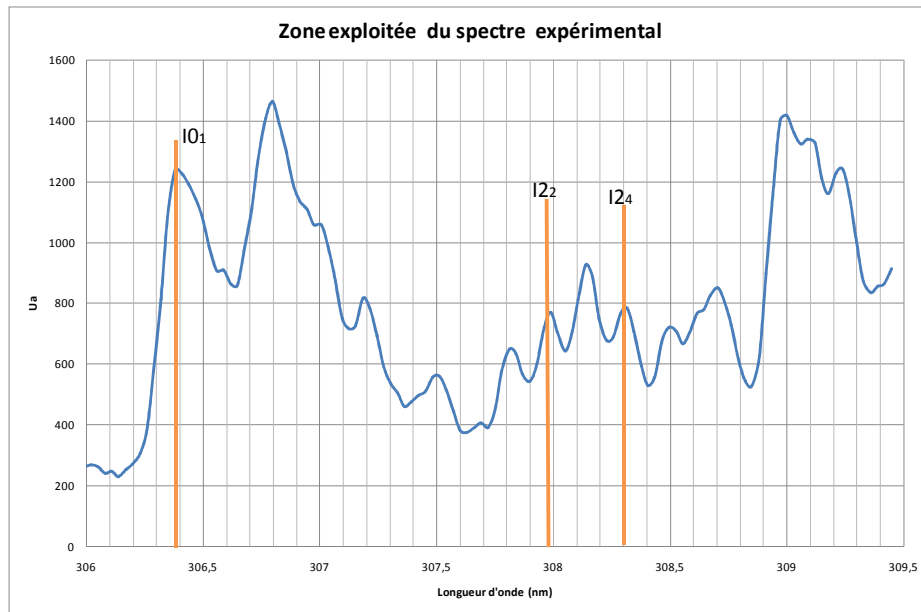


Figure 3.20 : Maxima exploités du spectre expérimental.

La figure 3.21 montre l’allure du spectre simulé à différentes températures avec une fonction d’appareil de 0,1 nm.

A partir d’un ensemble de spectres simulés, il est possible de réaliser des graphiques représentant l’évolution des rapports des maxima de groupes de raies en fonction de la température.

Groupes de raies :

- A. $I_{01} : R_1(9), R_1(8), R_1(10), R_1(9')$;
- B. $I_{22} : Q_1(2), Q_1(2'), R_2(2)$;
- C. $I_{24} : Q_1(4), Q_1(4')$.

Les maxima, I_{01} , I_{22} et I_{24} sont visibles sur la figure 3.20 qui montre la partie exploitée du spectre expérimental. Les rapports des

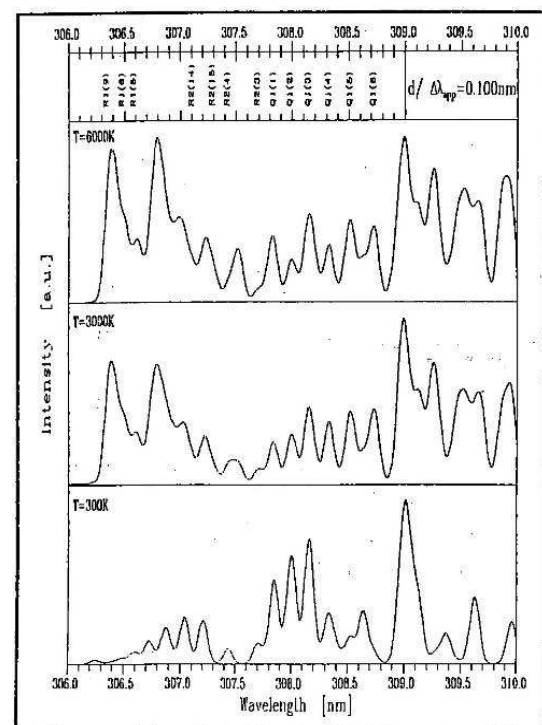


Figure 3.21 : Spectres synthétiques simulés de OH à 306.4 nm

maxima de ces groupes de raies utilisés sont notés $R1 = I_{01}/I_{22}$, et $R2 = I_{01}/I_{24}$. La comparaison des spectres expérimentaux avec ceux publiés par S. Pellerin et *al.* [7] permet de déduire une température rotationnelle comprise entre 6500 K et 7000 K.

VI.2.3 Utilisation des bandes de Swan de C2

Ces bandes sont fréquemment observées avec des sources contenant du carbone. Elles sont très développées dans les zones d’émission vertes d’un brûleur. Elles sont aussi observées dans les tubes à décharges sous basse pression et très fortes intensités de courant en présence d’hydrocarbures. Les études concernant C₂ sont généralement justifiées par le fait que son développement est directement lié à l’apparition de l’acétylène qui est un précurseur des suies.

La figure 3.22 présente un spectre observé dans un mélange CO/O₂ qui permet de visualiser très correctement les bandes spectrales utiles. Les spectres expérimentaux sont comparés aux spectres simulés (on donne deux exemples figure 3.23 a) et b)) et permettent de déduire la température du gaz dans le canal ionisé de la décharge. La méthode, identique aux précédentes, utilise les spectres simulés entre 2000 K et 7000 K disponibles dans la littérature.

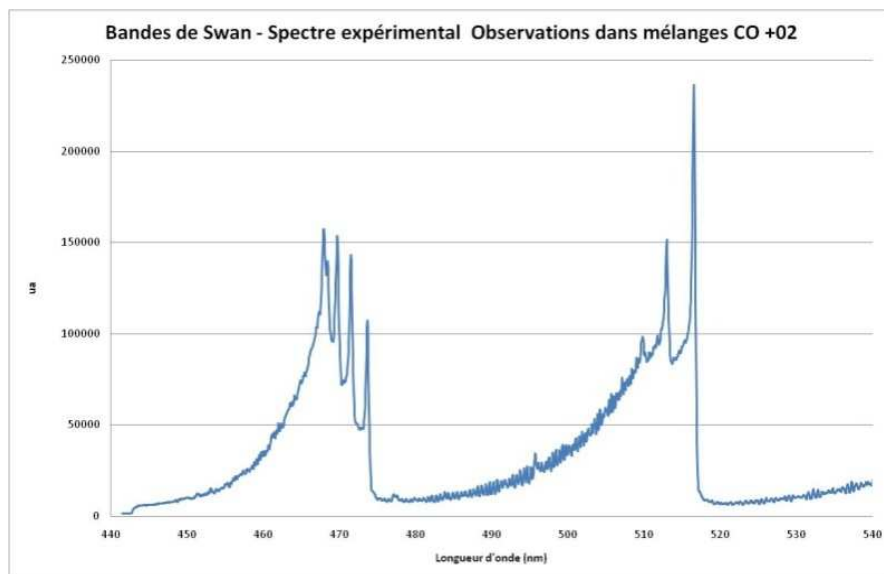


Figure 3.22 : Spectre expérimental de C₂. (O₂ : 0,471 L/mn ; CO : 0,049 L/mn – électrodes en carbone).

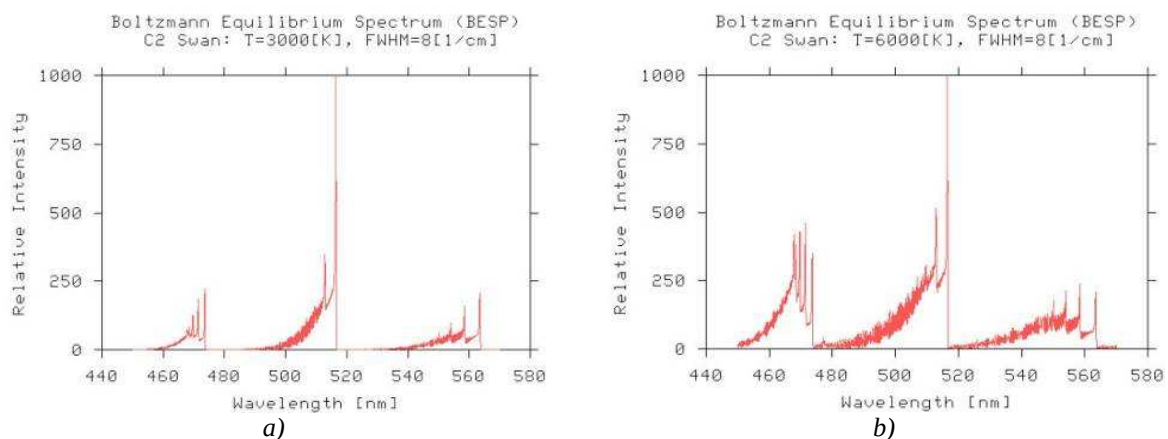


Figure 3.23 : Spectre synthétique a) à 3000 K et b) à 6000 K.

Le résultat de l'étude montre que la température de la colonne de gaz ionisé est comprise entre 6500 K et 7500 K.

VI.3 Conclusions concernant la détermination des températures

Les températures déterminées par les trois méthodes conduisent à des résultats cohérents, c'est-à-dire à des températures de colonne de plasma comprise entre 6500 K et 7500 K. Ces valeurs sont élevées comparées à celle déterminées précédemment dans l'air pour des décharges similaires (# 3000 K). L'exploitation des résultats est soumise à l'hypothèse de l'équilibre de Boltzmann qui est fortement discutée dans des applications similaires. Les valeurs élevées des températures peuvent apparaître contradictoires avec la dénomination "plasma non thermique" utilisée pour ce type de plasma. Il convient simplement de noter, compte tenu des forts gradients de température et du caractère filiforme de la décharge, que le plasma est en premier lieu "fortement hors équilibre".

Dans le cas où la zone à haute température génère des espèces réactives qui diffusent et initient des réactions hors de la colonne ionisée à haute température dans des régions périphériques dont les températures sont beaucoup plus basses, on peut alors adopter la dénomination de "plasma non thermique" puisque les zones chaudes seraient alors considérées comme "des injecteurs de radicaux". Cette discussion doit être poursuivie, d'une part à l'aide de diagnostics complémentaires et par la mise en œuvre de modèles physico-chimiques d'autre part.

VI.4 Spectres "typiques" de référence

Nous présentons ci-dessous les spectres enregistrés dans la gamme 300 nm - 850 nm pour différents mélanges que nous pouvons considérer comme "typiques" d'une réponse spectrale obtenue pour un plasma se développant dans un liquide vaporisé contenant des hydrocarbures. Les réponses obtenues avec des huiles de pyrolyse (lourdes et légères) ne sont pas présentées dans ce document à cause de la complexité des spectres et la présence d'un continuum qui perturbe notablement les interprétations. Ces spectres seront commentés ultérieurement lorsque nous aurons suffisamment d'éléments pour discerner les différentes zones d'émission en tenant compte du chevauchement des raies.

VI.4.1 Mélanges méthanol-eau

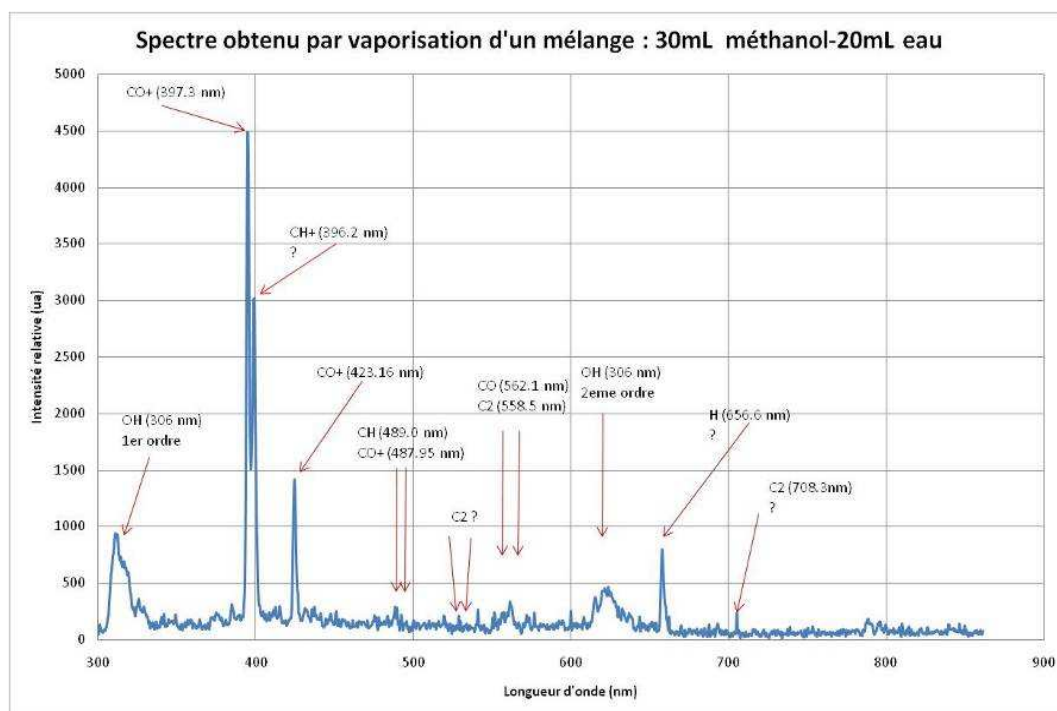


Figure 3.24 : Spectre expérimental d'un mélange méthanol-eau de 300 à 850 nm.

L'observation de ce spectre (figure 3.24) montre la prédominance de l'émission du radical OH à 306 nm qui est aussi observée dans le 2^{ème} ordre à 612 nm. Les raies les plus intenses correspondent d'une part à l'émission de CO^+ et d'autre part à CH^+ (avec quelques réserves). Une raie à 656 nm correspond à l'hydrogène atomique, cette attribution reste aussi à confirmer par des analyses spectrales plus fines. L'observation des bandes de Swan s'avère possible mais nécessite un ajustement de la fenêtre spectrale ainsi qu'un réglage spécifique des conditions d'acquisition.

VI.4.2 Mélanges éthanol-eau

Le spectre obtenu avec un mélange éthanol-eau est représenté sur la figure 3.25. Globalement son allure est identique à celle obtenue avec le méthanol. Les possibilités d'exploitation de CN et de C_2 semblent cependant plus aisées que dans le cas précédent.

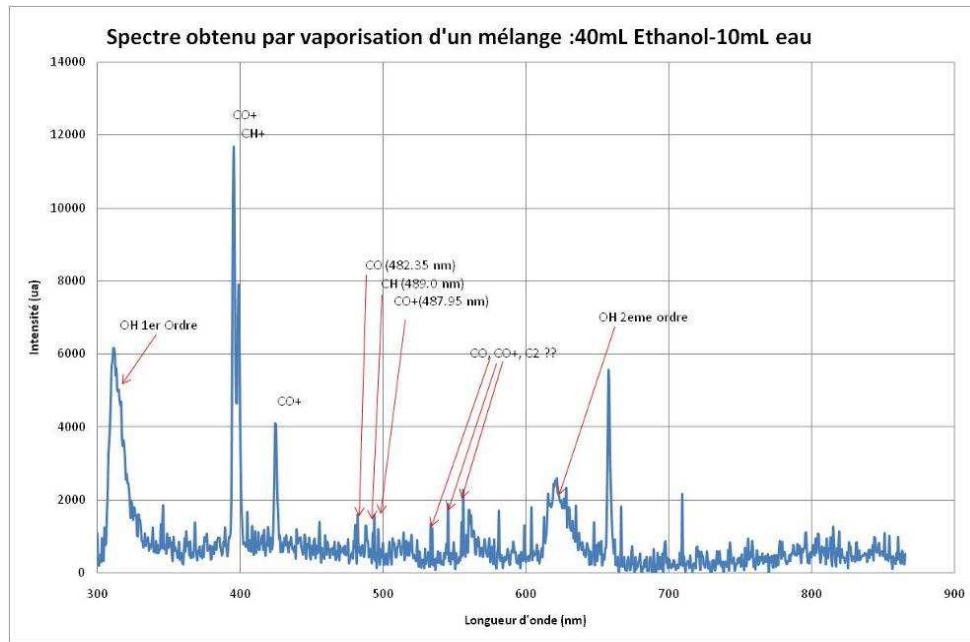


Figure 3.25 : Spectre expérimental d'un mélange éthanol-eau de 300 à 850 nm. Décharge dans le CO_2 .

La figure 3.26 montre l'allure du spectre obtenu avec une décharge dans le dioxyde de carbone. L'intérêt de cette figure est de montrer l'importance du fond continu. Nous proposons de décrire ce continuum par une fonction d'ajustement qui nous permettra de le soustraire d'un spectre expérimental lors de l'interprétation de spectres plus complexes perturbés par un fond continu généré par la présence de CO_2 .

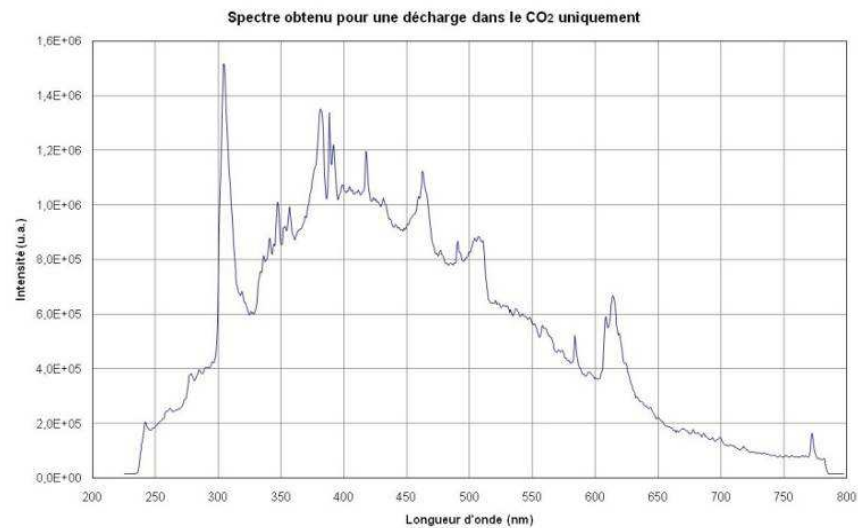


Figure 3.26 : Spectre expérimental obtenu par une décharge dans le dioxyde de carbone.

VI.4.3 Conclusion concernant les spectres "typiques"

L'émission de OH est la plus évidente à discerner et à interpréter dans tous les cas. L'interprétation peut être cependant rendue plus difficile à cause de la superposition possible de raies spectrales.

L'étude de l'émission de C_2 (Bandes de Swan) paraît devoir être développée à cause de son intérêt pour la formation de suies. Le spectre de CN demeure un outil très fiable mais nécessite l'adjonction d'azote dans des proportions qui n'ont pas été testées en présence d'hydrocarbures lourds.

L'étude des mélanges gazeux plus complexes (éthanol-eau-méthanol) montre que nous devons développer des techniques de simulation pour CO^+ et CH^+ . Ces études n'ont pas été effectuées au laboratoire et nous devons rechercher les moyens les plus rapides à mettre en œuvre pour permettre l'interprétation des spectres correspondants.

VII. Conclusion

En conclusion nous pouvons souligner que l'étude physique du réacteur plasma utilisé nous a permis de caractériser la décharge dans la vapeur d'eau.

L'étude spectroscopique nous a permis de déterminer la température du canal ionisé qui est comprise entre 6000 et 7500 K. Cette valeur est en accord avec le modèle canal simplifié de Raizer.

VIII. Références bibliographiques

- [1] A. Fridman, (Marlton, NJ, US), Gutsol, Alexander F. (Malvern, PA, US), Cho, Young L. (Marlton, NJ, US), Application Number, 12/495277)
- [2] J. Brau. INSA de Lyon-extrait du manuel de thermique B.EYGLUMENT (Hermes).
- [3] Y. P. Raizer – « Gas Discharge Physics » - Ed. Springer-Verlag, (1992)
- [4] P. Kr̃enek. « Thermophysical Properties of H_2O –Ar Plasmas at Temperatures 400–50000 K and Pressure 0.1 MPa » Plasma Chem Plasma Process 28, 107–122, (2008)
- [5] J. Aubreton. M. F. Elchinger. J. M. Vinson. « Transport Coefficients in Water Plasma : Part1 », Plasma Chem Plasma Process 29 :149-171, (2009)
- [6] C.G. Parigger, G.M. Guan, J.O. Hornkohl. Applied Optics, 42- 30, 5986, (2003)
- [7] S. Pellerin, J. M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle. Journal of Physics D: Applied Physics 29-3, 726, (1996)

CHAPITRE 4 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. Généralités

Les applications visées de gaz de synthèse et de l'hydrogène concernent essentiellement des transformations chimiques mettant en œuvre des composés issus de traitements de biomasse (ex : huiles de pyrolyse, ...). Ces composés sont en général trop complexes pour permettre une modélisation de leur interaction avec le plasma. Les bilans énergétiques et chimiques ne pouvant être approchés qu'à partir du comportement de mélanges élémentaires dont les mécanismes de réactions peuvent être modélisés, nous avons privilégié une approche simplifiée en effectuant des études sur des mélanges binaires comportant du méthanol, de l'éthanol, du phénol et de l'ammoniac avec de la vapeur d'eau. Le souci d'interprétation et de modélisation n'a cependant pas été limité à ces différents mélanges. Des expériences ont été ainsi effectuées par un traitement direct du bois par plasma.

La nature et les concentrations des espèces formées après le traitement plasma sont étudiées en fonction de différents paramètres de fonctionnement et de la technique d'introduction du mélange liquide dans le réacteur. Deux techniques d'introduction sont utilisées : l'injection par évaporation « IPE » et l'injection à l'aide d'un pousse-seringue « IPPS », permettant de contrôler le débit d'injection. Ces différentes techniques d'injection sont présentées en détail dans le chapitre 2.

Pour la technique « IPE », un seul paramètre contrôle le mélange injecté : la fraction molaire d'alcool dans l'eau. Pour la méthode « IPPS », deux paramètres sont étudiés : le débit d'injection du mélange et la fraction molaire d'alcool. L'influence du débit (à composition d'alcool donnée) et celle de la fraction molaire d'alcool dans le mélange injecté (à débit donné) sont étudiées pour chaque alcool traité.

II. Étude physico-chimique de la décharge « Statarc » dans la vapeur d'eau, « la référence expérimentale »

On présente dans cette partie les résultats expérimentaux obtenus à partir de la vapeur d'eau en utilisant le réacteur appelé Statarc avec les deux méthodes d'injection citées ci-dessus. Le réacteur ainsi que l'alimentation électrique ont été précédemment décrits au chapitre 2.

Le comportement et les résultats obtenus avec la vapeur d'eau constituent une référence pour les interprétations concernant les mélanges étudiés par la suite. Ces mélanges sont en effet réalisés à partir d'alcools dilués dans l'eau. Au cours des discussions introduites dans ce chapitre nous ferons référence aux résultats de l'étude physique présentée dans le chapitre 3.

Les deux types d'injection nécessitent la vaporisation du mélange liquide introduit dans le réacteur, on adoptera les dénominations suivantes : « injection par évaporation : IPE » et « injection par pousse-seringue : IPPS ». On rappelle brièvement la différence entre ces deux techniques d'injection :

- Dans la méthode « IPE », le liquide est introduit dans l'enceinte du réacteur (figure 4.1). L'électrode inférieure est pratiquement immergée dans le liquide qui est chauffé par l'électrode et ainsi vaporisé. Le niveau du liquide est maintenu constant dans le réacteur, cela permet de connaître le débit de liquide traité lors des expériences. La décharge se développe dans un mélange gazeux qui est supposé n'être initialement constitué que de vapeur d'eau (si le liquide utilisé est de l'eau). L'effet dissociatif du plasma est produit par un contact et une pénétration dans la zone plasma des molécules du mélange environnantes. Ce sont alors les mécanismes de convection et de diffusion qui permettent, par un effet de mélange, d'étendre la conversion au-delà du volume de la colonne ionisée.

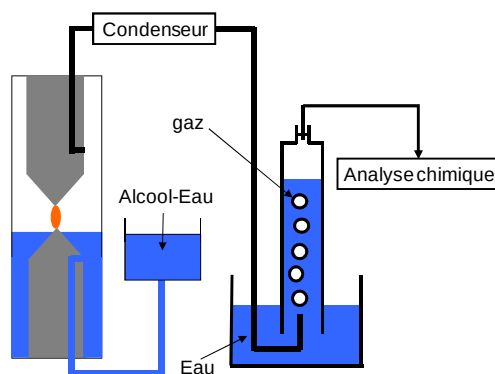


Figure 4.1 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par évaporation « IPE ».

- Dans la méthode « IPPS », (figure 4.2), le liquide est injecté à travers l'électrode supérieure et le débit est contrôlé par l'utilisation d'un pousse-seringue. Le liquide injecté subit un échauffement progressif lors de son passage dans l'électrode dont la température est de l'ordre de 250 °C (chapitre 3 - paragraphes II.4). La température est mesurée au centre de l'électrode avec un thermocouple. Ainsi, le liquide injecté arrive à l'état gazeux au niveau du spot cathodique ou anodique suivant l'alternance de

courant considérée. Le gaz entre alors très rapidement en contact avec les zones les plus chaudes de la décharge électrique, ou au voisinage de la colonne ionisée dont la température est estimée entre 6500 K et 7500 K (cf. chapitre 3).

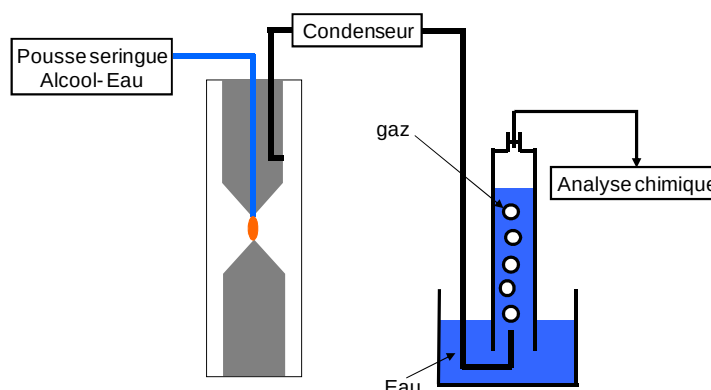


Figure 4.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS ».

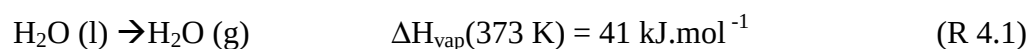
II.1 Analyse chimique

Conformément aux modes opératoires et aux méthodes d'analyses présentées précédemment, les résultats obtenus avec un plasma d'« eau » sont présentés ci-dessous. Bien que cette étude puisse être qualifiée de « physico-chimique », l'accent est porté sur les analyses chimiques et sur les bilans globaux en terme d'efficacité chimique.

Les tableaux (4.1 et 4.2) présentent la composition du mélange gazeux produit, en % mol (la proportion molaire de chaque espèce dans le gaz produit), après condensation, ce qui correspond à la dénomination « gaz sec ». Ces tableaux présentent également le débit de gaz secs et la puissance transmise par la décharge. De la même manière qu'au chapitre précédent, nous soulignons que la puissance transmise à la colonne ionisée ne correspond pas à la puissance absorbée, puisqu'une fraction significative de cette puissance est transmise aux électrodes et que les pertes par conduction thermique ne sont pas négligeables.

II.1.1 Etude du traitement de la vapeur d'eau par la méthode « IPE »

Le tableau 4.1 correspond aux résultats obtenus du traitement de la vapeur d'eau par la méthode « IPE » (figure 4.1). Le débit d'injection d'eau, qui permet de maintenir un niveau constant dans le réacteur, est de 47,8 mL.h⁻¹. Cela correspond à une puissance de vaporisation de 37,3 W.



$$D_{\text{volumique}} (\text{liquide}) = D_{\text{inj}} (\text{liquide}) = 47,8 \text{ mL/h}$$

$$\text{Ainsi : } D_{\text{volumique}}(\text{gaz}) = D_{\text{volumique}}(\text{liquide}) \times \left(\frac{\rho(H_2O) \times R \times T}{M_m(H_2O) \times P} \right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Ce qui correspond à un $D_{\text{inj}}(\text{gaz}) = 81,3 \text{ L.h}^{-1}$

$$\text{De plus : } D_{\text{molaire}}(\text{gaz}) = \frac{D_{\text{volumique}}(\text{gaz})}{V_m} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Ce qui donne : $D_{\text{molaire}}(\text{gaz}) = 3,28 \text{ mol.h}^{-1}$

Avec ρ_{H_2O} : Masse volumique d'eau 1 kg.L^{-1}

R : Constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

M_{mH_2O} : Masse molaire d'eau 18 g.mol^{-1}

P : Pression atmosphérique ($1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

T : Température de vaporisation d'eau 373 K

V_m : Volume molaire $24,8 \text{ L.mol}^{-1}$

Ce qui donne une puissance de : $3,28 \cdot 41 = 134,5 \text{ kJ.h}^{-1} = 37,3 \text{ W}$ ($1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$)

Débit d'eau injecté (mL.h ⁻¹)	Espèces produites (%mol)		Débit de gaz produit (L/h)	Puissance absorbée (W)
	H ₂	CO ₂		
47,8	76,8	23,3	0,25	112

Tableau 4.1: Espèces produites, débit de gaz produit et la puissance transférée par méthode d'évaporation.

Les premiers constats pouvant être effectués concernant, d'une part l'absence d'oxygène (O₂) et, d'autre part, la présence de CO₂. Etant donné que les électrodes sont en carbone, il est évident que le CO₂ provient d'une réaction chimique résultant des radicaux produits par la décomposition de l'eau (OH, O...) avec les électrodes du carbone. On constate aussi que le débit de gaz produit est faible ($0,25 \text{ L.h}^{-1}$).

II.1.2 Etude du traitement de la vapeur d'eau par la méthode « IPPS »

Le tableau 4.2 présente les résultats obtenus avec la méthode « IPPS ». Le débit d'injection d'eau est de $75,3 \text{ mL.h}^{-1}$, ce qui correspond à une puissance nécessaire pour la vaporisation de $58,8 \text{ W}$. On a utilisé le même calcul pour la puissance de vaporisation d'eau que dans le cas de la technique « IPE » avec $D_{\text{inj}}(\text{liquide}) = 75,3 \text{ mL.h}^{-1}$

Débit d'eau injecté (mL.h ⁻¹)	Espèces produites (%mol)			Débit de gaz produit (L/h)	Puissance absorbée (W)
	H ₂	CO ₂	O ₂		
75,3	66,1	7,1	26,7	0,59	115

Tableau 4.2 : Espèces produites, débit de gaz produit et la puissance absorbée par méthode de pousse seringue.

Les premiers commentaires entre les deux études concernent la présence de O₂ et la plus faible proportion de CO₂ obtenue dans le cas « IPPS ». Ces résultats montrent que, pour la même puissance électrique absorbée, la différence entre les deux techniques est significative puisque le débit de gaz produit est très différent ainsi que les compositions des mélanges gazeux.

En ce qui concerne la technique « IPPS » (tableau 4.2), une première constatation peut être effectuée : la quantité de H₂ produite est égale à deux fois la somme de celle de CO₂+O₂. Tandis que la quantité de H₂ produit avec la méthode « IPE » est égale à trois fois la quantité de CO₂ produit. On note aussi que le rapport entre le débit produit et le débit d'injection varie du 5,2 dans le cas « IPE » à 7,8 dans le cas « IPPS ».

Afin d'illustrer les résultats expérimentaux, les deux réactions suivantes peuvent expliquer les mécanismes impliqués dans ces différentes études :



On admet, en première interprétation, que le CO₂ produit résulte d'une oxydation du carbone des électrodes par l'oxygène (R 4.3) résultant de la dissociation de l'eau (R 4.2). Dans les expériences menées en « IPPS », cette description implique qu'une partie de l'oxygène ne puisse pas réagir avec le carbone des électrodes. En effet, le temps de séjour dans la zone réactionnelle au voisinage du spot cathodique, doit être trop court pour pouvoir assurer une conversion totale de O₂ en CO₂. Des expériences complémentaires devront être menées pour mieux comprendre et valider les mécanismes proposés.

Dans le cas « IPE », les résultats montrent que la quantité de H₂ (76,8 %mol) est égale à environ trois fois celle de CO₂ (23,3 %mol). Cela signifie que les mécanismes sont différents et ne mettent pas simplement en jeu que la réaction d'électrolyse de l'eau (R 4.2) et la réaction d'oxydation du carbone (R 4.3). Pour expliquer cette différence l'interprétation suivante est proposée : la dissociation de l'eau par le plasma, dans le cas « IPE », serait produite par un contact et/ou une pénétration dans la zone du plasma des molécules d'eau autour et dans la colonne ionisée. Les mécanismes sont plus complexes que ceux envisagés par l'interprétation simplifiée de « IPPS ». Cette dernière est en effet basée sur un passage

«rapide» dans une zone «très chaude» ou ionisée. Dans la technique « IPE », les avancements de réactions semblent donc être plus élevés, compte tenue de l'absence de O₂ dans l'analyse des gaz. De plus, cette technique d'injection est apparemment caractérisée par une production de CO₂ déficitaire, qui n'est pas actuellement interprétée, il est possible que la solubilité de CO₂ dans l'eau puisse être favorisée dans ces conditions opératoires.

La différence entre les deux types d'injection illustre la nécessité d'effectuer des travaux plus détaillés en couplant un modèle cinétique et un modèle hydrodynamique du plasma avec le fluide réactif environnant.

II.2 Analyse physique

La première question qui peut être posée, concerne l'éventuelle différence de comportement physique de la décharge en fonction du mode d'injection. Visuellement l'aspect est identique, mais cela n'est pas suffisant pour confirmer la similitude des différentes décharges. Pour chaque type d'injection, Le premier élément quantitatif est la comparaison des oscillogrammes du courant et de la tension.

La figure 4.3 montre les oscillogrammes du courant et de la tension correspondants aux deux types d'injection.

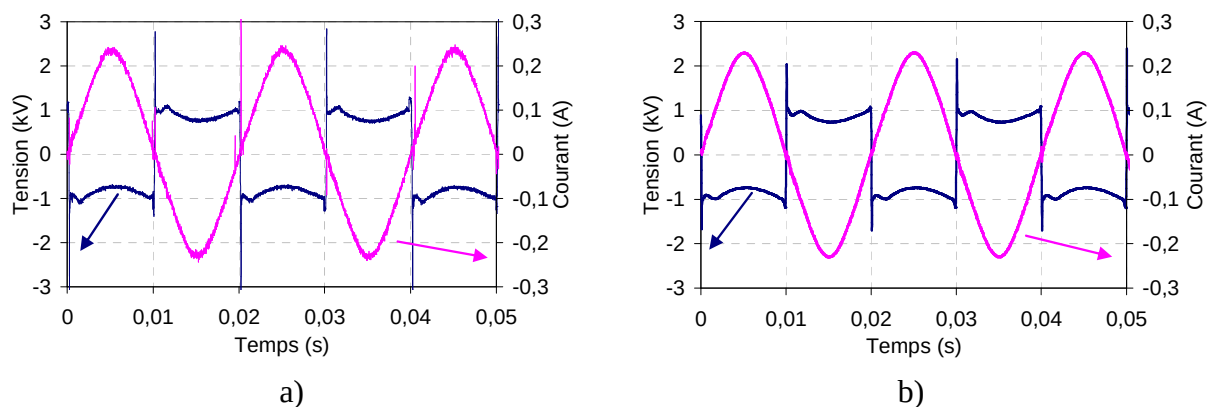


Figure 4.3 : Evolution temporelle du courant et de la tension pour le traitement de l'eau par Statac
a) IPPS b) IPE.

Pour la même distance inter-électrode (ici, 1 cm), on remarque que les évolutions temporelles du courant et de la tension sont les mêmes quelque soit la technique d'injection considérée. La conductance apparente est définie par l'équation suivante :

$$G = \left\langle \frac{i}{u} \right\rangle \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Ce calcul de conductance ne prend pas en compte la chute de tension aux électrodes (150 V) (figure 3.2).

Ainsi, la puissance électrique absorbée est définie par :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u(t).i(t).dt \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Pour les deux techniques, la conductance apparente et la puissance électrique sont estimées, respectivement à environ 0,11 mS et 113 W. Ce résultat permet aussi de confirmer les conclusions faites lors de l'étude physique présentée dans le chapitre 3 pour les deux modes d'injection. Cette similarité des puissances absorbées confirme que le comportement physique de la décharge dans la vapeur d'eau est identique, quelque soit la technique d'injection considérée.

II.3 Coût énergétique de la production de H₂

L'évaluation de l'efficacité du dispositif pour une production d'hydrogène à partir d'eau par un plasma non thermique est à estimer, même si cela n'est pas le principal objectif des expériences. Ainsi, en connaissant l'efficacité du dispositif pour la production de H₂ à partir de l'eau, il sera alors possible de comparer les différents mélanges présentés par la suite. L'efficacité du dispositif utilisé est déterminée en calculant le coût énergétique massique de la production d'hydrogène à partir de l'eau pour notre réacteur Stataarc en le comparant à celui obtenu à partir de l'électrolyse (56 kWh/kg_{H2}) [1], que nous considérons comme une référence.

Le coût énergétique de production d'un kilogramme d'hydrogène dans les conditions standards, EC_{H2}, est donné par la relation suivante :

$$EC_{H_2} (kWh / kg_{H_2}) = \frac{E_t}{m_{H_2}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Avec E_t l'énergie électrique totale consommée (W.h), définie par :

$$E_t = P \times \Delta t \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Où Δt est le temps de la production du mélange gazeux (h) et P la puissance électrique absorbée (W). L'énergie E_t est calculée à partir des enregistrements de courant et de tension, qui permettent de calculer une puissance moyenne sur la durée de l'expérience considérée.

Technique d'injection	Electrolyse	Réacteur Stataarc	
		IPPS	IPE
Coût énergétique (kWh/kg _{H2})	56	3300	6500

Tableau 4.3 : Coût énergétique de production de l'hydrogène (kWh/kg_{H2}) à partir de l'eau.

En comparant les coûts énergétiques obtenus par la méthode d'évaporation (6500 kWh/kg_{H2}) et par la méthode d'injection par seringue (3300 kWh/kg_{H2}), on constate que

le premier est deux fois plus important bien que la puissance électrique consommée soit identique. Cette différence de coût peut s'expliquer par l'écart important entre les débits de gaz produit par les deux techniques d'injection. On notera également que malgré cette différence, les compositions molaires en H_2 sont relativement proches.

Dans ces conditions (avec l'eau ici), on peut donc déduire que l'utilisation du plasma pour la production d'hydrogène dans ces conditions expérimentales est peu efficace. Cependant, l'intérêt de cette étude n'en demeure pas moins important puisque l'interprétation des résultats doit être poursuivie. Cela nécessite des travaux complémentaires, ainsi qu'un travail de modélisation propre à ce type d'application, notamment en utilisant d'autres systèmes plasmas.

III. Méthode « IPE » appliquée à des mélanges méthanol – eau et éthanol – eau

III.1 Protocole expérimental

Les mélanges étudiés ont été préparés à partir des solutions : solutions d'éthanol – eau à 95% vol. , de méthanol – eau à 95% vol. Les liquides traités ont été mélangés avant de les introduire dans le réacteur plasma. La technique d'injection « IPE » a été présentée dans le chapitre précédent 2.

Les mélanges alcool-eau sont injectés dans le réacteur sous phase liquide. Lors de l'évaporation de ceux-ci, la teneur en alcool est modifiée. Pour connaître la composition en phase vapeur du mélange injecté, les diagrammes de phase ont été utilisés. Les diagrammes de phases méthanol-eau et éthanol-eau sont représentés, respectivement, sur les figures 4.4 a) et b). Ces diagrammes ont été obtenus à pression atmosphérique. On admet lors des expériences, que la température du liquide dans le réacteur est égale à la température de l'ébullition du mélange alcool-eau traité.

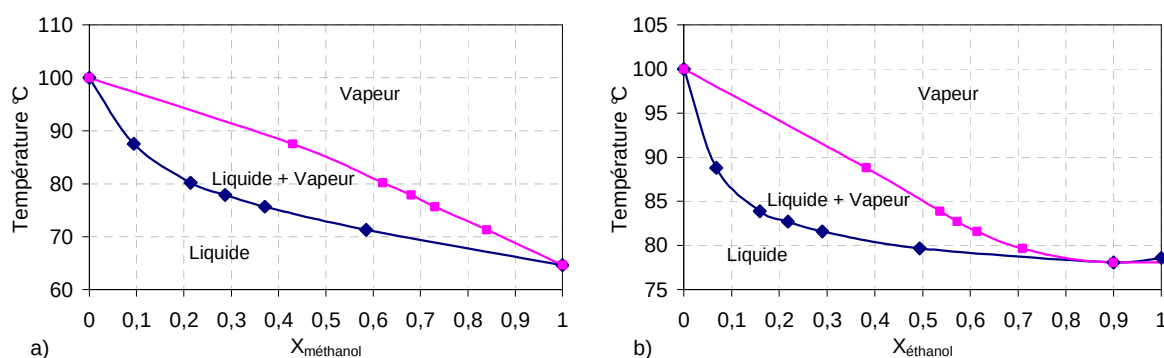


Figure 4.4 : Diagramme de phase liquide-vapeur
a) Eau-méthanol b) Eau-éthanol.

Les diagrammes de phases montrent que la composition du mélange vapeur alcool-eau est enrichie par le constituant le plus volatil, méthanol pour la figure 4.4 a) et éthanol pour la figure 4.4 b). À titre d'exemple, pour un mélange liquide contenant une fraction molaire liquide initiale de 0,07 en éthanol, le liquide bout à 88,8°C et la fraction molaire d'éthanol dans la phase vapeur formée est égale à 0,38.

Nous avons décidé de présenter les résultats obtenus en fonction de la quantité initiale d'alcool (en fraction molaire) présente dans le mélange liquide injecté, et non en phase gazeuse.

III.2 Résultats

Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la fraction molaire en alcool dans le mélange liquide injecté sur la composition du gaz produit, sur la puissance électrique ainsi que sur le coût énergétique de production d'hydrogène.

Les analyses en gaz dit « humides », les taux de conversions et les bilans matières ne sont pas donnés dans cette partie.

III.2.1 Etudes des mélanges eau – méthanol par « IPE »

Ce paragraphe est dédié aux résultats obtenus avec des différents mélanges méthanol – eau en utilisant l'injection par évaporation « IPE ».

III.2.1.1 Introduction

Le méthanol est un combustible liquide qui peut être stocké et transporté plus facilement que l'hydrogène. Le méthanol a été considéré en tant que carburant pour les véhicules à pile à combustible. Il a également été suggéré que l'hydrogène pourrait être produit par le vaporeformage du méthanol dans des stations de ravitaillement en carburant [2].

III.2.1.2 Analyse chimique

La fraction molaire initiale de méthanol dans le mélange liquide est comprise entre 0,09 et 0,58. Sur les figures 4.5. On représente la variation des pourcentages molaires des gaz secs produits (%mol) à la sortie du réacteur en fonction de la fraction molaire de méthanol injecté dans le mélange liquide. Les produits majoritaires obtenus sont H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Les hydrocarbures C_2 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) sont mesurés avec des pourcentages molaires inférieurs

à 0,05% quelque soit la composition initiale de méthanol dans le mélange étudié. Ces valeurs ont été déterminées avec une incertitude expérimentale moyenne de l'ordre de 10 %.

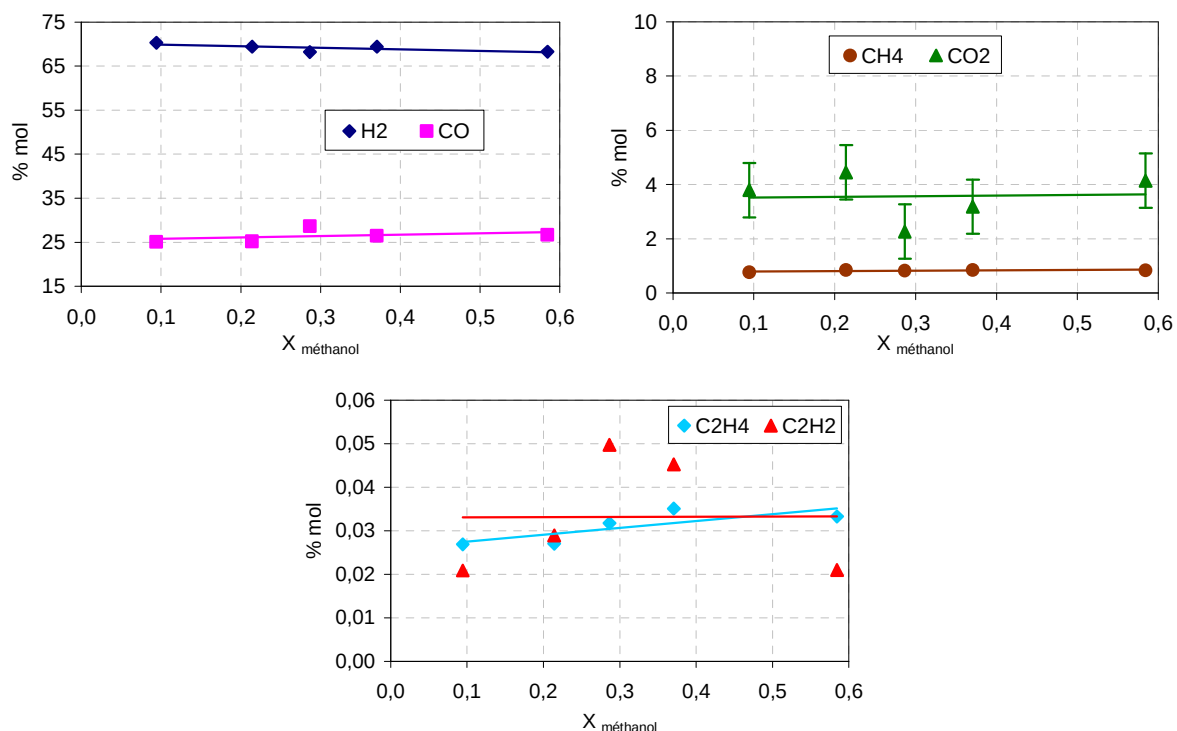


Figure 4.5 : Pourcentages molaires des espèces produites en fonction de la fraction molaire de méthanol injecté dans le liquide méthanol- eau.

Nous avons constaté qu'en changeant la fraction molaire du méthanol injecté dans le liquide, les pourcentages molaires des espèces produites (H_2 , CO , CO_2 et CH_4) restent du même ordre de grandeur pour toutes les fractions molaires de méthanol étudiées. Cependant, le débit du gaz produit augmente de 5,5 L/h pour une fraction molaire de méthanol de 0,09 jusqu'à 13,1 L/h pour une fraction molaire de 0,58. De faibles quantités de méthane ont été détectées avec des pourcentages molaires inférieurs à 1%.

Deux réactions chimiques globales s'effectuent dans le réacteur. La première est la réaction de craquage du méthanol (R 4.4) qui est fortement endothermique. La seconde est la réaction de gaz à l'eau (WGS) (R 4.5) qui est faiblement exothermique qui peut expliquer la présence de CO_2 dans la composition du gaz produit:



Une troisième écriture peut être envisagée dans le cas où on a une transformation totale de CO et CO_2 . La réaction de vaporeformage de méthanol (R 4.6), qui est la résultante de deux réactions (4 et 5) :



Globalement, et vu la quantité de CO_2 produite, on peut dire que la réaction de décomposition du méthanol (R 4.4) est plus favorisée que celle de vaporeformage du méthanol (R 4.6) pour toutes les compositions des mélanges méthanol-eau étudiées.

Un moyen de quantifier la qualité d'un gaz de synthèse est de calculer le rapport H_2/CO , ce rapport a pour objectif de fournir une indication sur la qualité du procédé. Dans le cas où l'application recherchée concerne les piles à combustible, l'augmentation de ce rapport traduit une amélioration évidente du procédé. Pour les applications moteur thermique, ce n'est pas en terme de pouvoir calorifique que cette amélioration peut être ainsi quantifiée, mais plutôt en terme de qualité de combustion. D'autre part, ce rapport permet une comparaison rapide avec d'autres procédés traditionnels.

Sur la figure 4.6, on présente le rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le mélange liquide injecté initialement.

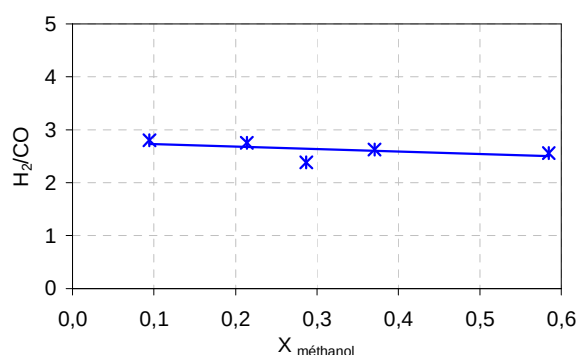


Figure 4.6 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

Comme la quantité de H_2 et celle de CO sont pratiquement constantes pour les différents mélanges injectés, le rapport H_2/CO ne change pas et est de l'ordre de 2,5. On peut en déduire que la composition du mélange injecté n'a que peu d'influence sur ce rapport.

III.2.1.3 Analyse physique

Un exemple des courbes du courant et de la tension délivrés par l'alimentation utilisée, dans le cas d'un mélange méthanol-eau ($X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,09$), est présenté sur la figure 4.7.

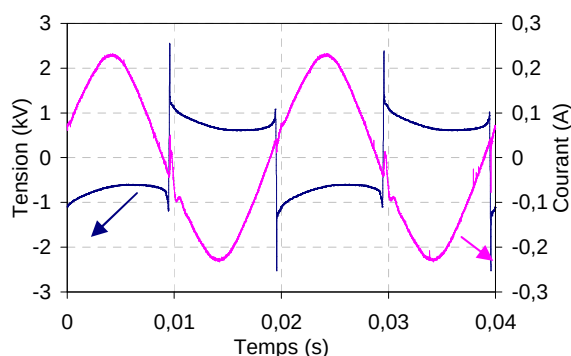


Figure 4.7 : Evolution temporelle de la tension et du courant ($X_{\text{méthanol liquide}} = 0,09$).

L'évolution du courant et de la tension en fonction du temps permet de calculer la puissance électrique moyenne pour chaque concentration du méthanol étudiée.

Sur les figures 4.8 a) et b), les variations de la conductance apparente (mS) et de la puissance électrique (W) sont représentées en fonction de la fraction molaire de méthanol initialement injecté.

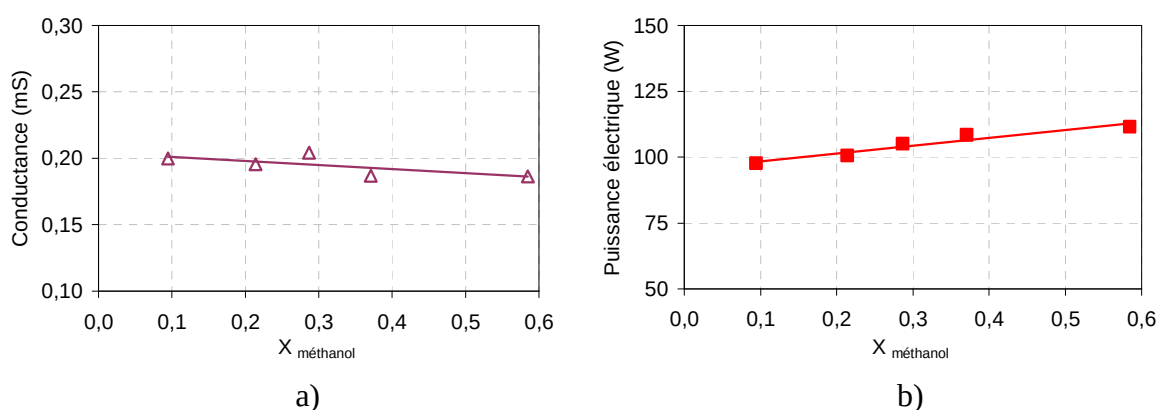


Figure 4.8 : Evolution de a) la conductance apparente (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

La puissance électrique moyenne est comprise entre 100 et 115 W pour les compositions initiales en méthanol étudiées. On observe que la puissance augmente légèrement en fonction de la concentration initiale en alcool. Comme l'alimentation du plasma s'effectue à courant efficace constant, cela signifie que la résistance de la colonne ionisée augmente légèrement en fonction de la proportion de méthanol présent dans le liquide initialement injecté. Ceci a alors pour conséquence de faire diminuer la conductance apparente (figure 4.8 a)). Cet aspect a été commenté précédemment, lors de l'étude physique (voir chapitre 3).

III.2.1.4 Coût énergétique

Le coût énergétique de production d'un kilogramme d'hydrogène est calculé d'après les résultats expérimentaux, à partir de l'équation (4.3). Les figures 4.9 a) et b) représentent les

évolutions du débit de gaz produit et du coût énergétique en fonction de la fraction molaire du méthanol injecté dans le réacteur plasma.

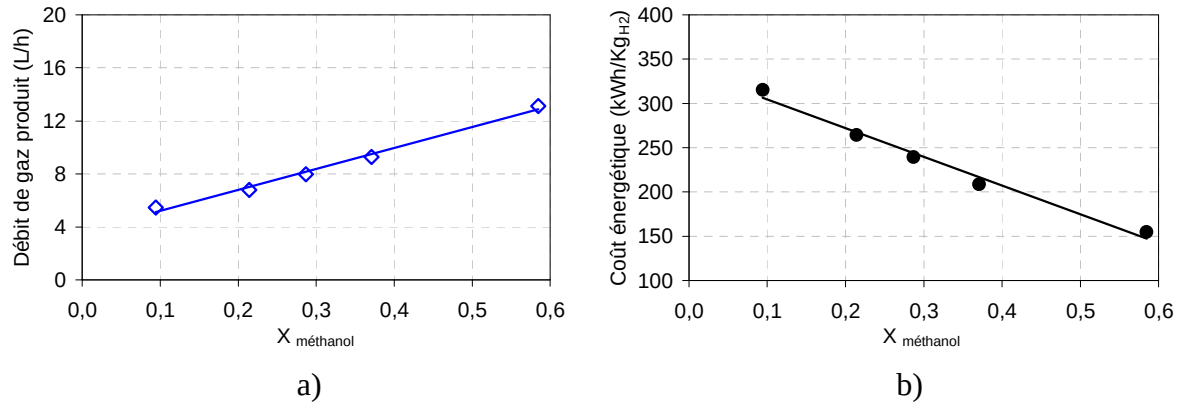


Figure 4.9 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h) ; b) coût énergétique (kWh/kg_{H2}) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

Le coût énergétique diminue en fonction de la concentration initiale de méthanol dans le mélange. Cette variation observée est due aux évolutions de la puissance électrique et du débit de gaz produit lors du traitement du mélange méthanol-eau. La puissance électrique reste approximativement, constante (~ 100 W), et le débit de gaz produit augmente (figure 4.9 a)) quand la teneur initiale en méthanol augmente. Il y a donc une diminution du coût énergétique de la production de H₂.

III.2.1.5 Bilan énergétique

Pour établir le bilan énergétique de notre procédé, l'énergie totale (E_t) consommée lors du traitement est comparée à la somme des énergies consommées par l'évaporation du mélange liquide injecté ($E_{\text{évap}}$) et par la transformation chimique correspondante au craquage du méthanol (E_r). La différence entre ces deux énergies correspond aux pertes globales (E_p)

$$E_p = E_t - (E_{\text{évap}} + E_r) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Avec : E_t est calculée à partir de l'équation (Eq. 4.6).

Vu la quantité de CO₂ produite on peut négliger l'énergie fournie par la réaction gaz à l'eau (WGS).

$$E_{\text{évap}} \text{ est calculée selon : } E_{\text{évap}} = E_{\text{évap}}(H_2O) + E_{\text{évap}}(CH_3OH) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

$$\text{Où : } E_{\text{évap}}(A) = \Delta H_{\text{vap}}(A) \times \frac{V_{\text{inj}}(\text{gaz})}{V_m} \times M_m(A) \times \% \text{gaz}(A) \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$\text{Ainsi : } V_{\text{inj}}(\text{gaz}) = V_{\text{inj}}(\text{liquide}) \times \left(\frac{\rho_m \times R \times T}{M_m(\text{mélange}) \times P} \right) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Avec :

$\Delta H_{vap}(A)$: Enthalpie de vaporisation de H_2O (2,26 kJ.g⁻¹) ou de CH_3OH (1,1 kJ.g⁻¹)

$M_m(A)$: Masse molaire 18 g.mol⁻¹ pour H_2O et 32 g.mol⁻¹ pour CH_3OH ,

%gaz(A) : Pourcentage molaire dans la phase vapeur de H_2O ou CH_3OH .

ρ_m : Masse volumique du mélange injecté (kg.L⁻¹)

R : Constante des gaz parfaits 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

$M_m(mélange)$: Masse molaire du mélange injecté (g.mol⁻¹)

P : Pression atmosphérique (1 atm = 1,01325. 10⁵ Pa)

T : Température d'ébullition de méthanol pour chaque mélange étudié

V_m : Volume molaire 24,8 L.mol⁻¹ à 298 K.

L'énergie nécessaire à la réaction de craquage $CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$ (R 4.4) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_{réaction} = \frac{(X_{H_2} \times V_g)}{(V_m \times C_s(H_2))} * \Delta H_{réaction} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

$C_s(H_2)$: Nombre de mole de H_2 produit selon la réaction R 4.4 (ici égal à 2)

V_g : Volume total de gaz sec produit (220 mL)

$\Delta_r H_T \sim 91 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette valeur a été calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298K} + (C_s \times \Delta C_p) \times \Delta T \quad (\text{Eq. 4.12})$$

$$\Delta_r H_{298K} = 90,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ΔT : Variation entre la température d'ébullition et la température ambiante (K).

C_p : Capacité calorifique des composés à pression constante donnée par les tableaux thermodynamique. On a pris pour hypothèse que les C_p sont des valeurs constantes dans l'intervalle des températures étudiées.

composé	C_s Coefficient stœchiométrique (R 4.4)	C_p Capacité calorifique (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) (T =298 K)
CH_3OH (g)	1	$\sim 100^*$
H_2 (g)	2	28,8
CO (g)	1	29,1

Tableau 4.4 : Coefficients stœchiométriques et capacité calorifique des composés de la réaction (R 4.4).

* : Valeurs calculées à partir les données de E. Stromsoe et al [3].

Les pertes ont été ainsi calculées en effectuant la différence entre l'énergie totale et les énergies consommées par la réaction chimique et par l'évaporation.

Le tableau 4.5, regroupe les résultats du bilan énergétique obtenu avec les différents mélanges méthanol-eau :

Température d'ébullition (°C)	X _{méthanol} dans le liquide injecté	Temps Δt (h)	E _t (Wh)	E _{évap} (Wh)	E _r (Wh)	E _p (Wh)
87,5	0,09	0,047	4,56	1,93	0,091	2,54
80,2	0,21	0,038	3,77	1,65	0,090	2,03
77,9	0,29	0,032	3,36	1,48	0,089	1,79
75,7	0,37	0,028	2,98	1,22	0,090	1,67
71,3	0,58	0,019	2,17	0,96	0,089	1,12

Tableau 4.5 : Bilan énergétique pour les différents mélanges méthanol-eau.

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la quantité de méthanol dans le mélange injecté, l'énergie consommée par la réaction de craquage, E_r, reste approximativement constante. Cela est lié à la quantité d'hydrogène produite qui, elle aussi, est quasiment constante. L'énergie nécessaire pour évaporer le mélange méthanol-eau diminue quand la quantité de méthanol dans le mélange traité augmente ; cela correspond à une diminution de la température d'ébullition du mélange.

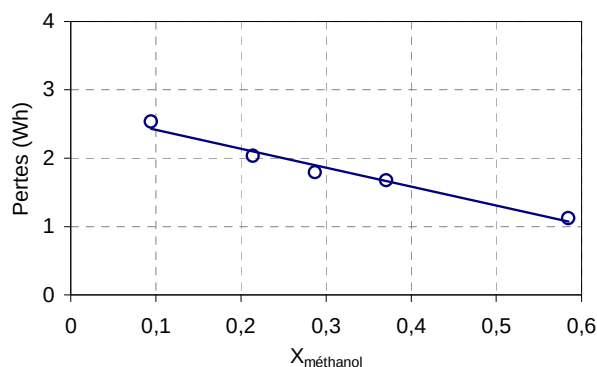


Figure 4.10 : Pertes énergétiques (Wh) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

Les pertes énergétiques sont représentées sur la figure 4.10. Elles diminuent lorsque la quantité initiale de méthanol augmente, et restent cependant importantes (77 % de pertes pour X_{CH₃OH} = 0,09 à 62 % pour X_{CH₃OH} = 0,58). Ceci peut être dû aux pertes par conduction thermique et par convection, conformément aux résultats de l'étude physique du réacteur Statac présentée au Chapitre 3.

III.2.1.6 Conclusions (Méthanol – eau)

Dans nos conditions expérimentales et avec l'injection par évaporation « IPE », le traitement des différents mélanges méthanol – eau permet la formation d'une quantité maximale ~ 68 % mol de H_2 et ~ 25 % mol de CO, avec une légère présence de CH_4 ou d'autres hydrocarbures.

Nous observons que le coût énergétique de production de $1kg_{H_2}$ obtenu par notre dispositif plasma est plus élevé que celui obtenu à partir de l'électrolyse. Toutefois, l'augmentation du méthanol dans le liquide injecté conduit à la diminution de ce coût pour atteindre une valeur d'environ 150 kWh/kg_{H_2} .

Dans le cas du vaporeformage du méthanol en utilisant une décharge couronne, Liu et al. [4] ont obtenu un coût énergétique équivalent à 28 kWh/kg_{H_2} .

III.2.2 Etudes des mélanges eau – éthanol par « IPE »

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats expérimentaux concernant le traitement de mélanges éthanol - eau. La fraction molaire initiale d'éthanol dans le liquide est comprise entre 0,07 et 0,49. Les mélanges étudiés ont été injectés par la méthode « IPE » détaillée dans la partie II de ce chapitre.

III.2.2.1 Introduction

Pour notre étude on a choisi l'éthanol : c'est un produit issu de la biomasse il peut être produit à partir de plantes amylacées (maïs, blé, tubercules...) ou sucrières (canne à sucre, betterave sucrière...), et d'esters d'huiles végétales obtenues de plantes oléagineuses (colza, tournesol, palmier à huile...). De plus, ses moyens de transport, stockage et de distribution sont relativement simples. L'éthanol constitue une alternative intéressante au pétrole dans le secteur des transports.

III.2.2.2 Analyse chimique

Les figures 4.11 montrent la composition en H_2 , CO, CO_2 , CH_4 et en hydrocarbures C_2 (C_2H_2 , C_2H_4) du mélange gazeux produit ainsi que le rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans les mélanges liquides étudiés. Ces mesures sont effectuées avec une incertitude expérimentale moyenne de l'ordre de 10 %.

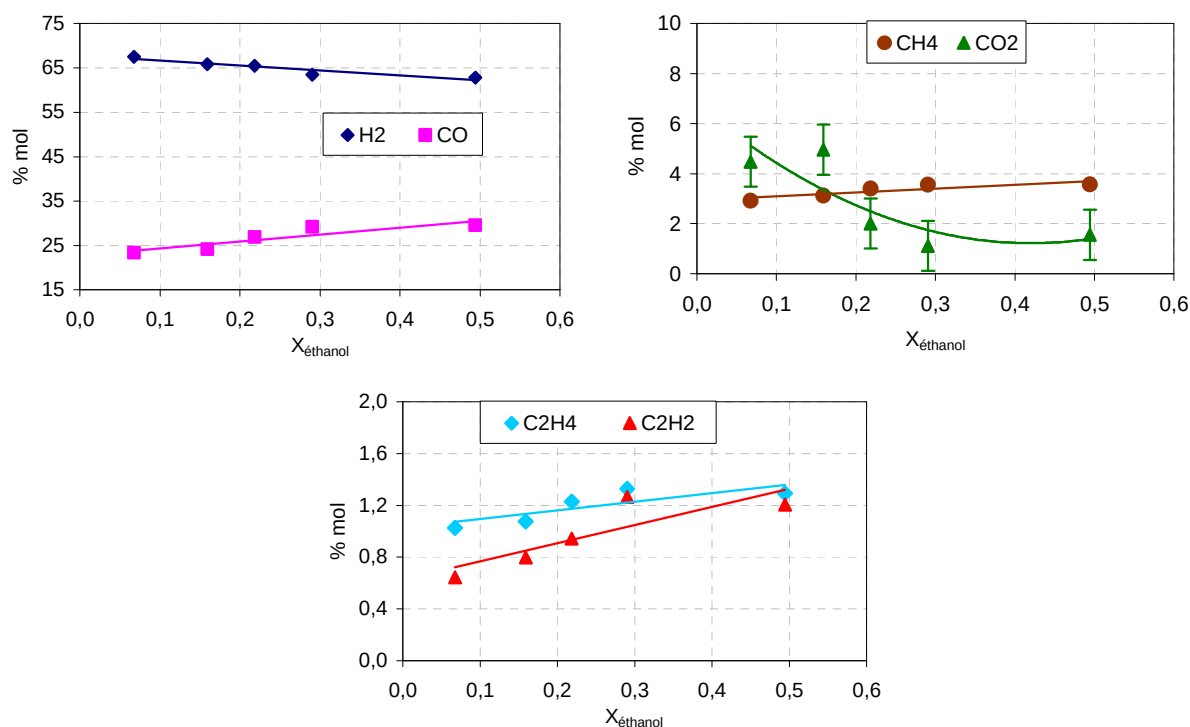


Figure 4.11 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.

On observe que la quantité initiale d'éthanol injecté dans le mélange joue un rôle important sur la concentration des espèces produites. En effet, lorsqu'on augmente la fraction molaire d'éthanol dans le mélange initial, les quantités de H_2 et de CO_2 diminuent tandis que la quantité produite de CO augmente. On peut signaler que les espèces CH_4 et les C_2 ont des concentrations élevées par rapport à celles obtenues dans le cas du traitement du méthanol. Il semble que la conversion de l'éthanol soit initiée par une décomposition en hydrocarbures légers. En effet, deux réactions très rapides peuvent avoir lieu. La première est la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde (R 4.7). Elle se produit pour que l'acétaldéhyde se transforme en méthane, CH_4 , selon la réaction (R 4.8). Ceci peut alors expliquer sa formation qui s'évalue alors vers la formation de gaz de synthèse via la réaction de vaporeformage (R 4.9). La seconde réaction est la déshydratation de l'éthanol en éthylène (R 4.10).

Déshydrogénation de l'éthanol :



Vaporeformage du CH_4



Déshydratation de l'éthanol:



Cependant, les principaux produits sont le H_2 , le CO_2 ainsi que le CO . Leurs formations peuvent être décrites à l'aide de ces deux réactions suivantes :



On suppose que la réaction de vaporeformage d'éthanol a lieu en premier ensuite une partie de CO réagit avec l'eau pour produire le CO_2 .



Les mêmes tendances ont été rapportées par H. Nishioka [5].

Sur la figure 4.12, on présente le rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le mélange initialement injecté.

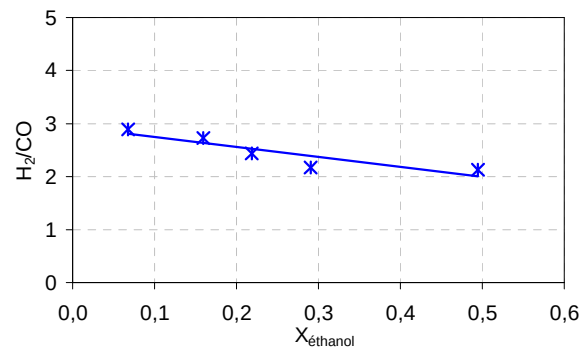


Figure 4.12 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.

L'effet le plus significatif de l'augmentation de la concentration en éthanol dans le mélange liquide est de conduire à une diminution du rapport molaire H_2/CO .

III.2.2.3 Analyse physique

La puissance électrique a été calculée de la même manière que dans le cas du traitement du méthanol et selon l'équation (Eq. 4.4). La figure 4.13 illustre les évolutions temporelles du courant et de la tension, dans le cas d'un mélange éthanol-eau ($X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,07$).

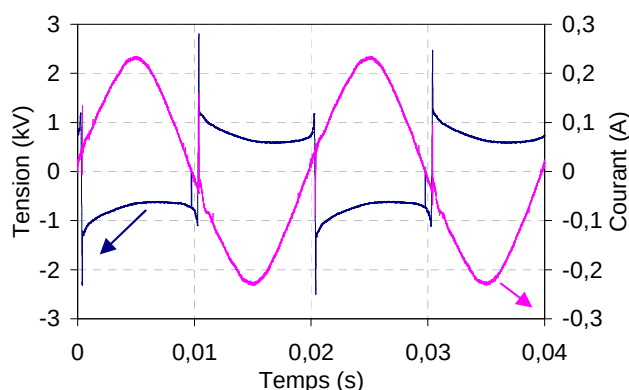


Figure 4.13 : Evolution temporelle du tension- courant ($X_{\text{éthanol}} = 0.07$).

Les figure 4.14 a) et b), représentent la variation de la conductance apparente (mS) et de la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de l'éthanol dans le mélange injecté.

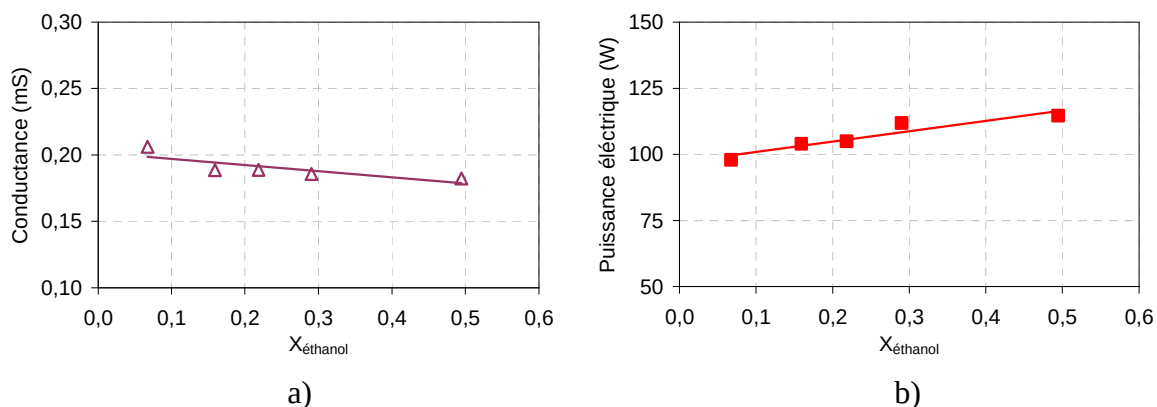


Figure 4.14 : Evolution a) la conductance apparente (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.

La conductance apparente de la colonne ionisée diminue légèrement tandis que la puissance augmente légèrement quand la concentration en éthanol dans le mélange injecté augmente. Le même comportement a été remarqué dans le cas des mélanges méthanol-eau. On admet alors, ici, les mêmes interprétations proposées précédemment dans le cas du méthanol.

III.2.2.4 Coût énergétique

Comme pour les expériences précédentes, nous avons évalué le coût énergétique de la production de 1 kg de H_2 produit, CE_{H_2} , en fonction de la composition initiale du mélange réactif injecté dans le réacteur. Les figures 4.15 a) et b), montrent les variations du débit de gaz produit et du coût énergétique en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le mélange liquide injecté dans le réacteur plasma.

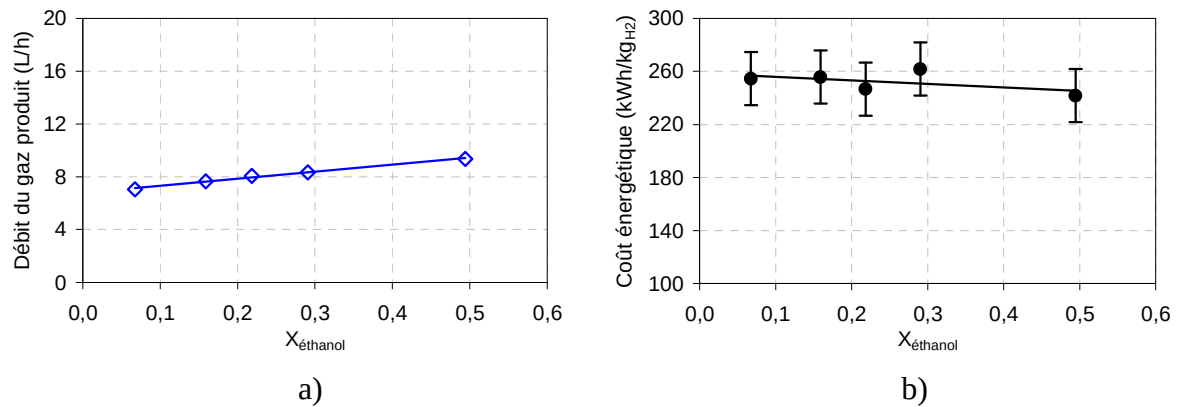


Figure 4.15 : Evolution a) le débit de gaz produit (L/h) ; b) le coût énergétique (kWh/kg_{H2}) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.

Le débit de gaz produit dépend de la quantité d'éthanol présente dans le mélange injecté. La puissance électrique et le débit de gaz produit augmentent légèrement dans les mêmes proportions lorsque la teneur initiale en éthanol augmente, la variation du coût énergétique, CE_{H_2} , reste alors pratiquement constante.

III.2.2.5 Bilan énergétique

On a adopté le même schéma utilisé que celui des mélanges méthanol-eau afin de constituer un bilan d'énergie de notre procédé avec les mélanges éthanol-eau traités.

$$E_p = E_t - (E_{\text{évap}} + E_r) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

E_t est calculée à partir de l'équation (Eq. 4.6) et $E_{\text{évap}}$ par l'équation (Eq. 4.8), (Eq. 4.9) et (Eq. 4.10) avec :

$\Delta H_{\text{vap}}(A)$: Enthalpie de vaporisation de H_2O (2,26 kJ.g⁻¹) ou de C_2H_5OH (0,86 kJ.g⁻¹)

$M_m(A)$: Masse molaire 18 g.mol⁻¹ pour H_2O et 46 g.mol⁻¹ pour C_2H_5OH ,

%gaz(A) : Pourcentage molaire dans la phase vapeur de H_2O ou C_2H_5OH .

ρ_m : Masse volumique du mélange traité (kg.L⁻¹)

$M_m(\text{mélange})$: Masse molaire du mélange traité (g.mol⁻¹)

T : Température d'ébullition de méthanol pour chaque mélange étudié

V_m : Volume molaire 24,8 L.mol⁻¹ à 298 K.

L'énergie nécessaire à la réaction de vaporeformage du C_2H_5OH (R 4.11) est calculée en utilisant l'équation (Eq. 4.11) et (Eq. 4.12), avec :

$C_s(H_2)$: Nombre de mole de H_2 produit selon la réaction R 4.11 (ici égal à 4)

V_g : Volume total de gaz sec produit (220 mL)

$\Delta_r H = 258 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette valeur a été calculée selon l'équation (Eq. 4.11).

$$\Delta_r H_{298K} = 256,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ΔT : Variation entre la température d'ébullition d'éthanol et la température ambiante (K).

composé	C _s Coefficient stœchiométrique (R 4.11)	C _p Capacité calorifique (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) (T =298 K)
C ₂ H ₅ OH (g)	1	~80 *
H ₂ O (g)	1	33,6
H ₂ (g)	4	28,8
CO (g)	2	29,1

Tableau 4.6 : Coefficients stœchiométriques et capacité calorifique des composés de la réaction (R 4.11).

* : Valeurs calculées à partir les données de E. Stromsoe et al [3].

Les pertes énergétiques ont été calculées en faisant la différence entre l'énergie totale mesurée et les énergies consommées par la transformation chimique et par l'évaporation.

Les résultats concernant les bilans énergétiques des différents mélanges éthanol-eau traités sont regroupés dans le tableau 4.7:

Température d'ébullition (°C)	X éthanol dans le liquide injecté	Temps Δt (h)	E _t (Wh)	E _{évap} (Wh)	E _r (Wh)	E _p (Wh)
88,8	0,07	0,036	3,54	1,98	0,124	1,43
83,9	0,16	0,033	3,46	1,58	0,121	1,76
82,7	0,22	0,032	3,32	1,44	0,121	1,76
81,6	0,29	0,031	3,42	1,26	0,117	2,04
79,7	0,49	0,027	3,12	1,01	0,116	1,99

Tableau 4.7 : Bilan énergétique pour les différents mélanges éthanol-eau.

Nous constatons qu'une augmentation de la teneur initiale en éthanol dans le mélange injecté conduit à la diminution de l'énergie nécessaire à la réaction de vaporeformage et à celle de l'évaporation du mélange liquide. Cette dernière est due à l'abaissement de la température d'ébullition du mélange quand X_{C₂H₅OH} augmente.

Les pertes énergétiques (E_p) calculées à partir de E_t, E_{évap} et E_r, sont représentées sur la figure 4.16, elles restent sensiblement constantes en fonction de la fraction molaire d'éthanol présente dans le liquide injecté. De plus, elles sont importantes par rapport aux énergies consommées par la réaction de vaporeformage de l'éthanol et celle de l'évaporation. Ces pertes peuvent être expliquées par le fait que le réacteur utilisé n'est pas isolé thermiquement.

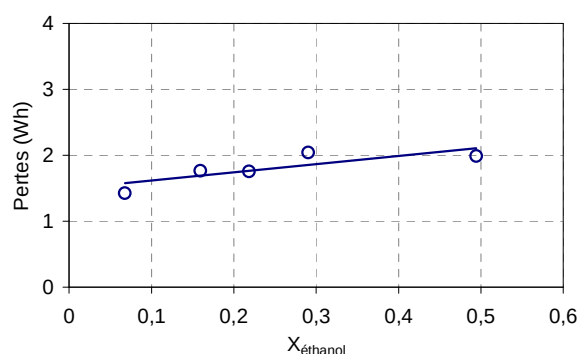


Figure 4.16 : Pertes énergétiques (Wh) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.

III.2.2.6 Conclusions

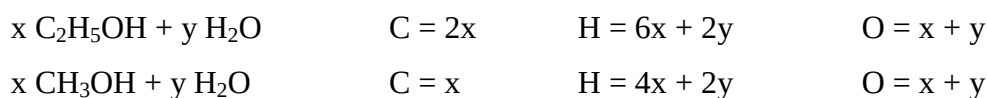
Nous avons constaté que le traitement des différents mélanges éthanol – eau par plasma en utilisant l'injection par évaporation « IPE » produit des quantités de H_2 et de CO comparables à celles obtenues dans le cas des mélanges méthanol – eau avec la formation de CH_4 et les C_2 avec une concentration non négligeable.

Le coût d'énergétique pour produire 1 kg de H_2 est très élevé et reste pratiquement constant en comparaison à celui obtenu par électrolyse (la référence pour notre étude). En utilisant un plasmatron pour le vaporeformage de l'éthanol, Bromberg et *al.* [6], le coût énergétique obtenu est d'environ 127 kWh/kg H_2

III.3 Comparaison entre l'éthanol et le méthanol

Afin de simplifier la comparaison entre les deux alcools utilisés avec la méthode d'évaporation « IPE », les rapports (H/C et H/O) ont été calculés à partir de la composition initiale des mélanges liquides (alcool + eau).

Pour un mélange gazeux donné, si on a x moles d'alcool et y moles d'eau, le nombre d'atomes H, O et C initiaux sont calculés selon les relations suivantes :



III.3.1 Comparaison d'un point de vue chimique

Les résultats des espèces produites en fonction des rapports H/C et H/O sont représentés sur les figures 4.17.

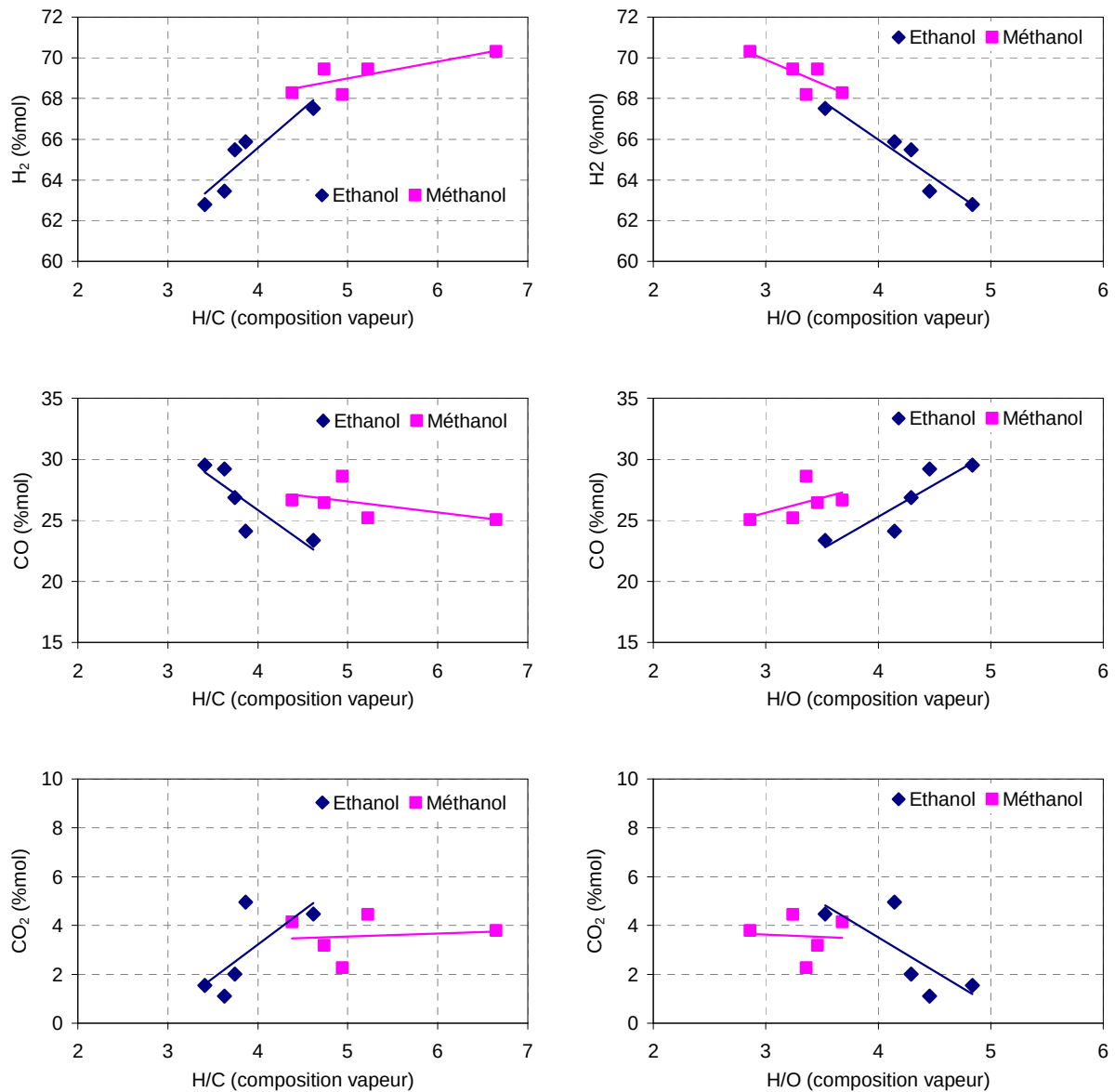


Figure 4.17 : Pourcentages molaires des espèces en sortie du Statarc en fonction des rapports H/C et H/O (débit d'injection : 75,3 mL/h)

On note que les variations de H/C et de H/O ont un effet opposé sur la variation des pourcentages des espèces produites, le rapport H/C augmente et le rapport H/O diminue lorsque la teneur en alcool dans le mélange liquide augmente. Ainsi, les évolutions des espèces produites se rejoignent dans le même domaine des rapports H/C et H/O, néanmoins les fractions molaires des alcools injectés dans le liquide ne sont pas les mêmes.

III.3.2 Comparaison d'un point de vue physique

Sur les figures 4.18, on représente les évolutions de la puissance électrique (W), le débit de gaz produit (L/h) ainsi que le coût énergétique de production de 1kg de H₂ (kWh/kg_{H2}) en fonction des rapports H/C et H/O.

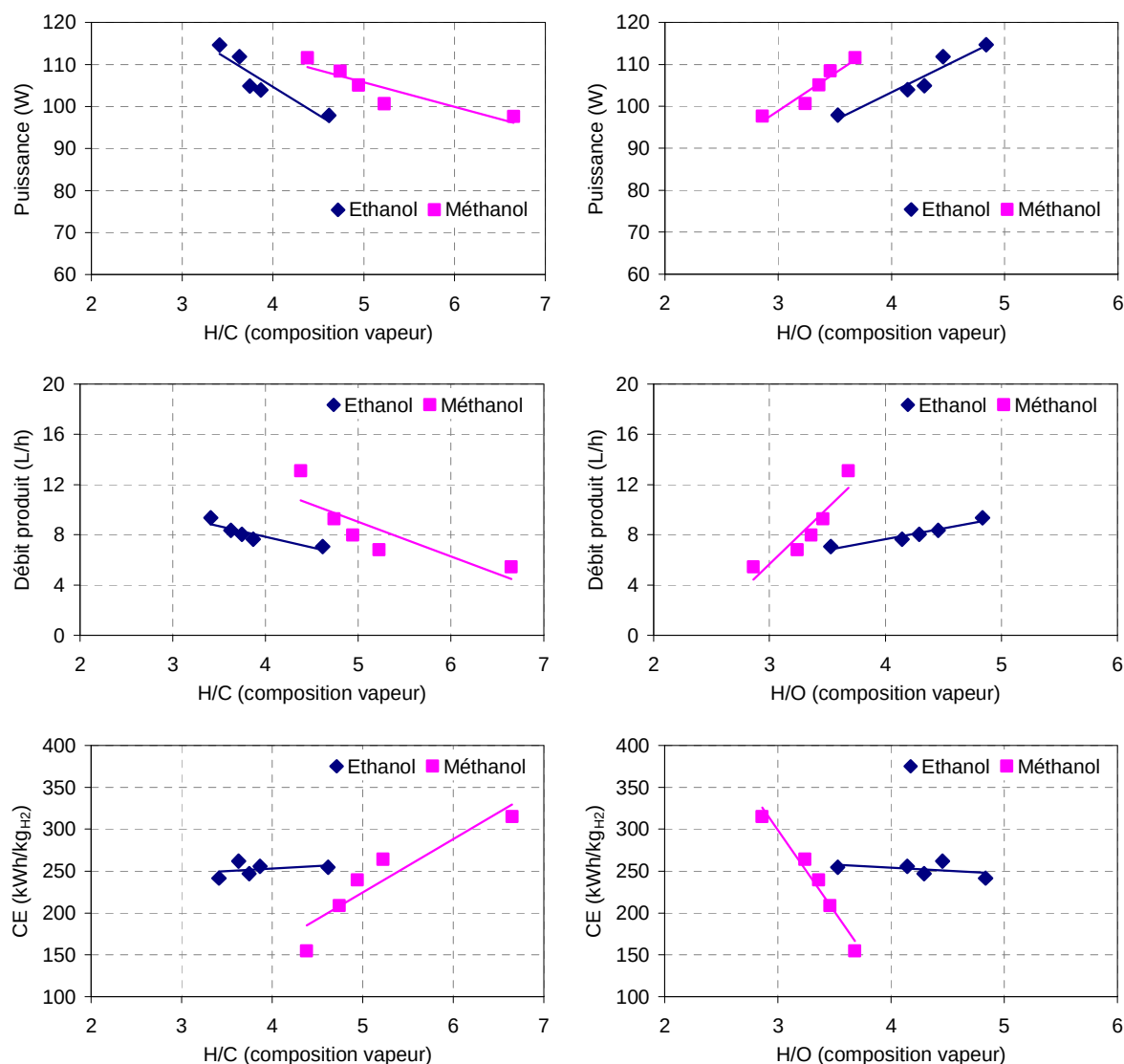


Figure 4.18 : Puissance électrique (W), débit de gaz produit (L/h) et coût énergétique (kWh/kg_{H₂}) en fonction des rapports H/C et H/O (débit d'injection : 75,3 mL/h)

Plus le rapport H/C augmente plus le coût énergétique de la production d'hydrogène augmente aussi. On doit noter que les coûts augmentent avec des teneurs en eau plus élevées dans le mélange initial.

IV. Méthode « IPPS » appliquée à des mélanges méthanol - eau, éthanol - eau et phénol - eau

IV.1 Protocole expérimental

On présente de nouveau, pour rappel, la technique « IPPS » utilisée lors des différentes expériences. Les mélanges alcool-eau sont injectés à travers l'électrode supérieure à l'aide d'un pousse seringue permettant d'envoyer automatiquement et en continu un débit

volumique donné de mélange liquide. Le mélange liquide est chauffé progressivement lors de son passage dans l'électrode. On considère, pour les débits qui sont étudiés, que le mélange est complètement vaporisé en sortie de l'électrode. Dans le cas d'une vaporisation totale, la fraction molaire d'alcool en phase vapeur est supposée être égale à la fraction molaire d'alcool en phase liquide. Les produits gazeux ont été analysés et quantifiés en utilisant la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les puissances électriques sont calculées pour chaque expérience à l'aide de la mesure du courant et de la tension selon la méthode décrite dans le chapitre 2.

Les résultats expérimentaux, présentés dans cette section, permettent d'illustrer, d'une part, l'influence du débit d'injection pour une fraction molaire d'alcool fixe injectée dans le mélange liquide, et d'autre part, l'influence de la quantité d'alcool à débit constant sur les compositions des espèces produites en gaz sec principalement (H_2 , CO , CO_2 et CH_4), ainsi que sur la puissance électrique consommée par le réacteur.

IV.2 Résultats

IV.2.1 Effet du débit d'injection du mélange alcool – eau

Dans les expériences qui suivent, la quantité d'alcool dans le mélange initialement injecté est fixée et seul le débit varie. Les liquides traités sont des mélanges méthanol – eau, éthanol – eau et phénol – eau.

Dans cette section, en sortie du réacteur plasma, et après condensation, les gaz secs sont analysés en ligne, sans mesure de débit, par chromatographie en phase gazeuse, raison pour laquelle les bilans énergétiques et les débits de gaz produits ne sont pas présentés.

IV.2.1.1 Etudes des mélanges eau – méthanol par « IPPS »

Analyse chimique

Les figures 4.19 illustrent l'évolution de la composition du mélange gazeux produit en sortie du réacteur, après condensation, en fonction du débit d'injection des mélanges liquides pour deux fractions molaires de méthanol dans le liquide injecté (0,09 et 0,21). Les produits majoritaires sont H_2 , CO , CO_2 et CH_4 ainsi que les hydrocarbures C_2 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6).

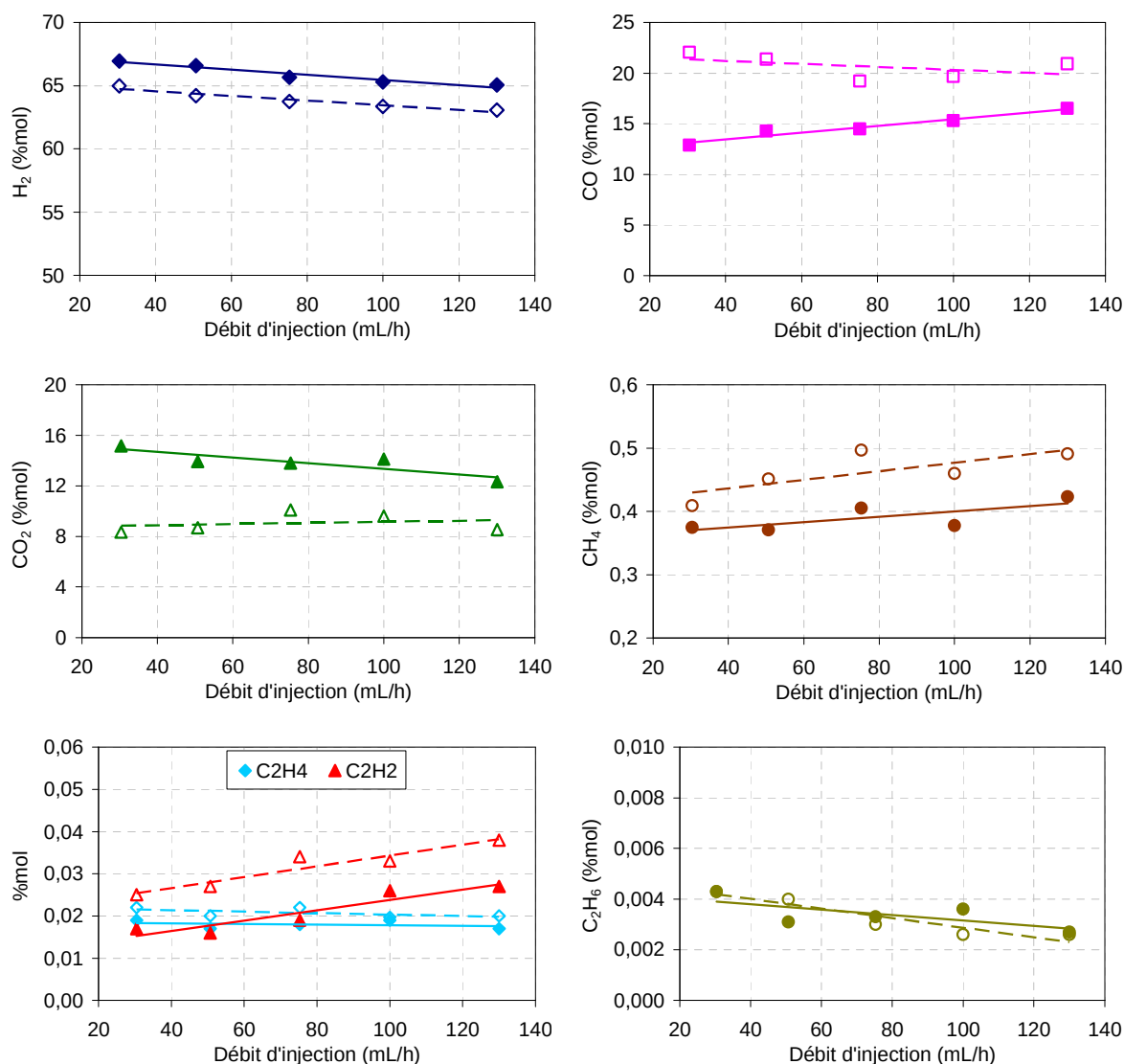


Figure 4.19 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection. ($X_{CH_3OH} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{CH_3OH} = 0,21$ symboles vides).

Les pourcentages molaires des espèces produites dépendent du débit total du mélange injecté. L'évolution de la composition produite de H₂ en fonction de débit est identique pour les deux fractions molaires de méthanol dans le mélange. De plus, la quantité produite de H₂ est supérieure pour la fraction molaire initiale la plus faible (0,09) quelque soit le débit d'injection. Elle diminue également légèrement quand le débit augmente. Cette variation observée sur la quantité de H₂ produit peut s'expliquer par une diminution du temps de séjour des réactifs dans la zone active du plasma. Cela conduit alors à un avancement plus faible des réactions. Les quantités produites de CO et de CO₂ dépendent également de la fraction molaire du méthanol dans le mélange injecté et du débit d'injection. Avec un mélange pauvre en méthanol, la quantité de CO est du même ordre de grandeur que celle de CO₂. La quantité

de CH_4 et celles des C_2 augmentent légèrement lorsque le débit et la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté augmentent.

La variation du rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection est présentée sur la figure 4.20. L'intérêt et l'utilité de ce paramètre ont déjà été commentés précédemment dans la première partie concernant la méthode d'évaporation.

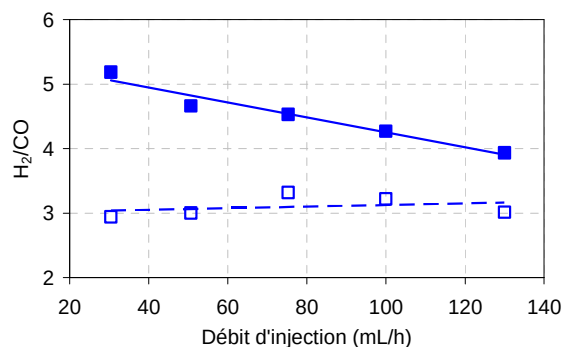


Figure 4.20 : Rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection ($X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,21$ symboles vides).

Une augmentation du débit de 30 à 130 mL/h conduit à une diminution du rapport H_2/CO d'environ 5,2 à 4 pour une fraction molaire de CH_3OH égale à 0,09. Avec une fraction molaire en méthanol plus importante, et comme les quantités de H_2 et CO produits ont la même évolution et dans les mêmes proportions, il en résulte que le rapport H_2/CO reste approximativement constant.

Analyse physique

Afin d'interpréter l'effet du débit d'injection sur les paramètres électriques pendant une durée donnée, la conductance moyenne apparente (G) et la puissance électrique absorbée ont été calculées (équations Eq. 4.3 et Eq.4.4). Leurs évolutions en fonction du débit d'injection sont représentées sur les figures 4.21 a) et b).

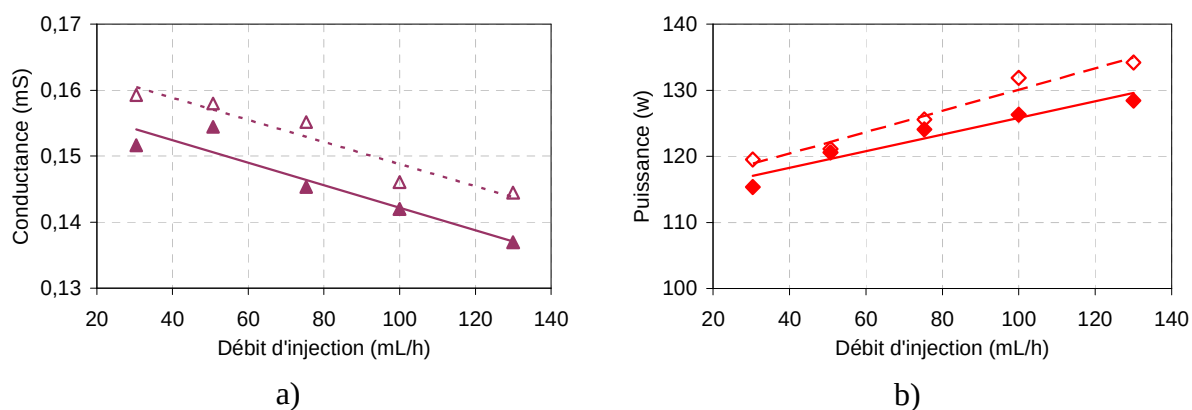


Figure 4.21 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit d'injection. ($X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,21$ symboles vides).

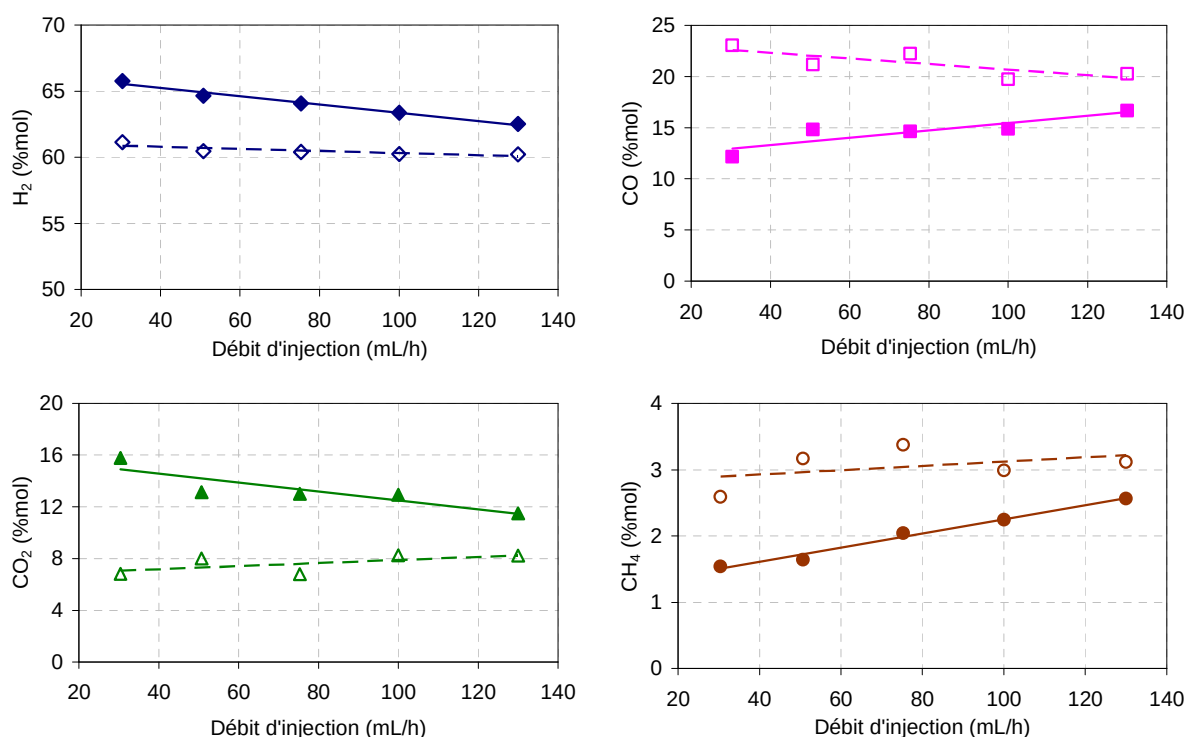
À fraction molaire initiale de méthanol constante et lorsque le débit augmente, la colonne ionisée se déforme en s'allongeant à cause de l'augmentation du flux gazeux ; cela entraîne alors une augmentation de la résistance de la colonne ionisée, et donc une diminution de la conductance moyenne (figure 4.21 a)) ce qui entraîne une augmentation de la puissance électrique.

IV.2.1.2 Etude des mélanges eau – éthanol par « IPPS »

Dans ce paragraphe, les résultats expérimentaux concernant le traitement de deux mélanges liquides sont présentés. Ces deux mélanges correspondent à deux fractions molaires d'éthanol (0,07 et 0,16) pour cinq débits d'injection.

Analyse chimique

Les figures 4.22 montrent un exemple des résultats illustrant l'évolution de la composition en H_2 , CO , CO_2 et du CH_4 en fonction du débit d'injection pour les deux fractions molaires d'éthanol étudiées. Les pourcentages molaires en C_2 ont été mesurés, mais, restent inférieurs à 0,1%.



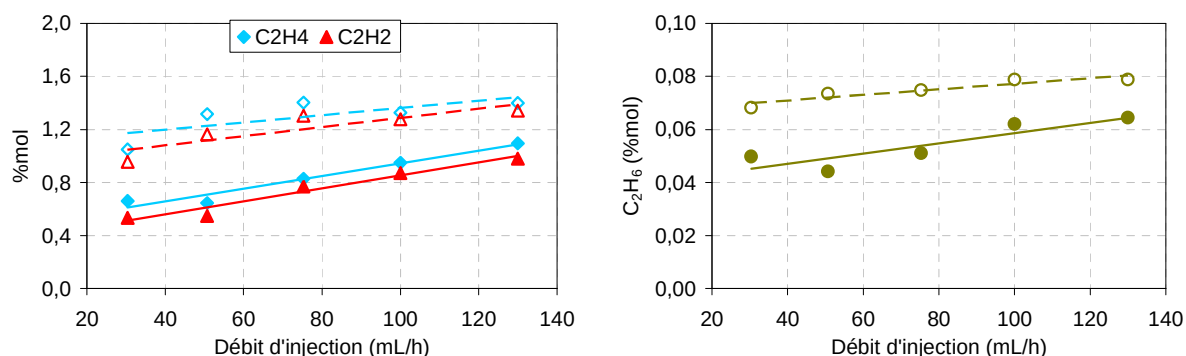


Figure 4.22 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection ($X_{C_2H_5OH} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{C_2H_5OH} = 0,16$ symboles vides).

Comme le montre les figure 4.22, la composition du mélange gazeux produit dépend de la teneur initiale en éthanol et du débit d'injection du mélange liquide. Pour une teneur d'éthanol donnée ($X = 0,09$), une augmentation du débit a pour conséquence une légère variation de la quantité de H₂ produit (66 % pour 30 mL/h à 62 % pour 130 mL/h). Ainsi, cette dernière varie en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté. L'évolution de CO₂ à la même allure que celle de H₂ pour $X_{C_2H_5OH} = 0,09$. Par contre, la quantité de CO produit évolue à l'opposé de celle de CO₂ pour les deux fractions molaires d'éthanol étudié.

Le rapport H₂/CO en fonction du débit d'injection est représenté sur la figure 4.23.

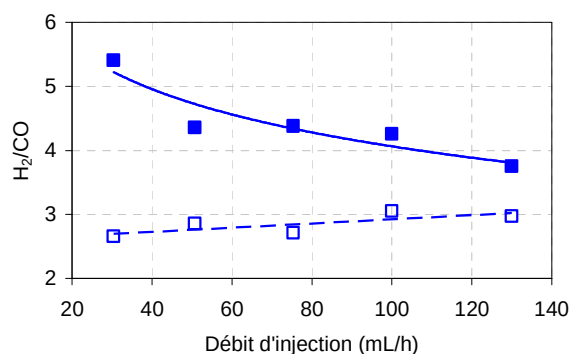


Figure 4.23 : Rapport H₂/CO en fonction du débit d'injection $X_{C_2H_5OH} = (0,09$ symboles pleins) et $X_{C_2H_5OH} = (0,16$ symboles vides).

Pour un mélange en faible teneur initiale en éthanol et avec une augmentation du débit d'injection, le rapport H₂/CO diminue. Cependant, on remarque que le rapport H₂/CO reste sensiblement constant pour une fraction molaire d'éthanol égale à 0,16.

Analyse physique

La conductance apparente du milieu et la puissance électrique absorbée ont été déterminées en utilisant respectivement les équations (Eq. 4.3) et (Eq. 4.4). Leurs évolutions en fonction du débit d'injection sont représentées sur les figures 4.24. a) et b).

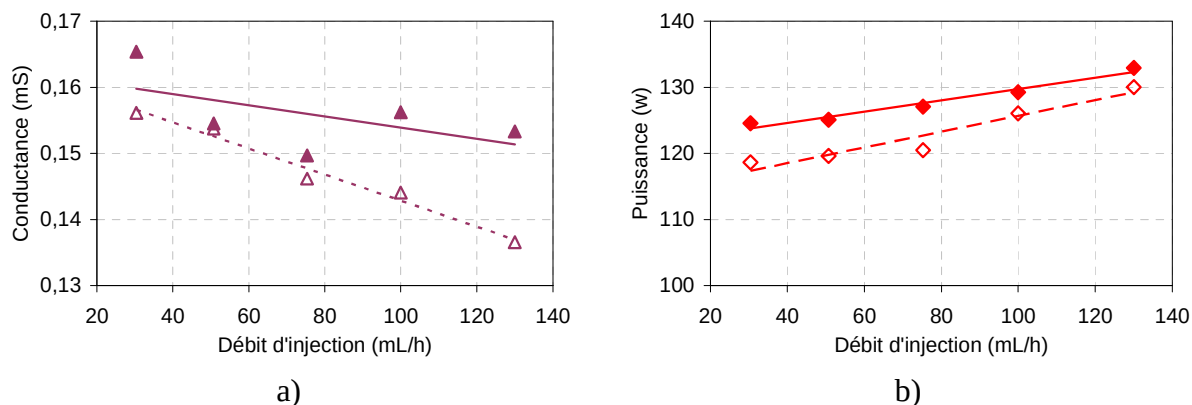


Figure 4.24 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit d'injection. ($X_{C_2H_5OH} = 0,09$ symboles pleins) et $X_{C_2H_5OH} = (0,16$ symboles vides).

À fraction molaire initiale de C_2H_5OH constante, quand on augmente le débit, la longueur du plasma augmente donc sa résistance augmente ce implique que la conductance apparente diminue (figure 4.24 a)) en conséquence, la puissance électrique absorbée augmente. Les remarques effectuées précédemment pour le cas du méthanol peuvent donc être de nouveau prises en compte.

IV.2.1.3 Étude des mélanges eau – phénol par « IPPS »

Introduction

Nous représentons dans ce paragraphe les résultats obtenus avec les mélanges phénol – eau ; le choix de phénol réside dans le fait que cette molécule peut être considérée comme étant représentative de structures moléculaires issues de la biomasse [7].

En raison de la faible solubilité du phénol dans l'eau, une seule fraction molaire de phénol dans le liquide injecté a été étudiée (0,018) correspondant à la solubilité maximale dans l'eau.

Analyse chimique

Les figures 4.25, illustrent l'évolution des pourcentages molaires des principales espèces produites H_2 , CO , CO_2 et CH_4 en sortie de réacteur. Le rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection y est aussi représenté.

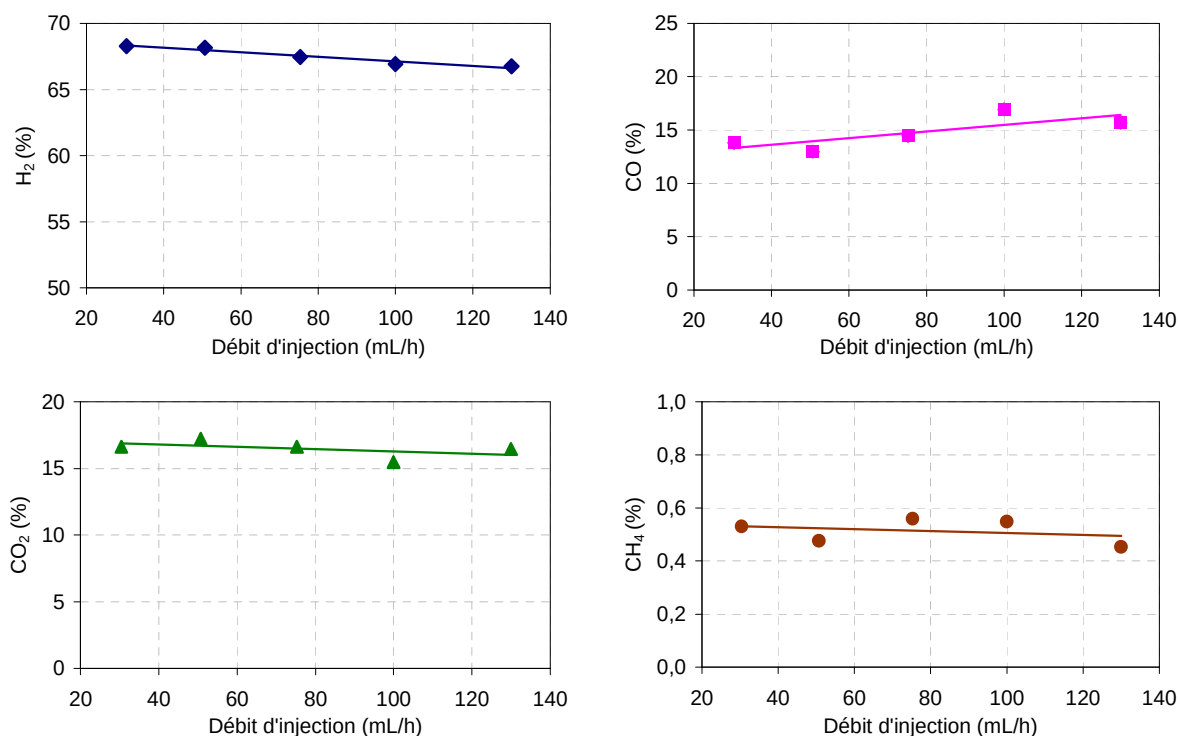


Figure 4.25 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection, $X_{C_6H_5OH} = 0,018$.

On constate que l'évolution des concentrations (H₂, CO₂ et CH₄) est peu sensible aux variations du débit d'injection. Ceci peut probablement s'expliquer par la faible teneur en phénol injecté. Cependant, lorsque le débit augmente, on observe une légère augmentation du pourcentage molaire de CO.

Sur la figure 4.26, le rapport H₂/CO en fonction du débit d'injection est présenté.

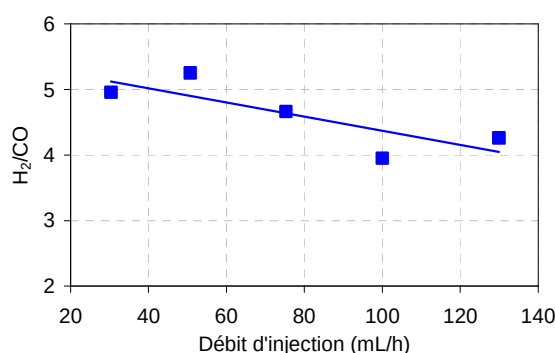


Figure 4.26 : Rapport H₂/CO en fonction du débit d'injection, $X_{C_6H_5OH} = 0,018$.

L'effet le plus significatif de l'augmentation du débit d'injection est de diminuer le rapport molaire H₂/CO. En effet, la quantité de H₂ reste pratiquement constante et celle de CO augmente quand le débit augmente (figure 4.25).

Analyse physique

Les figures 4.27 a) et b), illustrent l'évolution de la conductance apparente et de la puissance électrique en fonction du débit du liquide injecté.

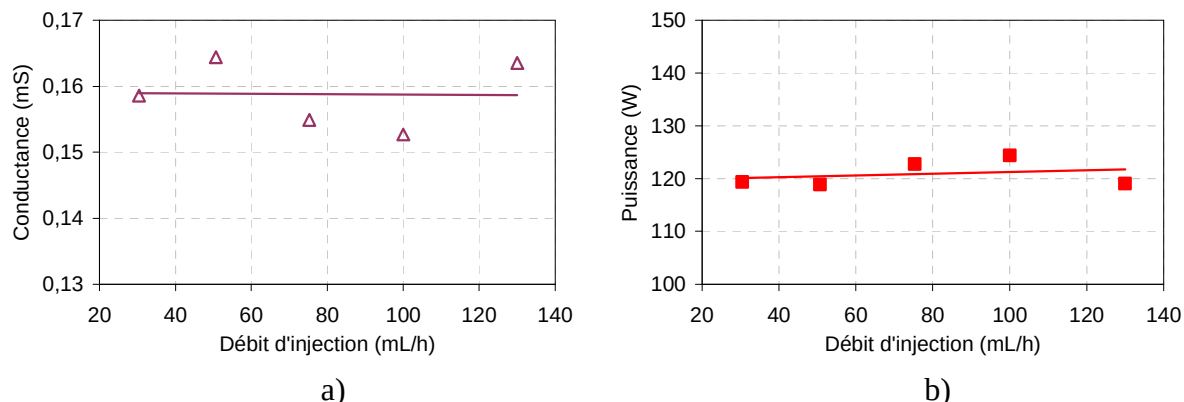


Figure 4.27 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit $X_{C_6H_5OH} = 0,018$.

L'augmentation du débit n'a pas d'influence sur la conductance apparente et la puissance électrique absorbée. Ce résultat peut être interprété par la faible quantité de phénol dans le mélange injecté. De plus, la puissance électrique consommée est du même ordre que celle obtenue dans le cas du traitement de l'eau (115 W).

IV.2.2 Effet de la composition initiale d'alcool dans le liquide injecté

Dans cette partie, nous présentons l'influence de la quantité d'alcool injecté dans le mélange liquide en maintenant le débit d'injection constant (75,3 mL/h) par la méthode injection par pousse seringue « IPPS ».

IV.2.2.1 Etude des mélanges eau – méthanol par « IPPS »

Le débit du liquide injecté est maintenu constant à 75,3 mL.h⁻¹. L'étude a été menée pour trois fractions molaires initiales de méthanol (0,09 ; 0,21 ; 0,29 et 0,58)

Analyse chimique « Gaz secs »

Les figures 4.28 représentent l'évolution de la composition du gaz produit en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide. Les espèces majoritairement produites sont H₂, CO, CO₂ et CH₄.

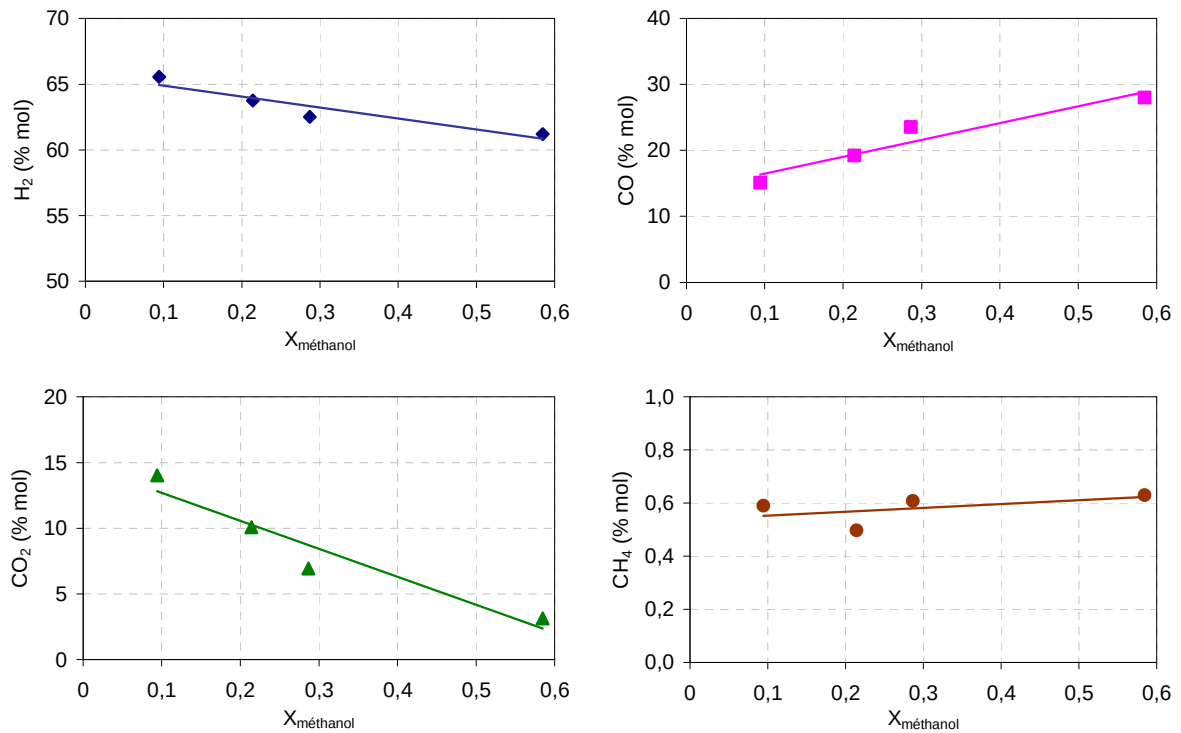


Figure 4.28 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

On remarque sur les figures 4.28 que la fraction molaire de méthanol dans le mélange injecté influe sur les pourcentages molaires des espèces produites. On observe qu'en augmentant la fraction molaire de méthanol, les quantités de CO_2 et H_2 produits diminuent, tandis que celle de CO augmente. La quantité de CH_4 est indépendante de la fraction molaire de méthanol et elle reste faible ($\sim 0,6 \text{ \% mol}$).

Sur la figure 4.29, on présente le rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

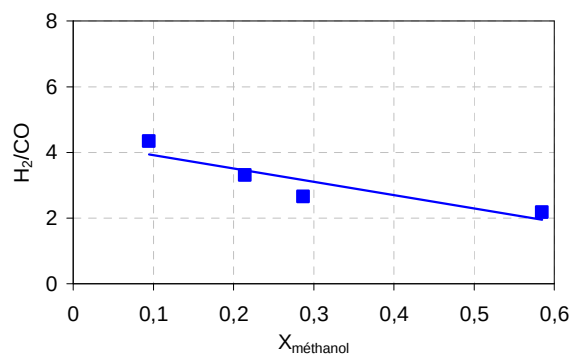


Figure 4.29 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Le rapport H_2/CO décroît légèrement à cause de la diminution de H_2 et de l'augmentation de CO .

Analyse chimique « Gaz humides »

À la sortie du réacteur plasma et, avant condensation, le gaz dit « humide » est récupéré afin d'effectuer des analyses en utilisant le spectromètre IR. Cette analyse permet d'observer et de mesurer les concentrations des espèces produites dans le volume de gaz produit avant condensation, ainsi d'évaluer les taux de conversions de CH_3OH et H_2O .

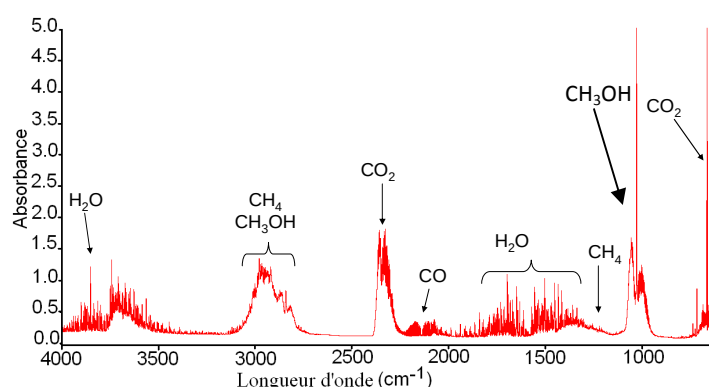


Figure 4.30 : Spectre IRTF pour un mélange H_2O - CH_3OH traité par plasma (Débit d'injection : 75,3 mL/h).

La figure 4.30 présente les différents composés du mélange gazeux identifiés à la sortie de réacteur, avant la condensation. Les espèces identifiées sont : CO , CO_2 , hydrocarbures C_2 légers (C_2H_2 , C_2H_4), CH_3OH et H_2O non transformés. L'hydrogène qui ne peut pas être identifié par IRTF (moment dipolaire nul) a été analysé quantitativement et qualitativement par chromatographie en phase gazeuse.

Les figures 4.31 représentent les pourcentages molaires des espèces produites en gaz humides en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.

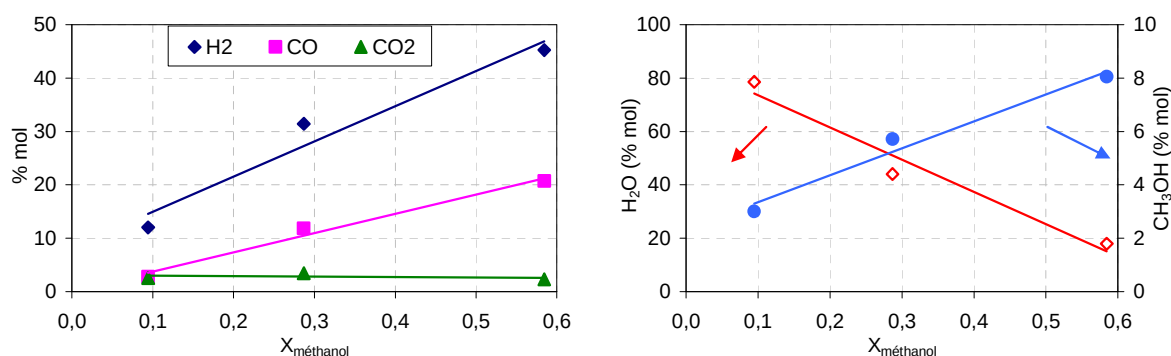


Figure 4.31 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3 \text{ mL/h}$).

La figure 4.31, permet de montrer que la concentration de H₂ et CO augmente quand la quantité du méthanol dans le mélange augmente comme obtenus en gaz secs. La quantité de CO₂ reste pratiquement constante et faible.

Taux de conversion

Les calculs des taux de conversion de méthanol sont obtenus à partir sa concentration en gaz humide quantifiée par IRTF. Ceux de l'eau sont estimés en effectuant la différence entre le 100% mol et les pourcentages molaires des autres espèces produites. Le taux de conversion des réactifs est donné par la relation suivante :

$$\tau_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,f}}{n_{i,0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.12})$$

Où, τ_i est le taux de conversion de l'espèce i , $n_{i,0}$ et $n_{i,f}$ sont , respectivement, le nombre de moles de l'espèce i à l'état initial et à l'état final.

La figure 4.32, présente l'évolution des taux de conversion du méthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire de CH₃OH initialement injecté.

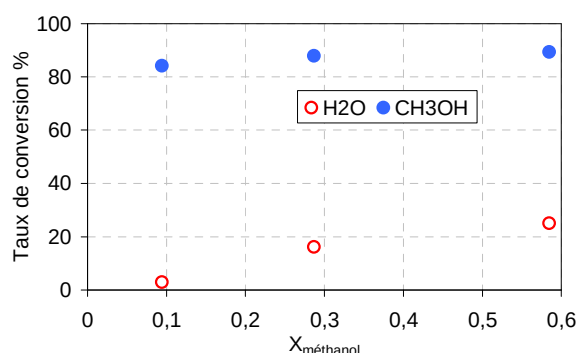


Figure 4.32 : Variation du taux de conversion du méthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

La figure 4.32 montre que lorsque la fraction molaire de CH₃OH à l'entrée du réacteur augmente le taux de conversion du méthanol varie. Également, cette augmentation a pour conséquence d'augmenter le taux de conversion de l'eau. On remarque que pour une fraction molaire de méthanol égale à 0,09, le taux de conversion de l'eau est de l'ordre de 2 %. Cette valeur augmente pour atteindre 25 % pour $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,58$. On doit souligner que le taux de conversion de l'alcool est élevé malgré le faible volume occupé par la décharge dans le volume réactionnel compris entre les deux électrodes.

Analyse physique

La conductance apparente du milieu et la puissance électrique absorbée ont été déterminées en utilisant respectivement les équations (Eq. 4.3) et (Eq. 4.4). Leurs évolutions en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le mélange liquide sont représentées sur les figures 4.33 a) et b).

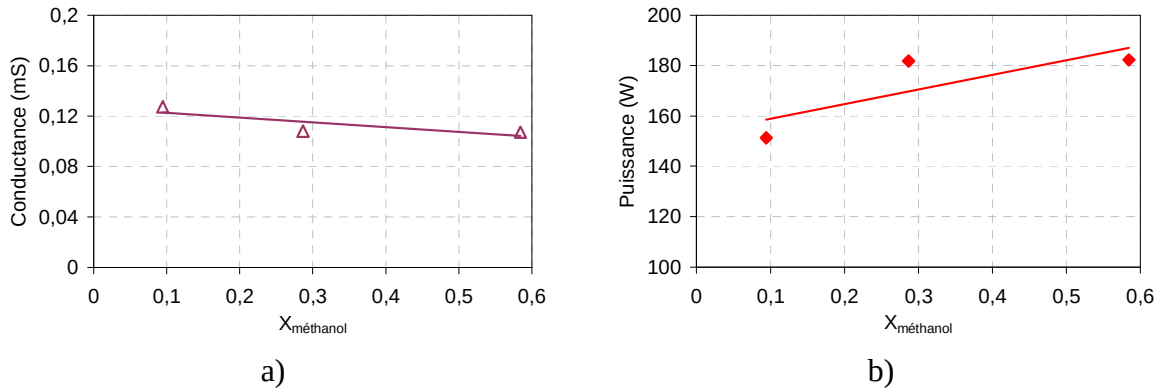


Figure 4.33 : Evolution de a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3\text{mL/h}$).

L'augmentation de puissance doit être traduite par une augmentation de la réactivité du milieu plasma ce qui conduit à une augmentation de la résistance du filament de plasma donc une diminution de la conductance apparente. La variation de la conductance traduit en partie l'évolution de la puissance.

Coût énergétique

Le coût de production de 1 kg d'hydrogène à pression atmosphérique est calculé d'après les résultats expérimentaux (Eq. 4.5). La puissance fournie au réacteur est déterminée par les mesures électriques et les débits d'hydrogène produit.

Les figures 4.34 a) et b), montrent l'évolution du débit de gaz produit et du coût énergétique en fonction de la fraction molaire de méthanol injecté dans le réacteur plasma.

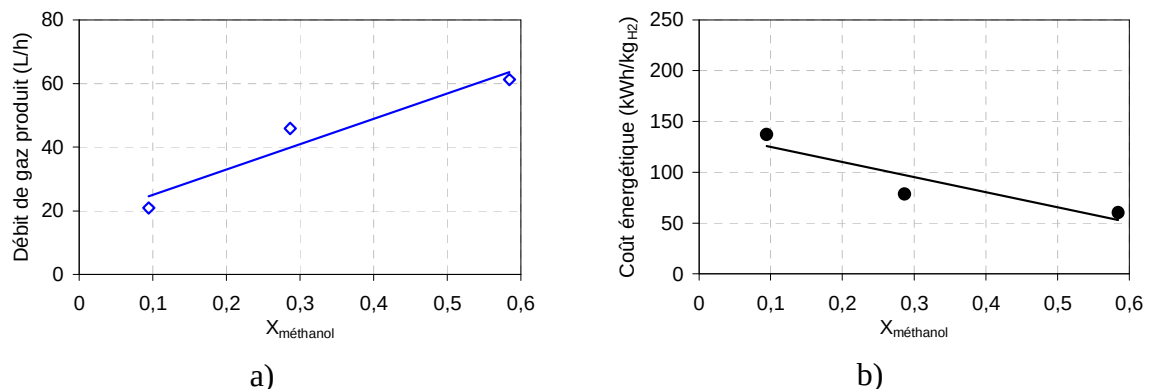


Figure 4.34 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique (kWh/kg_{H2}) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3\text{mL/h}$).

La figure 4.34 a) montre que le débit du gaz produit en sortie du réacteur augmente proportionnellement à la fraction du méthanol injectée dans le réacteur en gardant le débit constant. De plus, le débit de gaz produit triple lorsque la fraction molaire initiale de méthanol est multipliée par 6. En conséquence, le coût énergétique diminue (figure 4.34 b)).

Bilan d'énergie

Comme cela a déjà été présenté précédemment, le bilan d'énergie consiste à calculer l'énergie nécessaire, d'une part, à l'évaporation du mélange ($E_{\text{évap}}$) et, d'autre part, à la transformation chimique (E_r) afin d'estimer les pertes globales (E_p) et en les comparant à l'énergie totale mesurée expérimentalement.

Les pertes sont ainsi calculées en faisant la différence entre l'énergie totale mesurée par les diagnostics physiques et l'énergie consommée par la réaction chimique « le craquage du méthanol » et l'évaporation du mélange injecté.

$$E_p = E_t - (E_{\text{évap}} + E_r) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Avec : E_t est calculée à partir de l'équation (Eq. 4.6).

Les relations utilisées pour calculer l'énergie d'évaporation du mélange, ($\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$), injecté et l'énergie nécessaire au craquage du méthanol sont données ci-dessous :

$$E_{\text{évap}} \text{ est calculée selon : } E_{\text{évap}} = E_{\text{évap}}(\text{H}_2\text{O}) + E_{\text{évap}}(\text{CH}_3\text{OH}) \quad (\text{Eq. 4.8})$$

$$\text{Où : } E_{\text{évap}}(A) = \Delta H_{\text{vap}}(A) \times \frac{V_{\text{inj}}(\text{gaz})}{V_m} \times M_m(A) \times \% \text{gaz}(A) \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$\text{Ainsi : } V_{\text{inj}}(\text{gaz}) = V_{\text{inj}}(\text{liquide}) \times \left(\frac{\rho_m \times R \times T}{M_m(\text{mélange}) \times P} \right) \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Avec :

$\Delta H_{\text{vap}}(A)$: Enthalpie de vaporisation de H_2O (2,26 kJ.g⁻¹) ou de CH_3OH (1,1 kJ.g⁻¹)

$M_m(A)$: Masse molaire 18 g.mol⁻¹ pour H_2O et 32 g.mol⁻¹ pour CH_3OH ,

$\% \text{gaz}(A)$: Pourcentage molaire dans la phase vapeur de H_2O ou CH_3OH .

ρ_m : Masse volumique du mélange étudié (kg.L⁻¹)

R : Constante des gaz parfaits 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

$M_m(\text{mélange})$: Masse molaire du mélange étudié (g.mol⁻¹)

P : Pression atmosphérique (1 atm = 1,01325. 10⁵ Pa)

T : Température du la colonne plasma (250°C = 523 K)

V_m : Volume molaire 24,8 mol.L⁻¹ à 298 K

L'énergie nécessaire à la réaction de craquage $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ (R 4.4) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_{\text{réaction}} = \frac{(X_{\text{H}_2} \times V_g)}{(V_m \times C_s(\text{H}_2))} * \Delta H_{\text{réaction}} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Où : $C_s(\text{H}_2)$ est le nombre de mole de H_2 produit selon la réaction R 4.4 (ici égal à 2), V_g est le volume total de gaz sec produit (220 mL)

$\Delta_r H_{523\text{K}} \sim 96,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette valeur a été calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta_r H_{523\text{K}} = \Delta_r H_{298\text{K}} + (C_s \times \Delta C_p) \times \Delta T \quad (\text{Eq. 4.12})$$

$$\Delta_r H_{298\text{K}} = 90,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ΔT : Variation entre la température de la colonne plasma et la température ambiante (K).

On rappelle que nous avons considéré que les C_p sont indépendants de la température pour les mélanges traités.

Le tableau 4.8, regroupe les résultats de bilans d'énergie obtenus pour les différents mélanges injectés :

Fraction molaire de méthanol	Δt (h)	E_t consommée (Wh)	$E_{\text{évap}}$ (Wh)	E_r (Wh)	Les pertes globales (Wh)
0,09	0,012	1,85	0,97	0,090	0,79
0,29	0,006	1,01	0,42	0,086	0,50
0,58	0,004	0,76	0,30	0,084	0,38

Tableau 4.8 : Bilan énergétique obtenu avec différents mélanges Méthanol- Eau.

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la quantité de méthanol dans le mélange injecté, l'énergie consommée par le craquage reste approximativement constante. L'énergie nécessaire pour la vaporisation du mélange diminue en augmentant la quantité de méthanol dans le mélange traité, cela est du à la diminution de la température d'ébullition du mélange liquide. Ainsi, les pertes globales diminuent avec la quantité de méthanol en solution.

Conclusion concernant l'étude sur les mélanges eau – méthanol

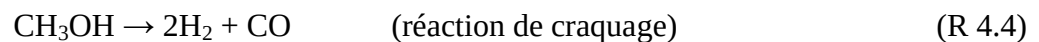
Nous présentons les principales remarques et variations observées avec l'augmentation de la fraction molaire de méthanol (de 0,07 à 0,58) dans le mélange liquide injecté (débit constant).

- Le taux de conversion du méthanol augmente légèrement (>80 %),
- Le taux de conversion de l'eau augmente (de 2 à 25 %),

Ainsi, après condensation, on a :

- Le débit gazeux triple lorsque la fraction molaire initiale de méthanol est multipliée par un facteur 6,
- La quantité d'hydrogène diminue de 66 % à 61 %.
- La quantité de monoxyde de carbone augmente de 15 % à 28 %,
- La quantité de dioxyde de carbone diminue 14 % à 3 %,
- Le rapport H_2/CO diminue de 4,3 à 2,3,
- Le coût énergétique de production d'un kilogramme d'hydrogène diminue de 135 kWh/kg H_2 pour 0,07 à 50 kWh/kg H_2 pour 0,58.

Pour l'interprétation de ces résultats on considère les deux réactions suivantes qui sont supposées intervenir consécutivement.



On suppose que le méthanol est d'abord craqué en produisant CO et H_2 . Dans un deuxième temps, une partie du CO est supposée réagir avec la vapeur d'eau pour enrichir le mélange en H_2 et produire du CO_2 .

Nous reportons sur la figure 4.35 les différentes fractions molaires obtenues suivant ce modèle en fonction de la fraction de CO ayant réagit avec l'eau pour former le CO_2 . Les graphiques sont donnés en supposant que le mélange en sortie de réacteur, après condensation, comprend environ 10% d'autres molécules (CH_4 et les C_2).

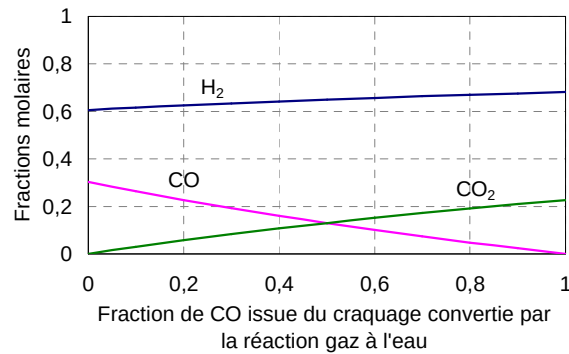


Figure 4.35 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol.

Afin de discuter de la validité de l'interprétation à l'aide des deux réactions (Craquage et Water Gas Shift), nous utilisons la figure 4.35 en reportant les concentrations calculées à partir du modèle à deux réactions (traits pleins) et les concentrations mesurées expérimentalement (traits en pointillés) en fonction du CO consommé par la réaction WGS.

L'intersection, pour chaque espèce, entre les concentrations calculées et mesurées expérimentalement (reportées sur la figure 4.36 en pointillés), indique la fraction de CO convertie par la réaction WGS correspondant à la fraction théoriquement convertie de cette espèce suivant le schéma réactionnel précédent (R 4.3) et (R 4.5).

Les intersections pour H_2 , CO et CO_2 sont indiquées à l'aide des flèches sur les graphiques. Théoriquement si l'expérience était décrite parfaitement par le processus proposé, les trois flèches indiquant les abscisses des intersections devraient être superposées.

Trois graphiques correspondant aux trois fractions molaires de méthanol dans les mélanges expérimentaux étudiés sont présentés ci-dessous.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de méthanol de : 0,09

Fraction molaire de CH_3OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,09	65,5	15,1	14,0

Tableau 4.9 : Récapitulatif des valeurs expérimentales $X_{CH_3OH} = 0,09$.

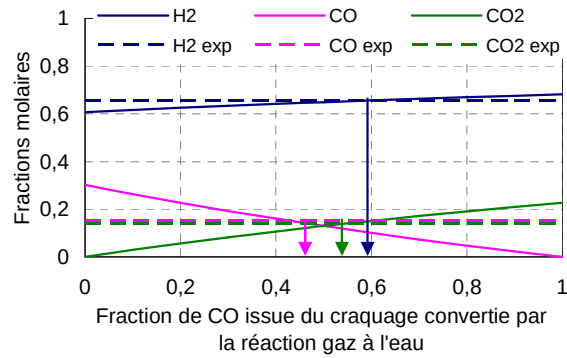


Figure 4.36 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH}=0,09$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de méthanol de : 0,29

Fraction molaire de CH_3OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,29	62,5	23,5	6,9

Tableau 4.10 : Récapitulatif des valeurs expérimentales $X_{CH_3OH} = 0,29$.

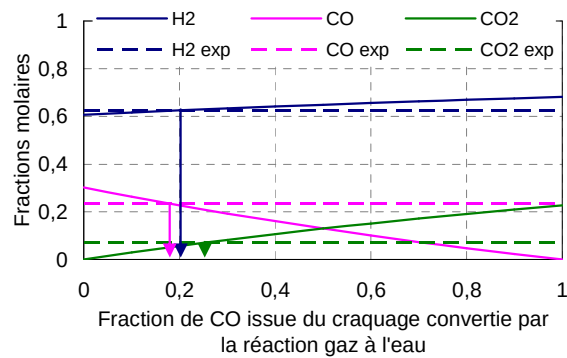


Figure 4.37: Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH}= 0,29$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de méthanol de : 0,58

Fraction molaire de CH_3OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,58	61,2	28,0	3,1

Tableau 4.11 : Récapitulatif des valeurs expérimentales $X_{CH_3OH} = 0,58$.

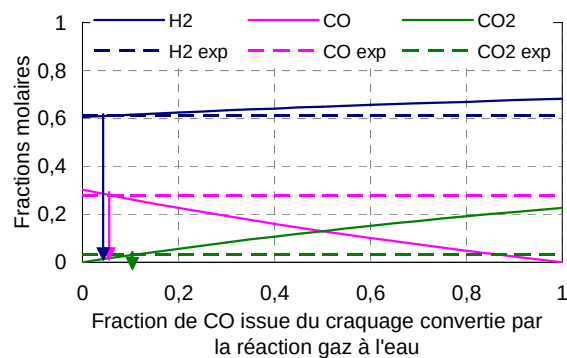


Figure 4.38 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH}=0,58$.

D'après ces graphiques, on peut considérer que le schéma d'analyse proposé permet globalement, de décrire les tendances en fonction des différentes fractions molaires et plus particulièrement pour les plus fortes teneurs en CH_3OH dans le mélange injecté.

Il semble que la réaction de « Water Gas Shift » engendre un enrichissement en hydrogène et une augmentation de la quantité de CO_2 d'autant plus important que le mélange est pauvre en alcool.

On constate, d'autre part, que le pourcentage molaire théorique de H_2 dans le gaz produit varie peu et est compris entre 60% et 70%.

IV.2.2.2 Modélisation chimique

L'étude décrite dans ce paragraphe a pour but de présenter un modèle cinétique simplifié en associant deux réacteurs PFR (Plug Flow Reactor - réacteur piston).

La description et la modélisation physico chimique du réacteur Statac sont très complexes puisqu'une description fine doit comporter une modélisation du plasma hors équilibre associée à un couplage hydrodynamique et une modélisation chimique. Cet objectif est difficilement réalisable actuellement dans le cadre du laboratoire.

Nous ne considérons que le méthanol qui est inclus dans un modèle cinétique de combustion (Gri 3.0) [8] que nous pouvons exploiter à l'aide de modèles de réacteurs thermochimiques (PFR).

Les différents diagnostics électriques et spectroscopiques ont permis d'obtenir une description simplifiée du filament de plasma. On peut ainsi estimer le diamètre conducteur du fil cylindrique de plasma ainsi que l'ordre de grandeur de la température au voisinage de son axe qui se situe entre 6000 K et 7500 K. Sur ces bases, le modèle de combustion (Gri 3.0) a été introduit et testé pour le méthanol.

On considère deux réacteurs piston en cascade ; le premier représente une transformation chimique dans une région à haute température (6000 K) de quelques micromètres de longueur. Le deuxième, une zone réactionnelle à des températures plus basses (1500 K). Le premier réacteur est associé à l'injection des molécules dans une zone plasma à haute température, le second correspond à la région périphérique de la décharge.

Le premier réacteur (figure 4.39) simule la dissociation par le plasma de molécules qui vont produire des espèces actives en faible quantité notamment (O, OH et H). La longueur active du PFR est supposée être de l'ordre de grandeur du rayon conducteur de la décharge (10^{-2} cm).

Les espèces sont ensuite injectées dans un deuxième réacteur PFR. Ce deuxième réacteur (figure 4.39) a une longueur de 5 cm et sa température est ajustée (1500 K) pour obtenir des valeurs proches de l'expérience pour les espèces principales : H_2 , CO et CO_2 .

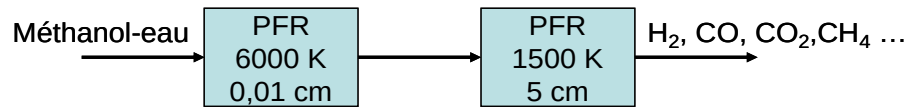


Figure 4.39: Représentation du procédé plasma.

L'effet plasma non thermique peut alors être décrit par l'association d'un réacteur piston "thermique" avec un injecteur de radicaux produits à des températures comprises entre 6000 K et 7500 K.

Résultats

Les deux figures 4.40 et 4.41 représentent l'évolution des concentrations le long de l'axe du PFR. La première est associée au PFR à 6000 K, la seconde au PFR à 1500 K. Le pourcentage de méthanol indiqué correspond à une proportion volumique gazeuse.

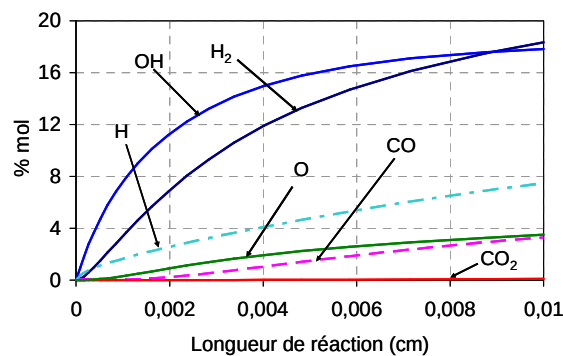


Figure 4.40 : Evolution de quelques espèces principales dans le PFR à 6000 K - 10% de méthanol.

Des espèces atomiques O, OH et H sont injectées dans le deuxième réacteur ce qui va modifier complètement la cinétique de transformation à 1500 K dans le deuxième réacteur.

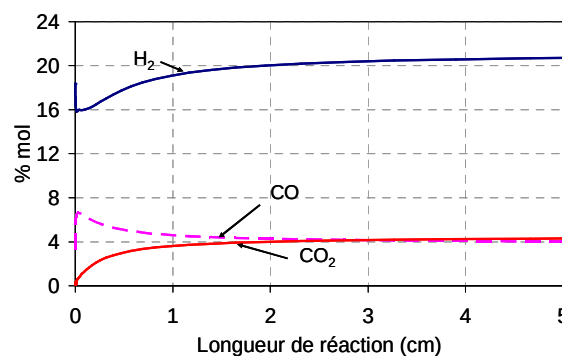


Figure 4.41 : Evolution des espèces dans le PFR à 1500 K - 10% de méthanol.

On représente sur le graphique ci-dessus uniquement les trois espèces principales H_2 , CO et CO_2 . L'ajustement de la température du PFR2 a été effectué pour un mélange à 10 % de méthanol, car dans ces proportions on observe une concentration de CO très proche de CO_2 . Cette quasi égalité ne peut pas être obtenue avec un seul PFR.

On peut constater que les variations de H_2 , CO et CO_2 en fonction du débit d'injection peuvent être décrites par la figure 4.41 en considérant que la diminution du temps de séjour impliqué par une variation de débit équivaut à une réduction de longueur à débit constant.

Le modèle a été ensuite appliqué avec les mêmes paramètres d'ajustement pour trois autres fractions molaires de méthanol (0,05 ; 0,1 et 0,2) dans le liquide injecté.

Comparaison modèle-expérience

Nous donnons ci-dessous les points expérimentaux considérés pour la comparaison modèle-expérience. Nous nous intéressons principalement aux variations de la composition du mélange de sortie en fonction de la concentration en méthanol. La composition des mélanges liquide initiaux et des mélanges gazeux issus du traitement plasma est donnée dans le tableau 4.12. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (X_m représente la fraction molaire de méthanol liquide dans le mélange initial).

X_m	H_2 (%mol)	CO (%mol)	CO_2 (%mol)
0,067	63,74	18,19	10,8
0,094	65,65	14,49	13,8
0,214	63,5	19,67	9,62
0,218	60,74	25,27	4,96

Tableau 4.12: Résultats expérimentaux utilisés pour la comparaison modèle-expérience.

Les comparaisons modèle-expérience sont montrées sur les figures 4.42, 4.43 et 4.44.

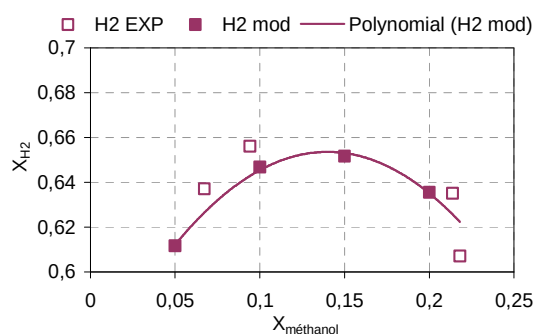


Figure 4.42 : Concentration en hydrogène, comparaison modèle - expérience.

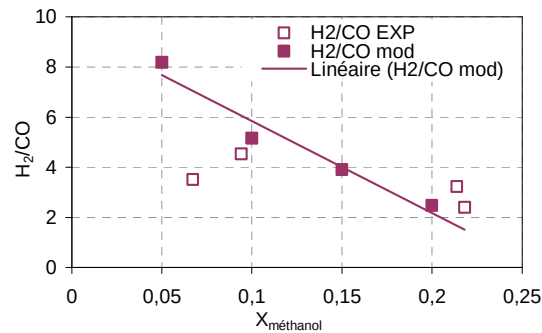


Figure 4.43 : Rapports H_2/CO comparaison modèle – expérience.

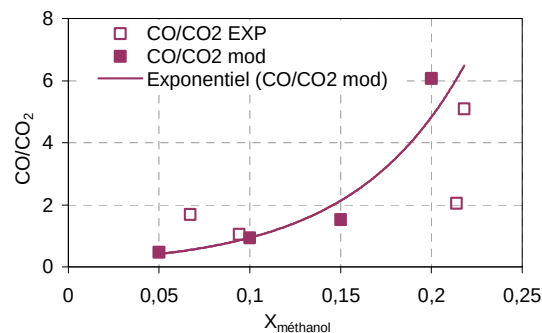


Figure 4.44 : Rapports CO/CO_2 comparaison modèle - expérience.

Nous pouvons observer que les résultats de la simulation correspondent assez bien aux résultats expérimentaux et permettent de poursuivre l'interprétation qui n'est pas encore achevée. Cependant il s'avère nécessaire de compléter les informations pour les faibles fractions molaires de méthanol.

Conclusion

La modélisation chimique du réacteur Statac par deux PFR (Plug Flow Reactor) avec les différents mélanges de méthanol présente une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. C'est donc une bonne approximation pour comprendre les phénomènes qui se déroulent au sein du réacteur.

Nous avons ainsi montré que les tendances générales pour la production d'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, sont assez bien décrites. Il faut noter que la présence du premier réacteur PFR est essentielle en raison de l'impossibilité d'obtenir les mêmes résultats en utilisant un seul réacteur.

Il faut noter que ce modèle est hors équilibre thermodynamique. Les régions du réacteur concerné se situent autour du fil de plasma. Cette analyse n'est donc pas en contradiction avec le modèle à l'équilibre effectué pour la colonne de plasma.

IV.2.2.3 Etude des mélanges eau – éthanol par « IPPS »

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe, concernant le traitement des différents mélanges éthanol-eau à débit constant ($75,3\text{mL.h}^{-1}$) et à fraction molaire initiale d'éthanol variable (0,07 ; 0,16 ; 0,22 et 0,49).

Analyse chimique « Gaz secs »

Les figures 4.45 décrivent la variation des pourcentages molaires de mélange gazeux obtenus après traitement plasma des mélanges éthanol – eau H_2 , CO , CO_2 et CH_4 ainsi que le rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté. La production de H_2 et de CO_2 diminuent avec la quantité d'éthanol injecté. Les pourcentages molaires de CO et CH_4 augmentent avec la diminution de la fraction molaire initiale de H_2O dans le mélange liquide.

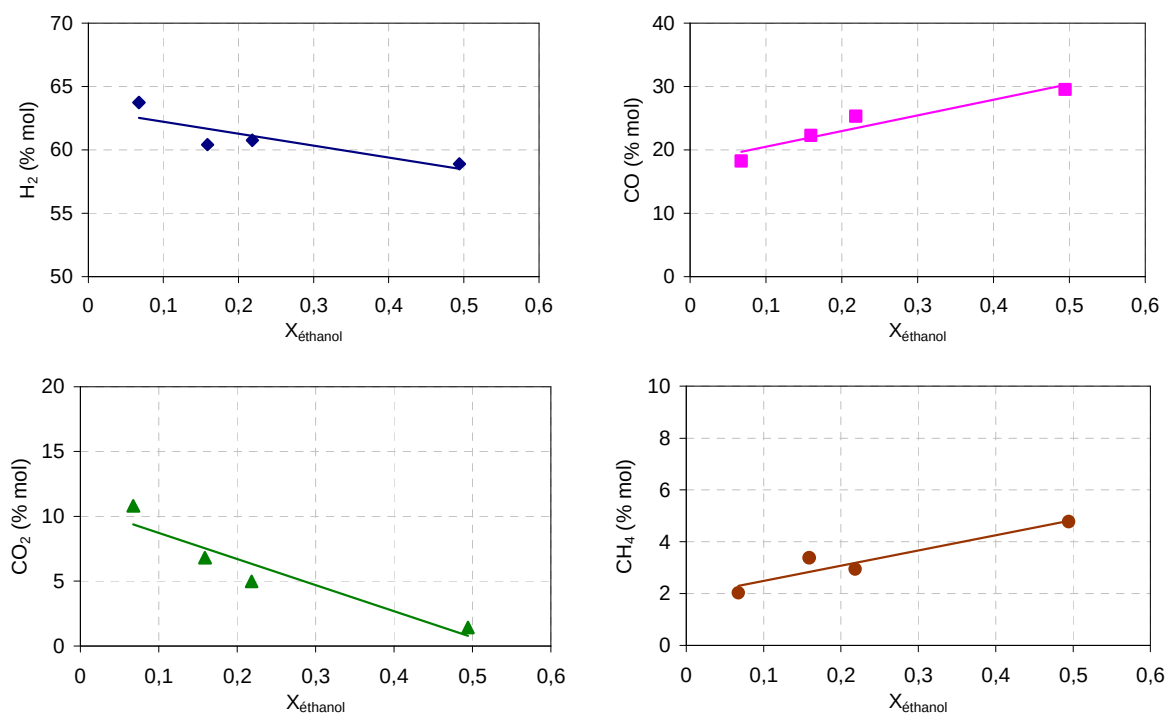


Figure 4.45 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3\text{mL/h}$).

Comme les figures 4.45 le montrent, la fraction d'éthanol dans le mélange injecté joue donc un rôle important dans la composition du gaz produit. Comme il l'a déjà été montré, dans le paragraphe III de ce chapitre, une augmentation de la fraction molaire d'éthanol conduit à une diminution de la quantité de H_2 et du CO_2 , tandis que les quantités du CO et du CH_4 augmentent.

Sur la figure 4.46, on présente le rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection.

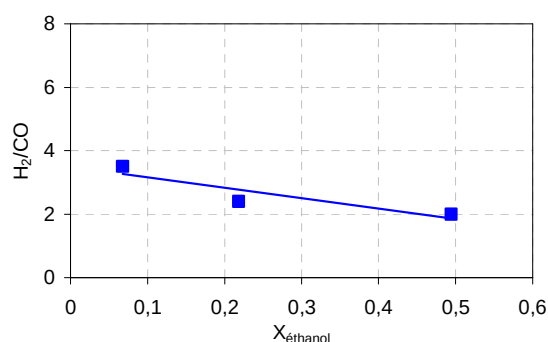


Figure 4.46 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

On observe que pour les mélanges riches en eau, il y a une augmentation du rapport molaire H_2/CO .

Analyse chimique « Gaz humides »

Les figures 4.47 représentent les espèces produites en gaz humides en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide traité.

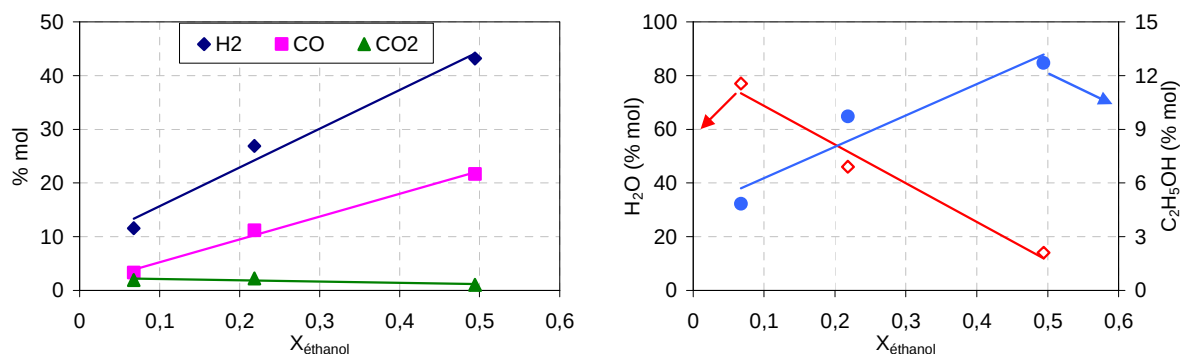


Figure 4.47 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Lorsqu'on augmente la quantité d'éthanol dans le mélange injecté on remarque que la concentration des espèces (H_2 et CO) augmente et que celle de CO_2 diminue légèrement.

Taux de conversion

La figure 4.48 présente l'évolution des taux de conversion de l'éthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire initiale de C_2H_5OH à débit d'injection constant ($75,3 \text{ mL/h}$).

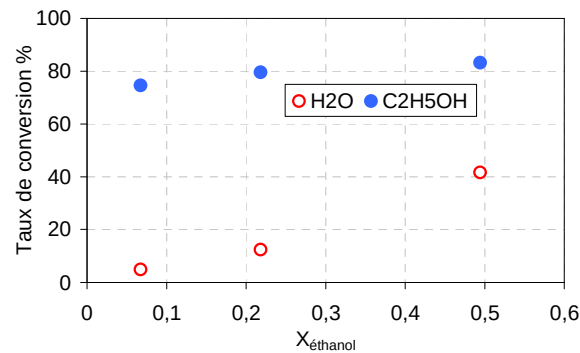


Figure 4.48 : Variation du taux de conversion de l'éthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Une augmentation de la fraction molaire de l'éthanol injecté a pour conséquence une augmentation du taux de conversion de l'eau (de 5 % pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,07$ à 42 % pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,49$). On constate ainsi une légère augmentation du taux de conversion de l'éthanol.

Analyse physique

Les figures 4.49 a) et b) montrent l'évolution de la conductance apparente et de la puissance électrique en fonction de la fraction molaire de l'éthanol, respectivement.

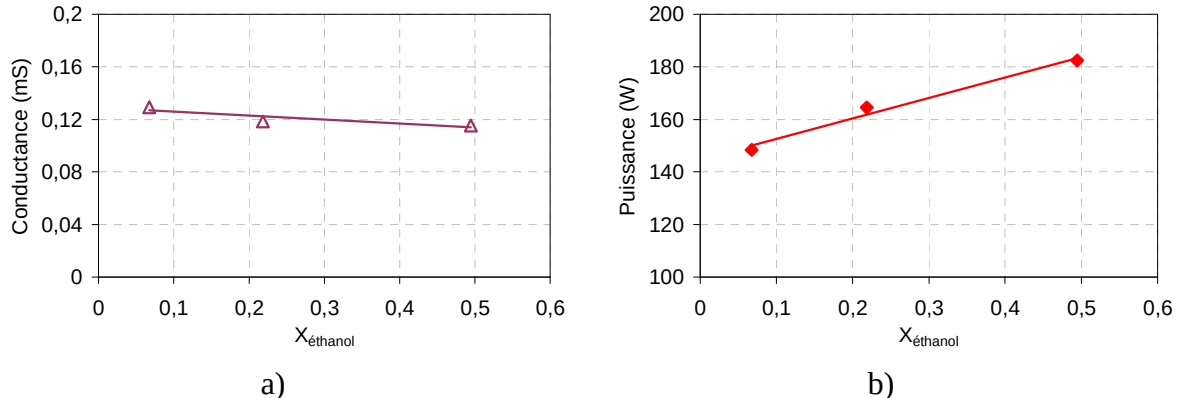


Figure 4.49 : Evolution de a) la conductance apparente (mS), b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Pour un débit donné, une augmentation de la fraction initiale de l'éthanol entraîne une augmentation de la puissance électrique et une légère variation de la conductance apparente. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la réactivité du milieu augmente lorsque la fraction molaire de l'éthanol injecté augmente ce qui engendre une augmentation de la résistance du plasma.

Coût énergétique

Les figures 4.50 a) et b), montrent l'évolution du débit de gaz produit et du coût énergétique de la production de 1 kg de H₂ en fonction de la fraction molaire d'éthanol injecté dans le réacteur plasma.

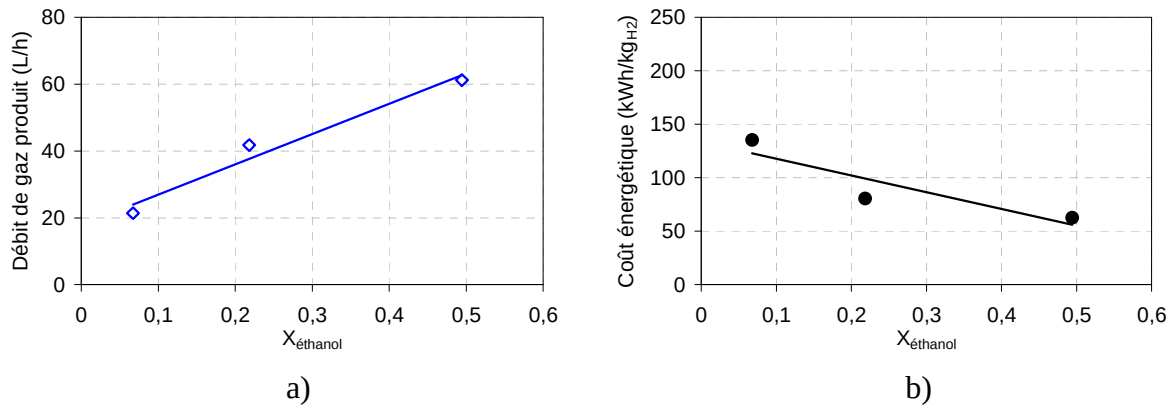


Figure 4.50 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique (kWh/kg_{H2}) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté (D_{inj} = 75,3mL/h).

La figure 4.50 b) montre qu'en gardant le débit d'injection constant, le coût énergétique diminue avec la quantité d'éthanol injectée dans le réacteur plasma.

Le débit de gaz en sortie du réacteur, après condensation, augmente en fonction de la quantité d'éthanol introduit dans le mélange traité. Le débit gazeux triple lorsque la fraction molaire initiale de méthanol est multipliée par un facteur 5.

Bilan énergétique

Afin d'établir un bilan d'énergie avec les mélanges éthanol-eau traités, nous avons procédé de la même façon pour le cas méthanol – eau

$$E_p = E_t - (E_{\text{évap}} + E_r) \quad (\text{Eq. 4.7})$$

E_t est calculée à partir de l'équation (Eq. 4.6) et $E_{\text{évap}}$ par l'équation (Eq. 4.8), (Eq. 4.9) et (Eq. 4.10) avec :

$\Delta H_{\text{vap}}(A)$: Enthalpie de vaporisation de H₂O (2,26 kJ.g⁻¹) ou de C₂H₅OH (0,86 kJ.g⁻¹)

$M_m(A)$: Masse molaire 18 g.mol⁻¹ pour H₂O et 46 g.mol⁻¹ pour C₂H₅OH.

%gaz(A) : Pourcentage molaire dans la phase vapeur de H₂O ou C₂H₅OH.

ρ_m : Masse volumique du mélange traité (kg.L⁻¹)

$M_m(\text{mélange})$: Masse molaire du mélange traité (g.mol⁻¹)

T : Température de la colonne plasma 250°C

L'énergie nécessaire à la réaction de vaporeformage $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO$ (R 4.11) est calculée en utilisant l'équation (Eq. 4.11) et (Eq. 4.12)

$C_s (H_2)$: Nombre de mole de H_2 produit selon la réaction R 4.11 (ici égal à 4), V_g : Volume total de gaz sec produit (220 mL).

$\Delta_r H_{523K} = 265,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette valeur a été calculée selon l'équation (Eq. 4.11).

Avec $\Delta_r H_{298K} = 256,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Fraction molaire d'éthanol	Δt (h)	E_t consommée (Wh)	$E_{\text{évap}}$ (Wh)	E_r (Wh)	Les pertes globales (Wh)
0,07	0,012	1,77	0,94	0,121	0,71
0,22	0,006	1,01	0,48	0,115	0,41
0,49	0,004	0,76	0,32	0,112	0,33

Tableau 4.13 : Bilan énergétique obtenu avec différents mélanges éthanol- Eau.

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la quantité d'éthanol dans le mélange injecté, l'énergie consommée pour l'évaporation du mélange liquide et celle consommée par la réaction de vaporeformage de l'éthanol diminuent.

Conclusion concernant l'étude sur les mélanges eau – éthanol

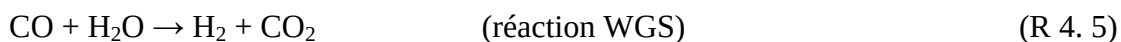
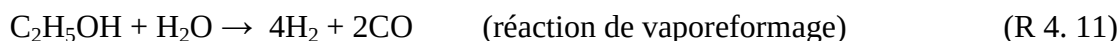
Nous présentons, ici, les principales remarques faites au cours des études correspondant à l'augmentation de la fraction molaire d'éthanol dans le mélange injecté (débit constant).

- Le taux de conversion de l'éthanol augmente légèrement,
- Le taux de conversion de l'eau augmente,

Après condensation, on a remarqué que :

- Le débit gazeux triple lorsque la fraction molaire initiale de méthanol est multipliée par un facteur 5,
- La pourcentage molaire en hydrogène diminue de 64 à 59 %,
- La pourcentage molaire en monoxyde de carbone augmente de 18 à 30 %,
- La pourcentage molaire de dioxyde de carbone diminue de 10,8 % à 1,4 %,
- Le rapport H_2/CO diminue de 3,5 à 2,
- Le coût énergétique de production d'un kilogramme d'hydrogène diminue de 122 à 67 kWh/kg H_2 .

On considère les deux réactions suivantes qui sont supposées intervenir consécutivement afin de donner une interprétation de résultats obtenus.



On suppose que l'éthanol réagit d'abord avec la vapeur d'eau pour donner CO et H₂. Puis, une partie du CO est réagit avec l'eau pour augmenter la quantité de H₂ et créer le CO₂ selon la (R 4.5).

Nous reportons sur la figure 4.51, les différentes fractions molaires obtenues en H₂, CO et CO₂ suivant le modèle proposé en fonction de la fraction de CO ayant réagit avec l'eau pour former le CO₂.

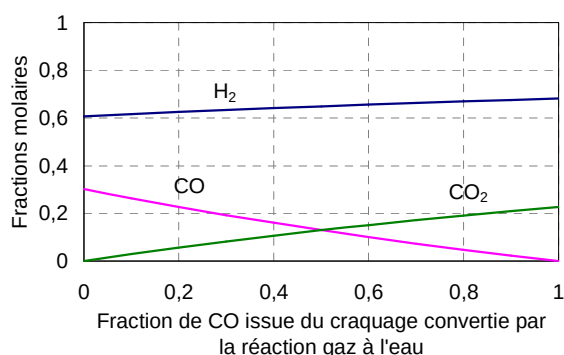


Figure 4.51 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol.

Pour valider l'interprétation à l'aide des deux réactions (Vaporeformage et Water Gas Shift), nous utilisons la méthode de représentation graphique présentée pour le méthanol en exploitant la figure 4.51.

Trois graphiques correspondant aux trois mélanges étudiés (C₂H₅OH – H₂O) expérimentaux étudiés sont présentés ci-dessous. Dans les tableaux précédents chaque graphique, on présente les fractions molaires expérimentales.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire d'éthanol de : 0,07

Fraction molaire de C ₂ H ₅ OH	%mol H ₂ exp	%mol CO exp	%mol CO ₂ exp
0,07	64	18,2	10,8

Tableau 4.14 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,07$.

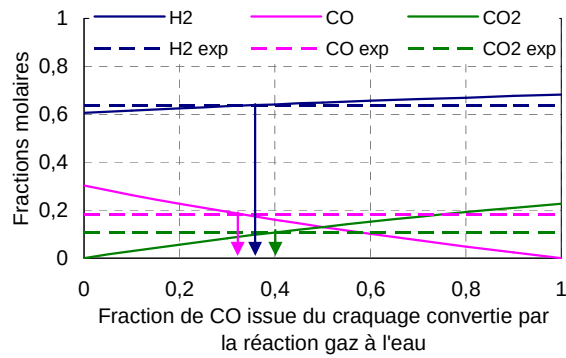


Figure 4.52 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{C_2H_5OH} = 0,07$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire d'éthanol de : 0,22

Fraction molaire de C_2H_5OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,22	61	25,5	4,9

Tableau 4.15 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{C_2H_5OH} = 0,22$.

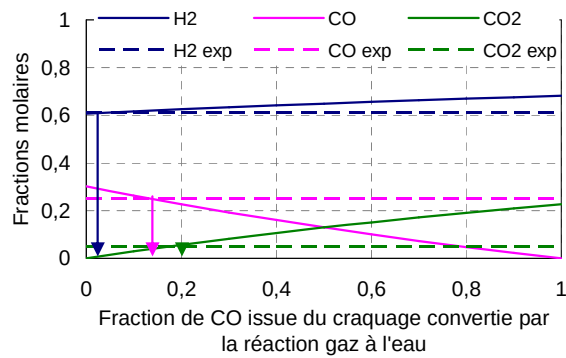


Figure 4.53 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{C_2H_5OH} = 0,22$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire d'éthanol de : 0,49

Fraction molaire de C_2H_5OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,49	59	29,5	1,4

Tableau 4.16 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{C_2H_5OH} = 0,49$.

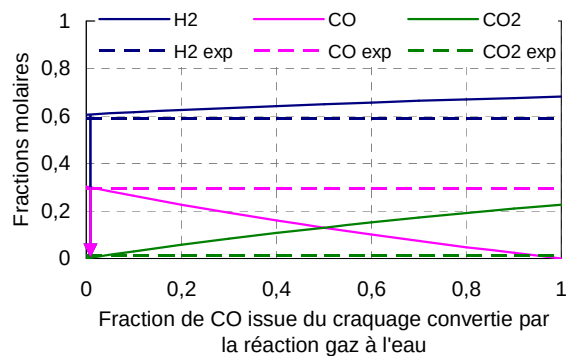


Figure 4.54 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{C_2H_5OH} = 0,49$.

D'après ces graphiques, pour l'éthanol, on peut considérer que le schéma d'analyse proposé permet de décrire les tendances en fonction des différentes fractions molaires d'éthanol étudiées. Le CO est plus consommé par la réaction de « Water Gas Shift » quand le mélange a une faible concentration en éthanol.

IV.2.2.4 Etude des mélanges eau – phénol par « IPPS »

L'étude a été menée pour trois fractions molaires initiales du phénol (0,01; 0,013 et 0,018) à un débit d'injection constant (75,3 mL/h).

Analyse chimique « Gaz secs »

Les figures ci-dessous représentent l'évolution des pourcentages molaires des gaz produits (H_2 , CO, CO_2 et CH_4) détectés à la sortie du réacteur en fonction de la fraction molaire liquide en phénol.

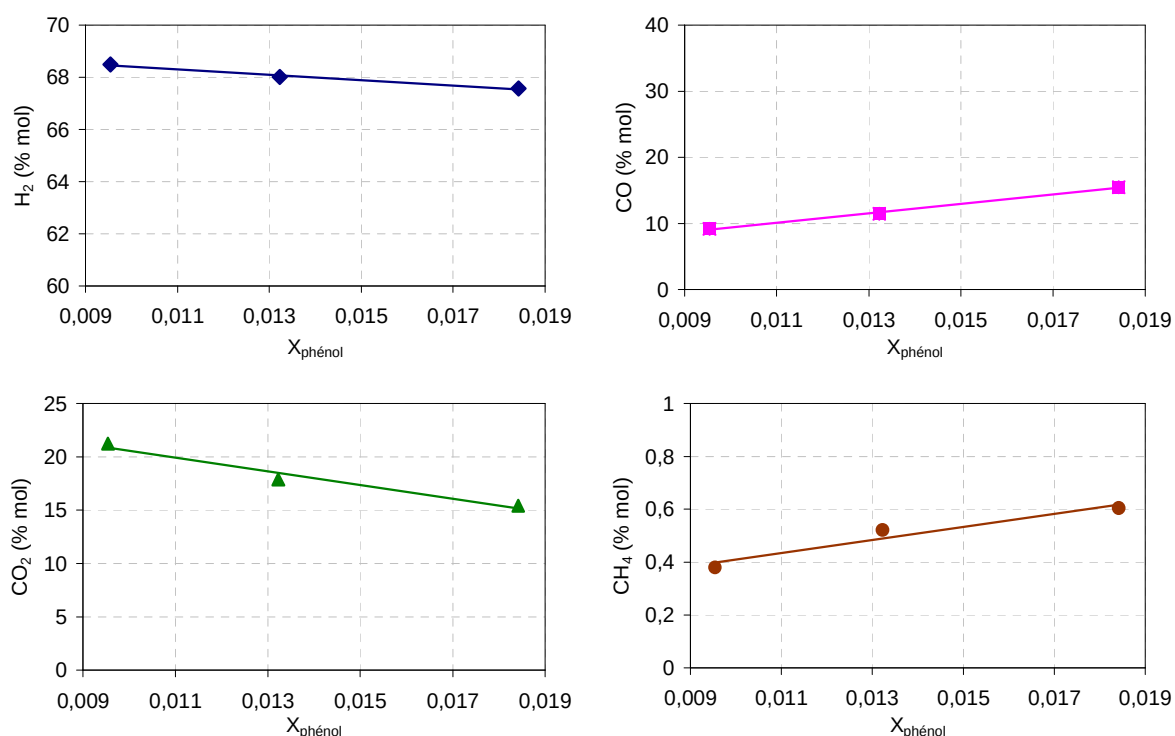


Figure 4.55 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Sur les figures 4.55, on remarque que la fraction molaire du phénol dans le mélange injecté joue un rôle sur les pourcentages molaires des espèces produites en diminuant la quantité de CO_2 et en augmentant celle de CO et CH_4 .

Ce résultat peut être expliqué par la faible quantité de phénol présente dans le mélange liquide traité.

Le rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection est présenté sur la figure ci-dessous.

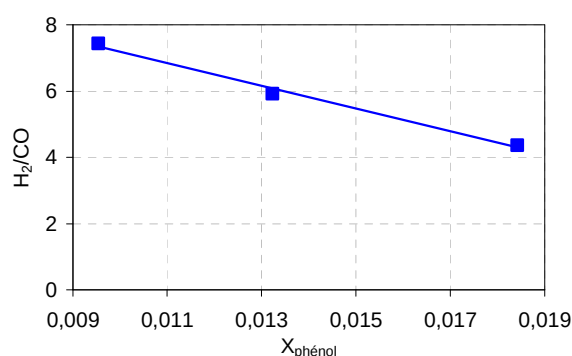


Figure 4.56 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3\text{mL/h}$).

L'augmentation de la quantité de CO produit en fonction de la fraction molaire de phénol présente dans le mélange injecté entraîne une diminution du rapport H_2/CO .

Analyse chimique « Gaz humides »

Sur les figures 4.57, on montre l'évolution des espèces produites en gaz humides en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide traité.

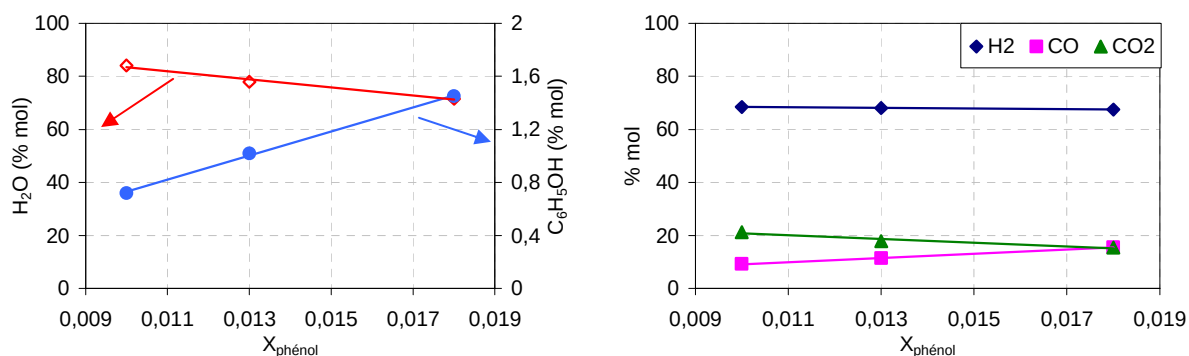


Figure 4.57 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3\text{mL/h}$).

Les quantités de H_2 , CO et CO_2 dans le mélange gazeux humide augmente en fonction de la fraction molaire de phénol.

Taux de conversion

La figure 4.58, présente l'évolution des taux de conversion du phénol et de l'eau en fonction de la fraction initiale de C_6H_5OH à débit d'injection constant ($75,3\text{mL/h}$).

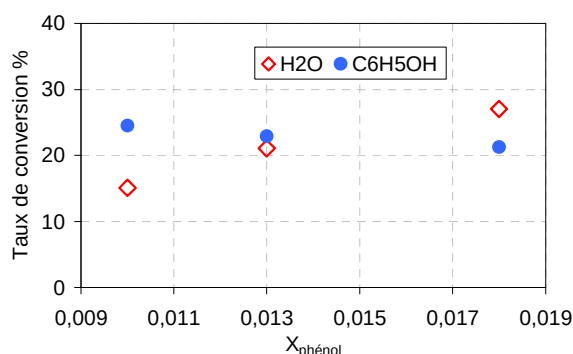


Figure 4.58 : Variation du taux de conversion du phénol et de l'eau en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Une augmentation de la fraction molaire du phénol injecté a pour conséquence une légère diminution du taux de conversion du phénol et une augmentation du taux de conversion de l'eau.

Analyse physique

Les figures 4.59 a) et b) montrent l'évolution de la conductance apparente et de la puissance électrique en fonction de la fraction molaire de phénol.

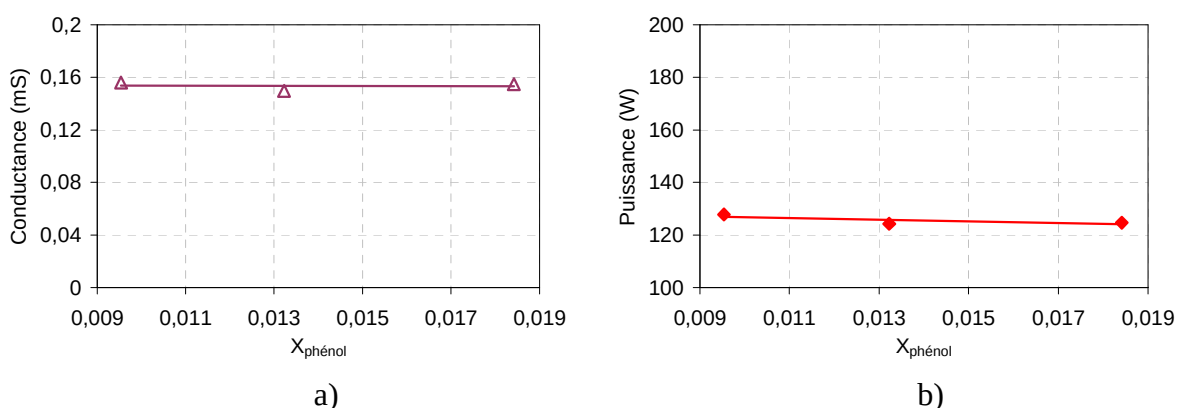


Figure 4.59 : Evolution de a) la conductance apparente (mS), b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3 \text{ mL/h}$).

Lors d'une variation de la fraction molaire initiale de phénol dans le mélange injecté à débit donné, la puissance électrique (125 W) et la conductance apparente (0,15 mS) restent sensiblement constantes. Ce comportement a aussi été remarqué dans le cas de l'étude avec une fraction molaire en phénol constante et un débit variable (paragraphe IV.2.1.3).

Coût énergétique

Les figures 4.60 a) et b), montrent l'évolution du débit de gaz produit et du coût énergétique de la production de 1 kg de H₂ en fonction de la fraction molaire de phénol injecté dans le réacteur plasma.

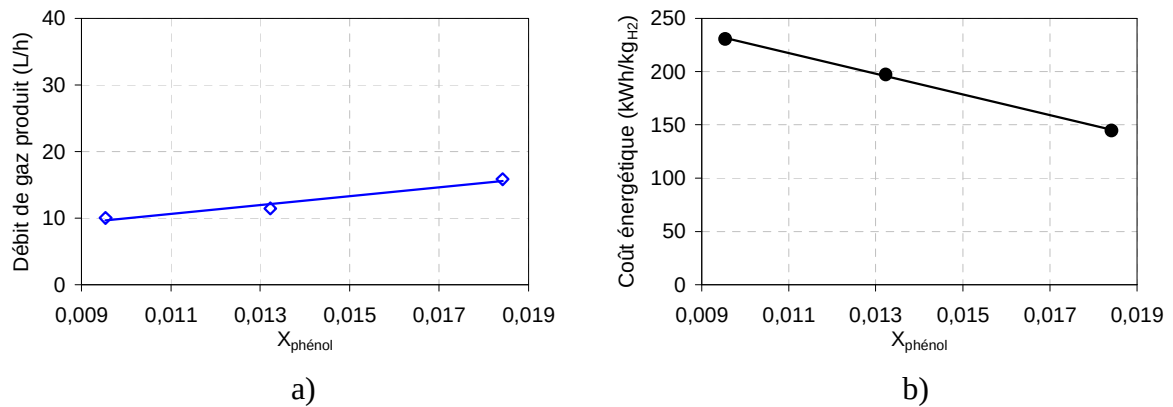


Figure 4.60 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique (kWh/kg H_2) en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{\text{inj}} = 75,3 \text{ mL/h}$).

On remarque que le débit gazeux en sortie du réacteur augmente en fonction de la quantité du phénol introduite dans le mélange injecté. Par conséquent le coût énergétique de production de l'hydrogène diminue.

Conclusion concernant l'étude sur les mélanges phénol – eau

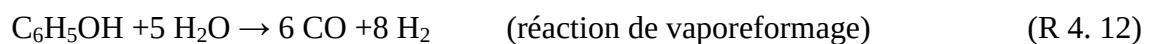
Nous présentons les principales variations observées en fonction d'une fraction molaire croissante en phénol dans le mélange injecté et avec un débit constant.

- Le taux de conversion du phénol et celui de l'eau augmentent très légèrement,

On a aussi constaté après condensation que :

- Le débit gazeux augmente de 50% lorsque la fraction molaire initiale de phénol est multipliée par un facteur 2,
- La pourcentage molaire en hydrogène diminue légèrement de 1%
- La pourcentage molaire en monoxyde de carbone augmente 9,2 à 15,5 %,
- La pourcentage molaire de dioxyde de carbone diminue 21 à 15 %,
- Le rapport H_2/CO diminue de 7,4 à 4,4,
- Le coût énergétique de production d'un kilogramme d'hydrogène diminue 208,5 à 130,5 kWh/kg H_2 .

L'explication de ces résultats peut être réalisée en considérant les deux réactions suivantes qui sont supposées se produire successivement.



On admet que le phénol se convertit par la réaction de vaporeformage en H_2 et CO . Ensuite, une quantité du CO est réagit avec l'eau pour remonter la quantité en H_2 produit et former le CO_2 .

Sur la figure 4.61, on donne en fonction de la fraction de CO ayant réagit avec l'eau, les différentes fractions molaires obtenues en H_2 , CO et CO_2 suivant ce modèle.

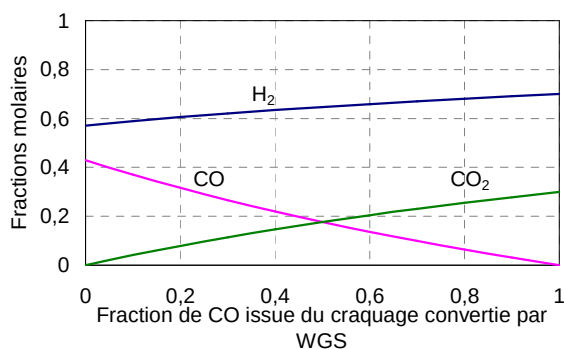


Figure 4.61 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de phénol.

Afin de discuter de la validité de l'interprétation à l'aide des deux réactions (Vaporeformage et Water Gas Shift), nous utilisons la méthode de la représentation graphique présentée pour le méthanol en exploitant le graphique de la figure 4.55.

Trois graphiques correspondant aux trois fractions molaires de phénol des mélanges expérimentaux étudiés sont présentés ci-dessous (figures 4.56, 4.57 et 4.58)

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de phénol de: 0,01

Fraction molaire de C_6H_5OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,01	68,5	9,2	21,2

Tableau 4.17 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{C_6H_5OH} = 0,01$.

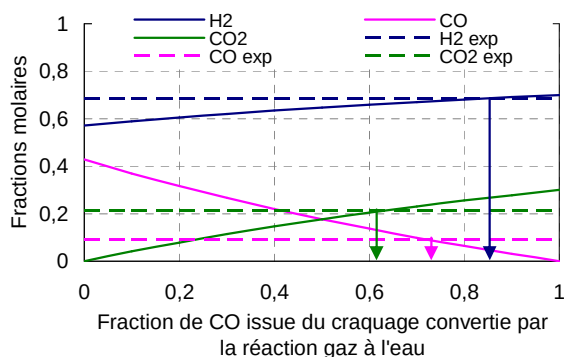


Figure 4.62 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{C_6H_5OH} = 0,01$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de phénol de: 0,013

Fraction molaire de C_6H_5OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,013	68,0	11,5	17,9

Tableau 4.18 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{C_6H_5OH} = 0,013$.

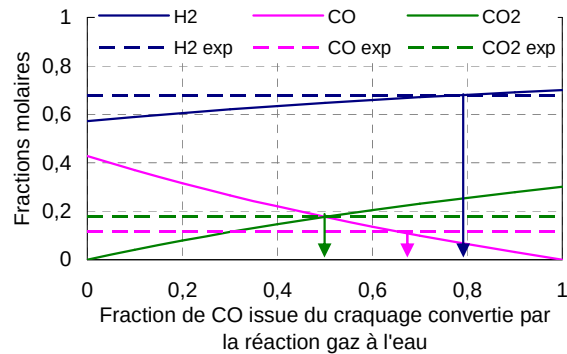


Figure 4.63 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{C_6H_5OH} = 0,013$.

- Résultats obtenus pour une fraction molaire de phénol de: 0,018

Fraction molaire de C_6H_5OH	%mol H_2 exp	%mol CO exp	%mol CO_2 exp
0,018	67,6	15,5	15,4

Tableau 4.19 : Bilan récapitulatif des valeurs expérimentales pour $X_{C_6H_5OH} = 0,018$.

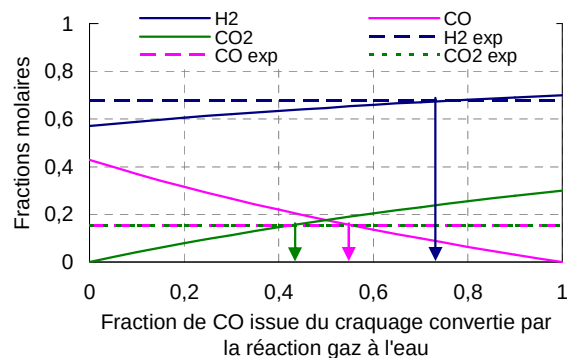


Figure 4.64 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{C_6H_5OH} = 0,018$.

D'après ces graphiques, pour le phénol, on peut considérer que le schéma d'analyse proposé semble beaucoup plus discutable que pour les deux alcools précédents. L'écart entre les différentes abscisses données par les flèches est relativement important, ce résultat peut être expliqué par la faible quantité de phénol dans le mélange traité.

IV.3 Comparaison entre les trois alcools

Afin de poursuivre l'étude comparative entre les trois alcools : méthanol, éthanol et phénol dans les mêmes conditions opératoires (75,3 mL/h de débit de liquide), nous complétons ci-dessous l'étude par des représentations qui regroupent différents résultats chimiques et physiques.

Nous comparons l'effet de la composition atomique du mélange. Pour cela, nous reportons les principales mesures effectuées et déjà présentées auparavant en fonction des rapports atomiques H/C et H/O du mélange liquide injecté.

Les rapports atomiques (H/C et H/O) ont été calculé à partir des compositions initiales du mélange (alcool + eau) en admettant l'hypothèse que le mélange liquide injecté est considéré être entièrement à l'état gazeux en sortie d'électrode supérieure. Le nombre de moles d'alcool en phase liquide est donc égal au nombre de moles d'alcool en phase vapeur.

Pour calculer le nombre de moles des atomes initiaux de H, de C et de O, il est nécessaire de prendre en compte les nombres d'atomes de H, de C et de O à la fois dans l'alcool et dans l'eau. Donc, pour un mélange liquide injecté, si on a x moles d'alcool et y moles d'eau, le nombre d'atomes H, O et C initiaux sont calculés selon les relations suivantes :

$x \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + y \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C} = 2.x$	$\text{H} = 6.x + 2.y$	$\text{O} = x + y$
$x \text{ CH}_3\text{OH} + y \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C} = x$	$\text{H} = 4.x + 2.y$	$\text{O} = x + y$
$x \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + y \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C} = 6.x$	$\text{H} = 6.x + 2.y$	$\text{O} = x + y$

Quand le rapport H/O augmente et celui de H/C diminue, la quantité de l'alcool dans le mélange injecté augmente.

IV.3.1 Comparaison d'un point de vue chimique : Pourcentages molaires des espèces produites

Une comparaison des résultats chimiques obtenus avec les trois alcools pour trois fractions molaires de chacun est présentée sur les figures 4.65.

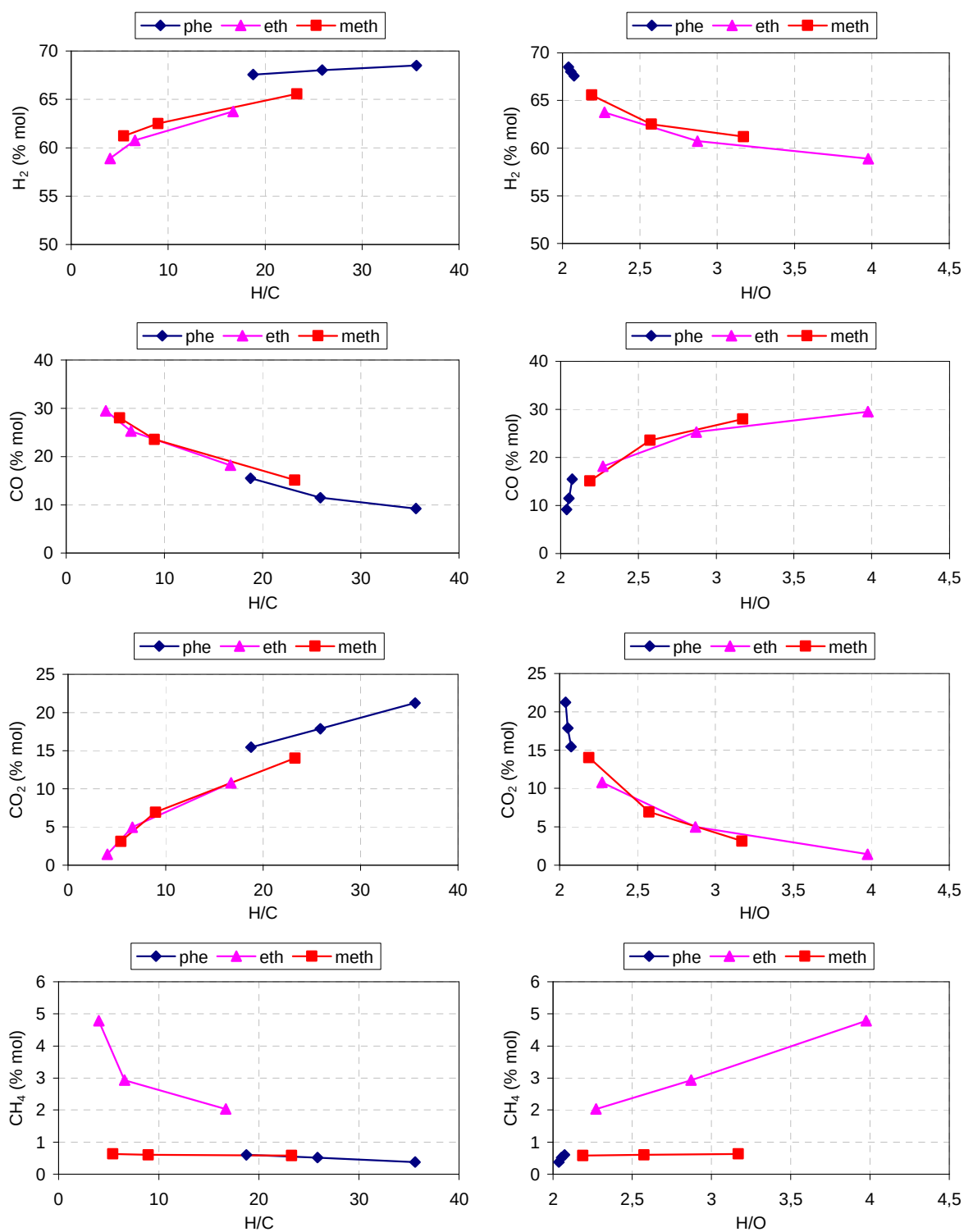


Figure 4.65 : Pourcentages molaires des espèces produites en sortie du Statac « gaz secs » en fonction des rapports H/C et H/O.

Pour le même débit d'injection (75,3 mL/h), on constate une même évolution des pourcentages molaires H_2 , CO, CO_2 et CH_4 en fonction des rapports atomiques H/C et H/O. Ces résultats montrent que quelque soit l'alcool considéré, les pourcentages en hydrogène sont du même ordre de grandeur et sont indépendantes de la nature de l'alcool injecté. De

plus, les quantités du CO_2 produit sont d'autant plus importantes que l'alcool considéré est dilué dans l'eau. L'évolution du CO est à l'opposé de celle de CO_2 .

On peut dire que le principal paramètre déterminant la quantité de H_2 produit est le nombre d'atomes initiaux de H, par rapport à C et par rapport à O, présent dans le mélange injecté. Pour un rapport H/C donné et quelque soit l'alcool injecté (méthanol, éthanol ou phénol), on obtient quasiment la même quantité de H_2 produit entre 58 et 70 % mol.

Il faut noter qu'il y a des extrapolations dans les domaines H/C et H/O étudiés en fonction des fractions molaires initiales des alcools variables.

Sur les figures 4.66, on reporte le rapport H_2/CO en fonction des rapports H/O et H/C. Comme c'était déjà mentionné le rapport H_2/CO est considéré comme un paramètre représentatif de la qualité du gaz de synthèse produit.

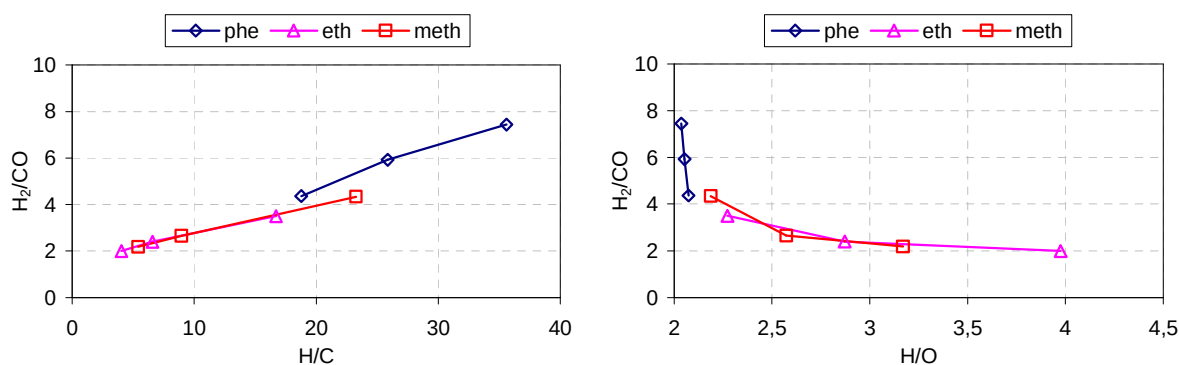


Figure 4.66 : Rapport H_2/CO en fonction des rapports H/C et H/O.

Le rapport H_2/CO augmente quand le rapport H/C augmente, ce qui correspond à une augmentation de la quantité de l'alcool présente dans le mélange injecté. Par contre, le rapport H_2/CO diminue quand H/O augmente.

IV.3.2 Comparaison d'un point de vue physique : Puissance, conductance et coût énergétique

Les évolutions de la conductance apparente moyenne, sur une période, (G) ainsi que la puissance électrique (P) en fonction des rapports H/C et H/O sont présentées sur les figures 4.67.

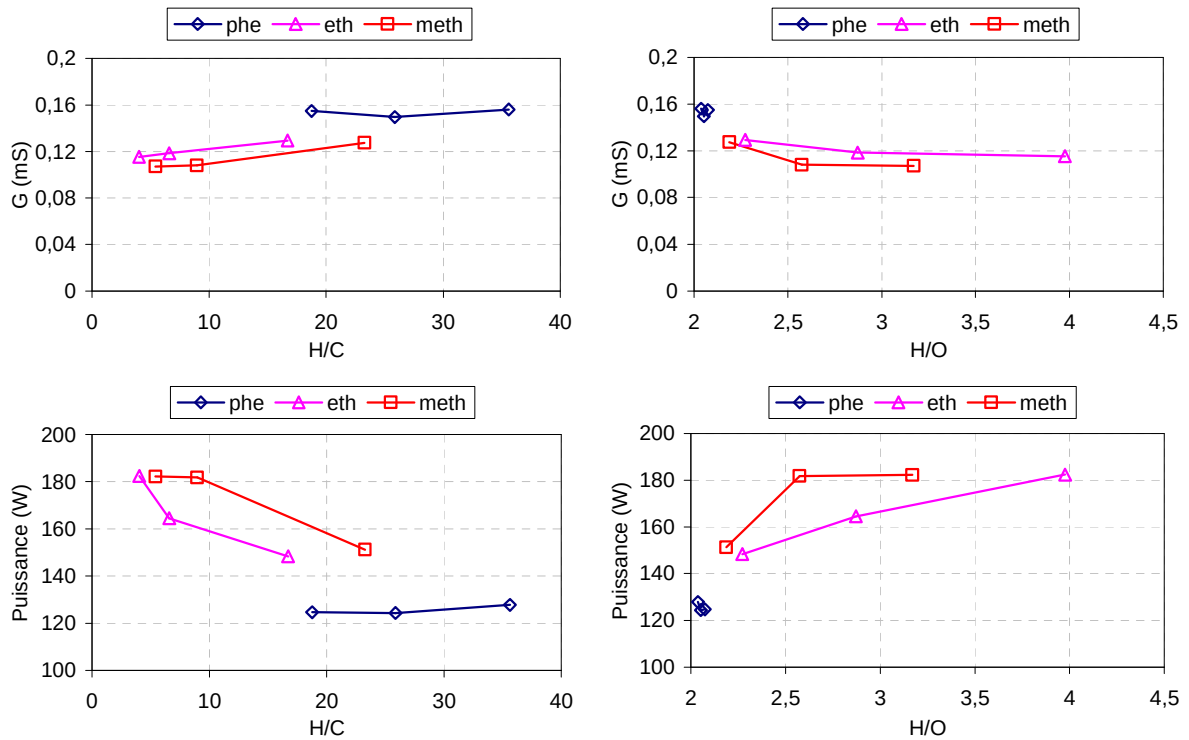


Figure 4.67 : Puissance électrique et conductance en fonction des rapports H/C et H/O .

La puissance diminue légèrement en fonction de H/C et augmente en fonction de H/O . D'après l'analyse faite au chapitre 3, ces variations seraient essentiellement produites par les modifications de la conductivité thermique dues à la formation d'hydrogène.

De plus, on observe, pour les mélanges éthanol-eau et méthanol eau, que la variation de la puissance électrique ne dépend pas de la nature de l'alcool injecté et que la puissance reste dans les mêmes ordres de grandeurs pour tous les alcools considérés.

Dans le cas du phénol, la puissance est plus faible et pratiquement invariable et comme on l'a déjà mentionné, cette puissance est légèrement supérieure à la puissance obtenue dans le cas du traitement de l'eau.

On rappelle la relation utilisée pour calculer le coût énergétique de production de 1kg de H_2 :

$$EC_{H_2} = \frac{E_t}{m_{H_2}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Sur la figure 4.68, on montre l'évolution du coût énergétique de la production de H_2 (kWh/kg $_{H_2}$) en fonction des rapports H/C et H/O .

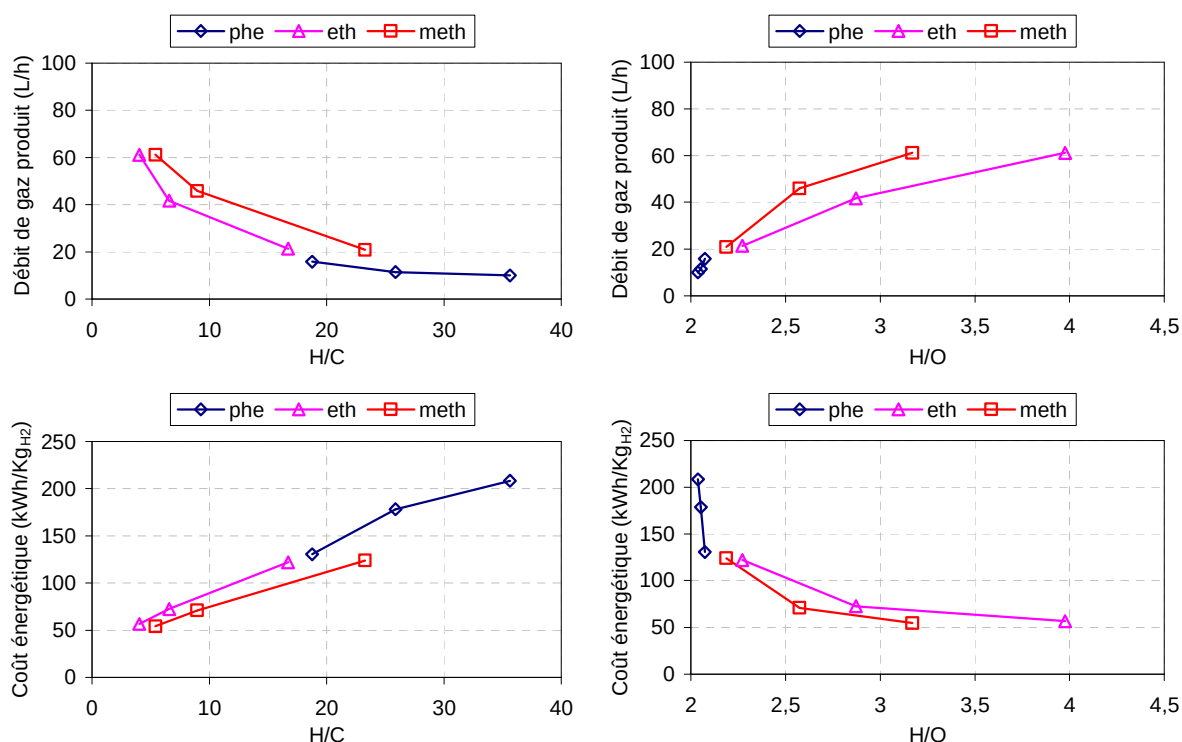


Figure 4.68 : Débit de gaz produit (L/h) et coût énergétique de production de H_2 en fonction des rapports H/C et H/O.

Plus le rapport H/C augmente et le rapport H/O diminue (pour des teneurs en alcool plus faibles dans le mélange initial), plus le coût énergétique de la production d'hydrogène augmente. Ainsi, la nature de l'alcool traité ne joue pas de rôle dans le cas de la technique « IPPS » à débit constant.

Les coûts énergétiques de production de H_2 dans tous les cas étudiés sont plus faibles dans les mélanges alcool-eau (entre 54 et 206 kWh/kg_{H2}) qu'à partir de l'eau (3246 kWh/kg_{H2}) avec, de plus, des débits de gaz beaucoup plus importants.

IV.4 Conclusion

Les résultats obtenus suggèrent que les pourcentages molaires des espèces produites, le rapport H_2/CO ainsi que les différentes grandeurs physiques, puissance et conductance apparente, pourraient être décrites par des fonctions continues en fonction des rapports H/C et H/O. La nature de l'alcool semblerait ne pas intervenir d'après ces résultats. Cette observation nécessite cependant d'autres expérimentations ainsi qu'un appui théorique pour être validée.

V. Autres mélanges

Après la présentation des résultats obtenus avec divers alcools, cette partie de ce chapitre est dédiée aux résultats obtenus par traitement plasma d'huiles de pyrolyse et par

traitement plasma du bois. Complémentairement sont joints les résultats obtenus par traitement plasma de l'ammoniac.

V.1 Traitement des huiles de Pyrolyse

V.1.1 Introduction

Dans ce paragraphe nous reportons les résultats obtenus par J. Luche [9] au cours de la réalisation du programme Pyroplasm. Ces résultats sont ajoutés aux résultats de cette thèse afin de permettre une discussion générale englobant un maximum de substances traitées par plasma non thermique.

Les expériences ont été réalisées à la pression atmosphérique, avec les bio-huiles légères (HPL) et lourdes (HPH). Ces dernières ont été obtenues à partir de la pyrolyse rapide en fonction de la température de la paroi du réacteur cyclone (réacteur de pyrolyse) du LRGP à Nancy (tableau 4.20).

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

Tableau 4.20 : Compositions molaires des bio-huiles (en base sèche) obtenues au LRGP.

Ces différentes huiles ont été injectées dans un réacteur plasma de type « Statarc » en présence de vapeur d'eau. Le mélange gazeux produit a été refroidi à une température inférieure à -20°C et il a été qualifié et quantifié en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Un exemple de résultats expérimentaux est montré dans le tableau 4.21.

$P_0 = 1\text{atm},$ $T_0 = 25^{\circ}\text{C}$	Débit huiles : 1.6 mL.h^{-1}	Quantité liquide injectée	H_2 (%)	CH_4 (%)	CO (%)	CO_2 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)	C_2H_2 (%)	$> \text{C}_2\text{H}_2$
HPL	+ H_2O	2 mL	68.55	0.47	5.38	25.39	0.10	0.03	0.08	oui
HPH			69.44	0.87	13.19	15.97	0.27	0.03	0.23	-

Tableau 4.21 : Résultats des huiles de pyrolyse légères et lourdes après traitement plasma.

L'analyse globale des résultats fait apparaître la forte corrélation entre les concentrations des produits gazeux de traitement (essentiellement H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , C_2H_2 , C_2H_4), la nature de l'huile de pyrolyse et la présence d'eau.

V.1.2 Résultats : analyses CPG des gaz de sortie après condensation

Des analyses ont été effectuées afin d'étudier les différents paramètres influant la composition du mélanges gazeux produits après traitement plasma. Les conditions expérimentales de production de ces huiles sont décrites dans le tableau 4.22.

Nature des huiles	T _{paroi} du réacteur cyclone (K)	Débit d'injection des huiles dans le réacteur plasma (mL.h ⁻¹)	Mélange des huiles dans l'eau
HPL	900	1.6	0%
HPH	1000	4	50%
HPL	1200	7	0%

Tableau 4.22: Conditions expérimentales (Les températures sont issues des documents LRGP).

Les fractions molaires des gaz secs ainsi que le rapport H₂/CO sont représentés sur la figure 4.69 en fonction de la température de paroi du réacteur cyclone. D'autres espèces chimiques, telles que le méthane et les hydrocarbures en C₂, ont été identifiés et présentent des fractions molaires inférieures ou égales à 0,02.

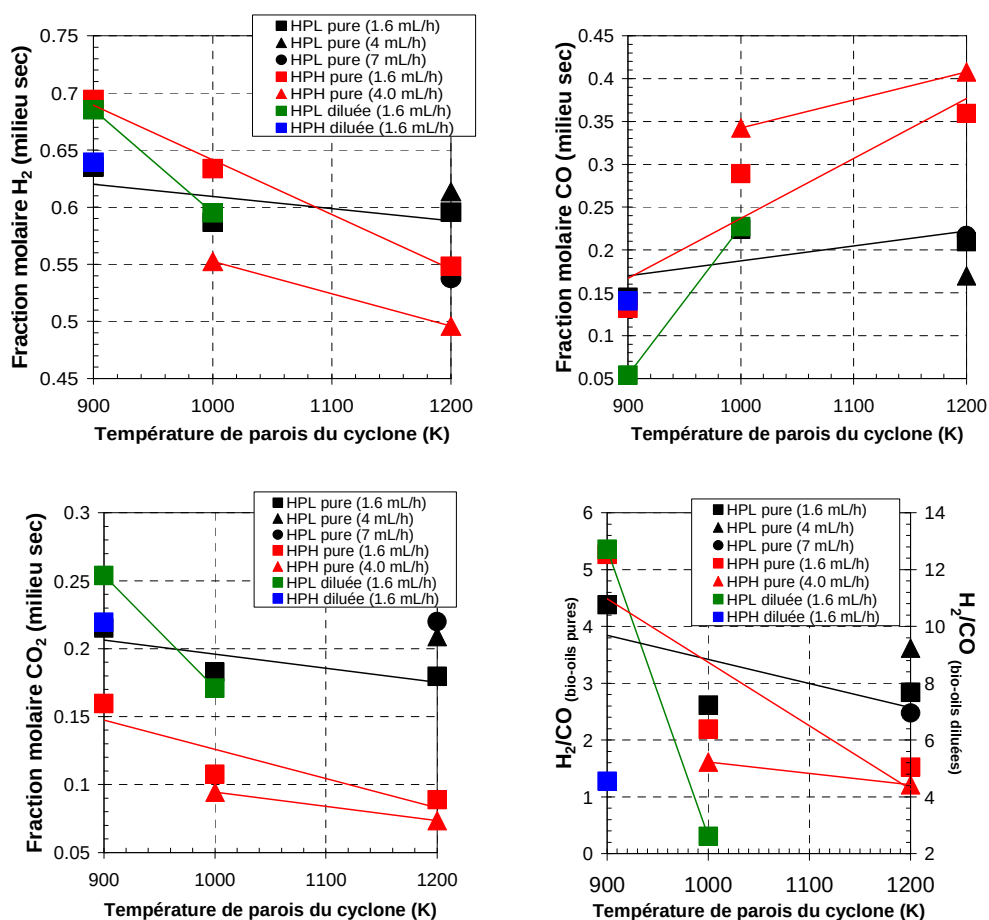


Figure 4.69: Résultats expérimentaux (la dilution des huiles se fait dans l'eau).

Les résultats de la figure 4.69 montrent que le reformage des bio-huiles par plasma non-thermique est dépendant de 4 paramètres :

- La température de paroi du réacteur de pyrolyse (réacteur cyclone) : quand la température de paroi augmente de 900 à 1200 K, les fractions molaires de H_2 et CO_2 ainsi que le rapport H_2/CO diminuent alors que la fraction molaire de CO augmente. Ce type de comportement est observé pour toutes les bio-huiles utilisées (pures ou diluées) quelque soit le débit d'injection de ces huiles entre 1.6 et 7 $mL.h^{-1}$.
- La nature des bio-huiles : le reformage par le plasma des bio-huiles lourdes produit des quantités plus importantes de H_2 (excepté à 1200 K) et CO et des quantités de CO_2 plus faibles comparées aux quantités mesurées avec les huiles légères.
- La concentration des bio-huiles dans les mélanges eau-huile : dans le cas du reformage des bio-huiles pures et des bio-huiles diluées, les fractions molaires de H_2 , et de CO_2 ainsi que le rapport H_2/CO augmentent.
- Le débit d'injection des bio-huiles dans le réacteur plasma : quelque soit le type d'huile utilisée, nous n'observons pas de variations significatives sur les fractions molaires de H_2 , CO , CO_2 , ainsi que sur le rapport H_2/CO lorsque le débit des bio-huiles dans le réacteur plasma augmente de 1,6 à 7 $mL.h^{-1}$.

V.1.3 Conclusion

Le traitement par le réacteur Stataarc, des bio-huiles légères ou lourdes, produites par pyrolyse rapide du bois, conduit à la production de gaz de synthèse (H_2+CO) et CO_2 à des taux respectivement de 20-25 (% masse) et 10-15 (% masse). Un rapport H_2/CO élevé peut être obtenu pour les huiles en émulsion dans l'eau, obtenues à faible température de paroi du réacteur cyclone (900 K). Le traitement des HPL par le plasma conduit à un rapport H_2/CO plus important que pour les HPH. Le débit d'injection des huiles dans le réacteur plasma a peu d'influence sur les quantités de gaz de synthèse et de CO_2 produites.

V.2 Etude d'un traitement plasma du bois

Rappelons que la description du réacteur utilisé a été faite au chapitre dispositifs expérimentaux et présentée au début de ce chapitre. Néanmoins, nous rappelons ci-dessous le schéma expérimental pour le traitement du bois.

V.2.1 Protocole expérimental

L'électrode supérieure du réacteur Statac est constituée d'une fine électrode de graphite entourée d'un cylindre de hêtre. La décharge est initiée dans la vapeur d'eau. L'évaporation de l'eau est produite par l'échauffement de l'électrode inférieure généré par la chute de tension au niveau de cette électrode. La technique d'injection de l'eau correspond à la technique « IPE ».

Au démarrage, la colonne du plasma se développe uniquement entre les électrodes en graphite. Par la suite, la décharge peut se déplacer sur la surface de bois recouverte de carbone pour l'attaquer plus profondément. A la sortie du réacteur et après condensation, le gaz sec produit a été analysé par la CPG.

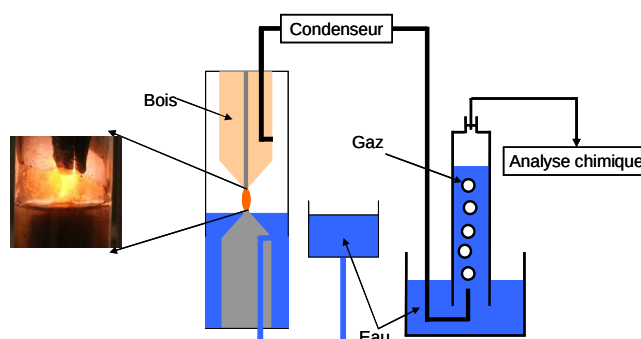


Figure 4.70 : Dispositif expérimental utilisé dans le traitement du bois.

V.2.2 Analyse chimique

Dans le traitement du bois, nous avons limité l'étude expérimentale à l'influence de la distance inter-électrodes sur les concentrations des espèces produites, le débit de gaz produit et la puissance électrique absorbée.

Une réaction globale de vaporeformage du bois peut être écrite ainsi:



$$\Delta_r H_{(298\text{K})} = 5758,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans le tableau 4.23, nous présentons les résultats obtenus pour deux valeurs de la distance inter-électrodes ($D_{\text{int}} = 1\text{cm}$ et $D_{\text{int}} = 2,5 \text{ cm}$). Les espèces observées sont principalement H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Les hydrocarbures C_2 ont été détectés avec des concentrations toujours inférieures à 0,5%.

D_{int} (cm)	Analyse de gaz sec produit (%mol)							Débit de gaz produit (L/h)
	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	
1	57,8	17,9	22,5	1,2	0,33	0,25	0,04	5,6
2,5	58,3	19,3	19,7	2,3	0,16	0,27	0,09	13,6

Tableau 4.23 : Concentration des espèces produites en gaz sec et débit de gaz produit (L/ h) en fonction de la distance inter-électrodes.

Nous constatons que les concentrations des espèces produites sont du même ordre de grandeur pour les deux distances étudiées. Cependant, le débit de gaz produit augmente de 5,6 L/h à 13,6 L/h lorsque la longueur de la colonne plasma augmente de 1 cm à 2,5 cm.

Les résultats obtenus lors de ces expériences ont montré un bon accord avec ceux calculés théoriquement à partir des coefficients stœchiométriques de la réaction générale de vaporeformage du bois (R 4.13). Le tableau 4.24 regroupe les résultats obtenus avec la comparaison entre les valeurs calculées et celles obtenues expérimentalement.

H ₂ (% mol)		CO ₂ (% mol)		CO (% mol)	
Cal.	Exp*.	Cal.	Exp*.	Cal.	Exp*.
61	58	19	18	19	21

Tableau 4.24 : Comparaison des résultats calculés et expérimentaux

(* : Une valeur expérimentale est la moyenne de deux valeurs obtenues pour chaque distance).

Afin d'interpréter les résultats obtenus, deux réactions principales ont été prises en considération car elles semblent être les plus représentatives du milieu réactionnel.



Comme dans les études réalisées sur les alcools, nous avons tenté d'interpréter le rôle de la réaction WGS sur la concentration des espèces majoritairement produites. On suppose que le bois réagit d'abord avec la vapeur d'eau en produisant du CO et du H₂. Ensuite une partie de CO réagit avec la vapeur d'eau afin de produire le CO₂ et d'augmenter la quantité de H₂ produit (figure 4.71).

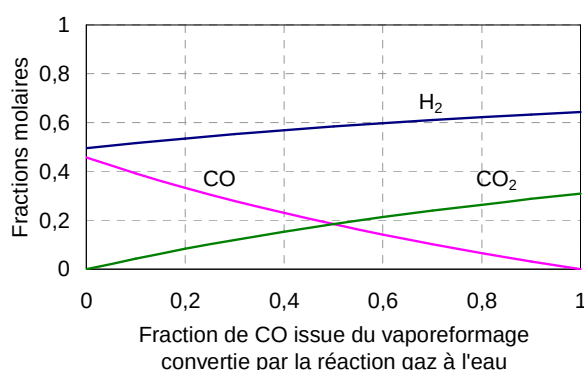


Figure 4.71 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois.

Pour les deux distances inter-électrodes étudiées, nous avons tracé sur la figure 4.71 les horizontales en pointillés des valeurs mesurées expérimentalement.

L'intersection entre ces horizontales et les évolutions des fractions molaires (H_2 , CO et CO_2) tracées en fonction de la fraction de CO qui a réagit par la réaction (R.4.5) donne la quantité théorique de CO convertie. Théoriquement les trois flèches tracées sur le graphique doivent se superposer. Les deux graphiques ci-dessous correspondent aux deux distances inter-électrodes.

- Résultats obtenus pour une distance de 1 cm

Distance inter-électrodes (cm)	H_2 exp (% mol)	CO exp (% mol)	CO_2 exp (% mol)
1	57,8	22,5	17,9

Tableau 4.25 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour ($d = 1$ cm).

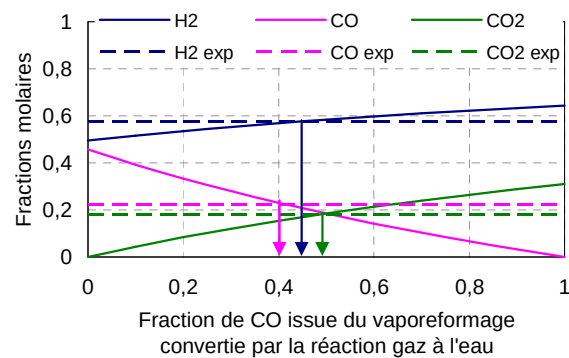


Figure 4.72 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois ($d_{int} = 1$ cm).

- Résultats obtenus pour une distance de 2,5 cm

Distance inter-électrodes (cm)	H_2 exp (% mol)	CO exp (% mol)	CO_2 exp (% mol)
2,5	58,3	19,7	19,3

Tableau 4.26 : Récapitulatif des valeurs expérimentales pour ($d = 2,5$ cm).

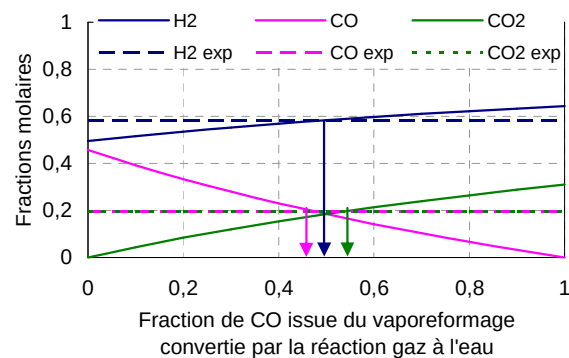


Figure 4.73 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois ($d_{int} = 2,5$ cm).

D'après ces graphiques, on peut considérer que le schéma d'analyse proposé permet de décrire les résultats obtenus expérimentalement quelque soit la distance inter-électrodes.

V.2.3 Analyse physique

Nous présentons sur la figure 4.74 les variations temporelles de la tension et du courant électrique pour les deux distances inter-électrode.

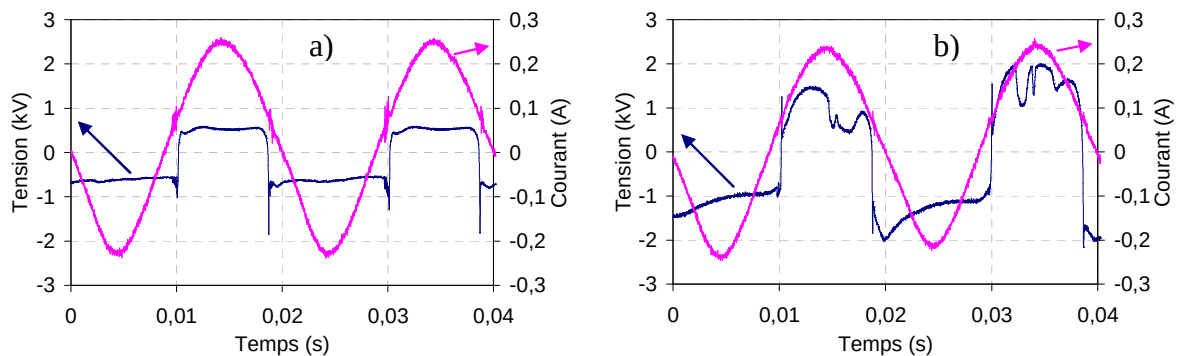


Figure 4.74 : Evolution temporelle du tension et du courant. a) 1 cm et b) 2,5 cm.

Lorsque la distance inter-électrodes augmente, la colonne ionisée s'allonge ce qui entraine une augmentation de la tension entre les électrodes. On remarque une dissymétrie importante du signal avec des perturbations et un rapport cyclique différent de 0,5. Ce comportement est dû à la dissymétrie des électrodes qui n'ont pas la même nature et la même géométrie. Les perturbations temporelles sont générées par les déplacements du pied de la décharge sur la surface « carbonisée » du bois. Etant donné que le courant est fixé par l'alimentation électrique ($I_{\max} \sim 0,25$ A), la puissance électrique augmente en fonction de l'allongement erratique de la colonne ionisée (figure 4.75).

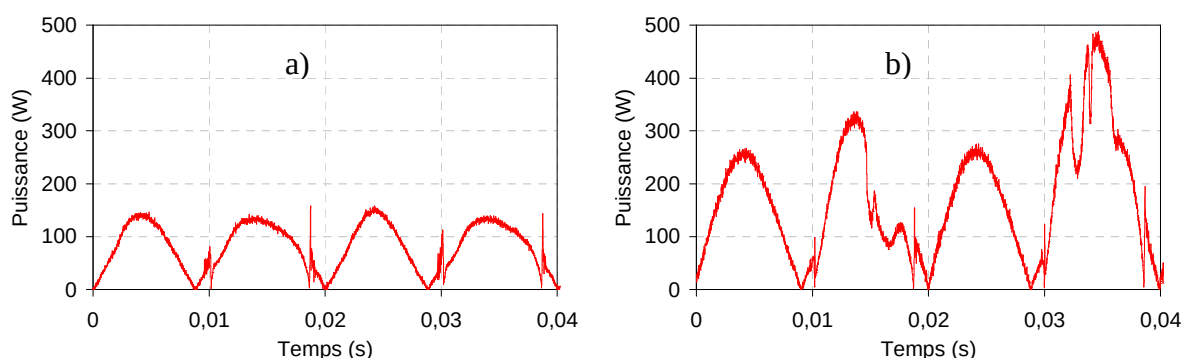


Figure 4.75 : Puissance électrique en fonction du temps. a) 1 cm et b) 2,5 cm.

V.2.4 Comparaison énergétique entre le bois et le gaz de synthèse.

Dans cette partie, nous avons comparé l'énergie fournie par la combustion d'une masse de bois à celle produite par la combustion du gaz de synthèse issu de la conversion plasma de cette même masse de bois.

Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) d'un combustible est l'énergie dégagée sous forme de chaleur lors d'une réaction de combustion complète. Le pouvoir calorifique inférieure d'un mélange (PCI_m) est calculé à partir de la relation suivante:

$$PCI_m = \sum (x_i \times PCI_i) \quad (\text{Eq. 4.13})$$

Où x_i et PCI_i représentent, respectivement, la fraction molaire et le pouvoir calorifique inférieur de chaque constituant du mélange.

Les PCI théoriques de H_2 et de CO sont respectivement de 241 et 283 kJ.mol^{-1} . A la sortie du réacteur, et pendant 45 min d'expériences, le volume de gaz produit est égal à 7,2 L. le pouvoir calorifique inférieur du mélange gazeux (PCI_m) est de 58 kJ.

Dans cette expérience, la masse de bois introduite initialement est de 4g. Cette masse a été traitée par plasma pendant 45 min. Ce procédé a conduit à la consommation d'environ 60% de la masse introduite (2,5 g). Tenant compte du pouvoir calorifique du bois ($18.10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}$), l'énergie fournie par la combustion de 2,5 g est égale à 46 kJ.

L'énergie fournie par la combustion du bois est plus faible comparée à celle obtenue par la combustion de volume gazeux produit. Ce résultat montre que le traitement du bois par plasma non thermique génère un mélange libérant plus d'énergie que celle fournie par la combustion du bois (12 kJ pour 2,5 g du bois converti).

On peut conclure que le traitement plasma permet de mieux exploiter le potentiel énergétique de la biomasse, cela en supposant que ce procédé puisse avoir un rendement suffisant permettant des applications à l'échelle industrielle. L'intérêt de cette technique est cependant très lié à la source d'énergie électrique utilisée.

V.3 Etude de traitement de l'ammoniaque par plasma

V.3.1 Introduction

L'ammoniaque pourrait être considéré comme un moyen approprié pour le transport et le stockage d'hydrogène (1 litre de NH_3 liquide correspond à un stockage de 1290 litres H_2). L'ammoniaque peut être facilement obtenu et est peu coûteux comparé à l'hydrogène. Cela en

fait un candidat potentiel pour une utilisation en tant que transporteur d'hydrogène et plus spécifiquement pour les piles à combustible [10].

L'ammoniac peut être converti en hydrogène et en azote avec des rendements importants et l'azote généré peut être libéré dans l'atmosphère sans aucun impact environnemental significatif [11].

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de l'expérience avec l'ammoniaque est identique à celui utilisé dans le cas du vaporeformage des alcools par la méthode d'injection par pousse seringue « IPPS » avec un seul débit étudié $75,5 \text{ mL.h}^{-1}$.

V.3.2 Analyse chimique

Le mélange gazeux produit contient, en majorité et après élimination de l'eau, du H_2 et du CO. NH_3 non converti a aussi pu être détecté et quantifié par IRTF (figure 4.76).

Le tableau 4.27 montre la composition du gaz à la sortie du réacteur après condensation.

Mélange traité	Analyse du gaz sec produit (%mol)				Débit de gaz produit (L/h)
	H_2	CO	N_2	NH_3	
13% NH_3 dans l'eau	55,0	0,7	18,8	25,4	9,9

Tableau 4.27 : Concentration des espèces produites en gaz sec (%mol) et le débit de gaz (L/h) à partir de l'ammoniaque (13 % NH_3).

La figure 4.76 présente les différentes espèces identifiées en sortie de réacteur par IRTF.

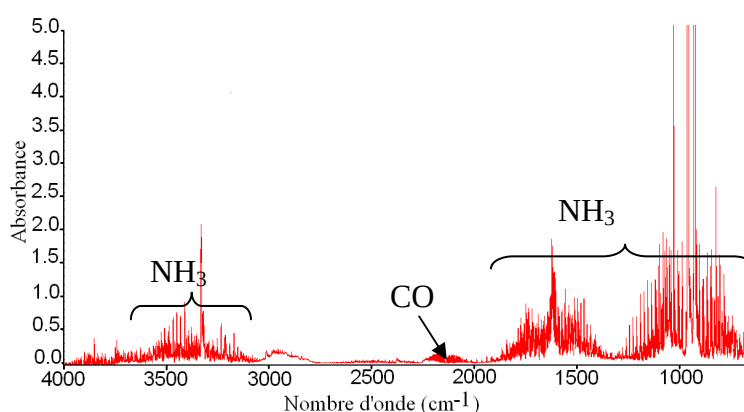


Figure 4.76 : Spectre IRTF obtenu avec un mélange $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ (13%) traité par plasma (débit total du liquide : $75,3 \text{ mL/h}$).

D'après le spectre ci-dessus, on observe une quantité du NH_3 non transformé et une très faible quantité de CO. Le CO détecté est produit à partir de réactions entre les électrodes de graphite et les espèces oxygénées produites dans la décharge (OH , $\text{O}...$), comme cela a déjà

été mentionné lors de l'étude sur le traitement de l'eau. On doit noter qu'un réacteur muni d'électrodes métalliques ne doit pas produire de CO.

V.3.3 Comparaison entre la solution d'ammoniaque – eau et l'eau

Afin d'analyser le rôle de l'ammoniaque dans l'eau sur la composition de mélange et le débit du gaz produit, une comparaison a été effectuée entre les résultats obtenus avec l'eau pure et ceux obtenus avec l'ammoniaque pour un débit de liquide d'entrée identique ($75,3 \text{ mL.h}^{-1}$).

Du point de vue chimique, le tableau 4.28 montre les résultats obtenus avec l'eau et la solution ammoniac – eau.

Mélange traité	Analyse du gaz sec produit (%mol)						Débit de gaz produit (L/h)
	H ₂	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	NH ₃	
Eau	66,1	-	7,1	26,7	-	-	0,59
13% NH ₃ dans l'eau	55,0	0,7	-	-	18,8	25,4	9,9

Tableau 4.28 : Comparaison entre les résultats obtenus avec l'eau et ceux obtenus avec l'ammoniac.

Le pourcentage molaire de H₂ obtenu à partir du mélange d'ammoniaque-eau est légèrement inférieur à celui obtenu par le traitement d'eau. L'effet marquant de l'ajout de l'ammoniac est la faible quantité de CO produite et l'absence de CO₂ ainsi qu'un débit du gaz produit plus important (0,6 L/h dans le cas d'eau et 9,9 L/h dans le cas de l'ammoniaque-eau).

Du point de vue physique, on présente sur la figure 4.77, la variation temporelle de la puissance électrique a) dans le cas de l'eau et b) dans le cas d'un mélange ammoniac – eau.

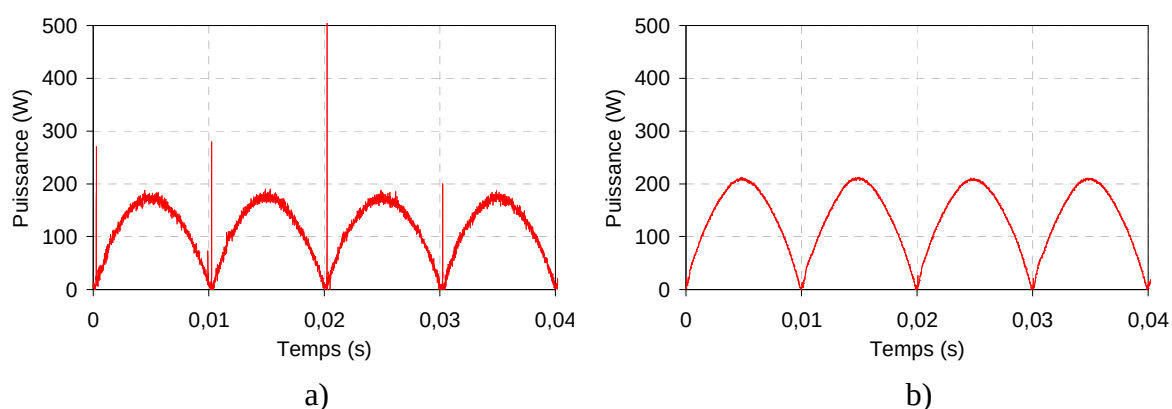


Figure 4.77 : Evolution temporelle de la puissance électrique moyenne
a) Cas de l'étude de l'eau et b) Cas de l'étude de l'ammoniaque - eau.

La puissance électrique moyenne absorbée dans le cas du mélange ammoniacque- eau (135W) est légèrement plus élevée que celle obtenue avec l'eau pure (113W). Cette différence peut être expliquée par la présence de l'ammoniaque dans le mélange traité.

V.3.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux ont montré que le réacteur Stataarc a la capacité de convertir des mélanges autres que les alcools, l'ammoniaque par exemple. L'intérêt de l'ammoniaque serait de permettre la production d'hydrogène suffisamment pur pour alimenter les piles à combustibles. Le coût énergétique, dans le cas d'exploitation industrielle, doit cependant être évalué afin de qualifier ce procédé.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des caractéristiques des mélanges injectés influençant la production des différentes espèces, la puissance électrique, le coût énergétique du procédé ainsi que les taux de conversion.

Nous avons commencé par l'étude d'un plasma dans la vapeur d'eau, considérée comme référence, afin de faire ressortir des bases d'interprétation pour les autres mélanges

Le choix des molécules s'est porté sur celles pouvant représenter un traitement de biomasse afin d'interpréter leur comportement vis-à-vis du traitement plasma.

Nous avons montré, pour les mélanges étudiés, que l'ajout d'eau augmente la quantité de H_2 et CO_2 alors que celle du CO diminue ; cela a été interprété en considérant la réaction de Water Gaz Shift (WGS).

Nous avons remarqué dans le cas d'une injection par évaporation « IPE » que la quantité de CO_2 produite est faible par rapport à celle produite dans le cas d'une injection par pousse seringue « IPPS ». Ce résultat a été interprété par le fait que le mélange injecté dans le cas d'une IPE doit s'évaporer et ensuite se dissocier après un contact du plasma, tandis que dans le cas d'une IPPS le liquide subit un échauffement progressif lors de l'injection et arrive à l'état gazeux directement au niveau d'une zone plasma à haute température.

La conversion des différentes molécules augmente en fonction de la quantité de l'alcool injecté dans les mélanges contenant du méthanol et de l'éthanol. Ces effets n'ont pas été constatés pour le phénol qui était fortement dilué.

La comparaison entre les alcools en fonction des rapports H/C et H/O pour les deux méthodes d'injection a montré que les différentes grandeurs physiques et chimiques

pourraient être décrites par des fonctions continues et que la nature de l'alcool n'avait pas d'influence sur ces grandeurs.

Nous avons aussi observé qu'un traitement par plasma des bio-huiles légères ou lourdes conduit à la production de gaz de synthèse (H_2+CO) avec un rapport H_2/CO pouvant être supérieur à 4. Le débit d'injection des huiles dans le réacteur plasma a peu d'influence sur la composition du mélange gazeux produit.

De plus, les expériences effectuées par un traitement direct de bois par plasma, ont conduit à des résultats intéressants à savoir que le mélange gazeux produit par la conversion d'une masse donnée de bois, fournit, par combustion, plus d'énergie que la combustion de la masse de bois convertie.

L'utilisation de l'ammoniaque, dans notre étude, a montré la possibilité de sa conversion par plasma afin de produire de l'hydrogène utilisable pour l'alimentation de piles à combustible.

VII. Références bibliographiques

- [1] A. Damien, Techniques de l'ingénieur, (1992).
- [2] K. Ledjeff-Hey, V. Formanski, Th. Kalk, J. Roes. Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells. *Journal of Power Sources* 71, 199–207, (1998)
- [3]. E. Stromsoe, H. G. Ronne, and A.L. Lydersen. Heat Capacity of Alcohol Vapors at Atmospheric Pressure; Technical University of Norway, Trondheim, Norway
- [4] X. Zhen Liu, C.J LIU, B. Eliasson. Hydrogen Production from Methanol Using Corona Discharges. *Chinese Chemical Letters*, 14-6, 631, (2003)
- [5] H. Nishioka, H. Saito, T. Watanabe, *Thin Solid Films* 518, 924–928, (2009)
- [6] L. Bromberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, N. Alexeev, N. Samokhin, K. Hadidi, J. Palaia, N. Margarit-Bell. On board plasmatron hydrogen production for improved vehicles. PSFC JA-06-03, (2006).
- [7] J. Michałowicz, W. Duda. *Polish Journal of Environmental Studies*.16-3, 347, (2007)
- [8] GRI - Mech 3.0 G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C.Gardiner Jr., V. Lissianski, and Z.Qin. www.me.berkeley.edu/gri.mech
- [9] Projet ANR-06-BIOE-004-41 (2009)

- [10] K. Kordesch, J. Gsellmann, and M. Cifrain, "Revival of Alkaline Fuel Cell Hybrid Systems for Electric Vehicles," 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, November 16-19, Palm Springs, CA, p. 387-390, (1998)
- [11] K. Kordesch, V. Hacker, K. Reichmann, M. Cifrain and T. Hejze. The Safe and Economic Revival of Alkaline Hydrogen/Air Fuel Cells with Circulating Electrolytes. Recommended for Vehicles using Battery Hybrid Systems and Hydrogen from Ammonia Crackers.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de caractériser un plasma non thermique et d'étudier l'influence des différents paramètres à savoir la composition et la nature du mélange liquide injecté, le débit d'injection, le mode d'injection sur les quantités de gaz obtenus lors de traitement des différents mélanges par plasma non thermique. Ces travaux s'inscrivent dans la thématique biomasse développée depuis plusieurs années au GREMI dans le cadre des recherches sur les énergies du futur.

Dans un premier temps, une étude physique a été effectuée afin de comprendre le comportement de la décharge dans la vapeur d'eau que nous avons considéré comme une référence pour l'interprétation des résultats obtenus avec les différents mélanges traités. L'étude spectroscopique nous a permis de déterminer la température du canal ionisé qui est environ de 7100 K. Cette valeur a été confirmée par un modèle simplifié de Raizer.

L'accent a été mis sur trois molécules modèles représentatives de la biomasse (méthanol, éthanol et phénol) permettant de représenter le milieu et des schémas réactionnels simplifiés de conversion de biomasse par plasma non thermique. Cette étude nous a permis de comparer les trois alcools choisis ainsi que les techniques d'injection du mélange.

A partir des pourcentages molaires des espèces produites dans le mélange gazeux, nous avons proposé des interprétations possibles concernant les mécanismes mis en jeu dans les changements observés sur les concentrations mesurées quand les compositions initiales et les débits d'injection sont modifiés.

Nous avons commencé par la technique d'injection par évaporation, « IPE », dont le seul paramètre étudié était la composition de l'alcool dans le mélange traité. Cette étude a concerné uniquement les mélanges méthanol – eau et éthanol – eau. Nous avons montré, dans le cas des mélanges méthanol – eau, que la fraction molaire d'alcool initiale a peu d'influence sur la composition des mélanges gazeux produits. Par contre, le débit de gaz produit augmente de 140 % et le coût énergétique de production d'un kilogramme de H_2 diminue de 103 % quand la quantité de méthanol présente dans le mélange initial passe de 0,09 à 0,58. Quant aux mélanges éthanol – eau, nous avons noté une légère augmentation des quantités de H_2 et de CO_2 formés. Quand la concentration d'éthanol dans le mélange initial augmente de 0,07 à 0,49 les débits de gaz produits ainsi que le coût énergétique d'un kilogramme de H_2 restent sensiblement constants.

Nous avons également confirmé les résultats de la littérature à savoir que plus la quantité d'éthanol est élevée, plus les concentrations de H_2 et CO_2 diminuent.

Nous avons ensuite entamé la méthode injection par pousse seringue, « IPPS », où nous avons étudié l'influence de deux paramètres : la composition et le débit du mélange injecté. Une importante augmentation des quantités en H_2 et CO_2 (de 58 % à 66 % pour le H_2 et de 2 % à 14 % pour le CO_2) a été observée lors du traitement de l'éthanol et du méthanol dans le cas de concentrations décroissantes à débit constant. Ces expériences nous ont permis de décrire les réactions se produisant lors de la conversion par plasma. L'ajout d'eau modifie la composition des produits de la réaction globale de vaporeformage du méthanol et de l'éthanol, la réaction de gaz à l'eau (WGS) intervient en enrichissant le gaz en hydrogène. Dans le cas du phénol, la variation du débit à concentration constante ainsi que la variation de concentration à débit fixe n'a pas d'influence sur les quantités des espèces produites, ce résultat peut être expliqué par la faible quantité de phénol dans le liquide traité.

Nous avons ensuite effectué une étude comparative entre les trois alcools, méthanol, éthanol et phénol dans les mêmes conditions opératoires (75,3 mL/h de débit de liquide). Pour cela, nous avons comparé l'effet de la composition atomique du mélange en calculant les rapports atomique (H/C et H/O). Les résultats obtenus ont montré que la quantité des espèces produites, le débit de gaz, la puissance électrique ainsi que le coût énergétique de production de 1 kg H_2 sont indépendantes de la nature de l'alcool et dépendent des rapports atomiques H/C et H/O du mélange injecté.

Globalement, la proportion de H_2 obtenue dans un mélange de gaz secs est toujours comprise entre 55 % et 70 % quelque soit le mélange traité et quelque soit la technique d'injection utilisée.

Nous avons aussi étudié la possibilité et la capacité de notre réacteur à traiter d'autres mélanges que des alcools. Nous avons réalisé des expériences avec l'ammoniaque (NH_3 en solution) qui est facilement transportable et stockable et qui peut constituer une source d'hydrogène. Nous avons observé, pour le débit d'injection (75,3 mL/h), que la concentration de H_2 (55 %) obtenu est légèrement plus faible que celle produite à partir des alcools (~ 66 %). Par contre, l'avantage de la conversion de l'ammoniaque par plasma réside dans la possibilité d'obtenir de l'hydrogène avec de très faibles quantités de CO : cela concerne principalement les applications piles à combustible.

Enfin, une attaque directe du bois par le plasma en présence de la vapeur d'eau a été effectuée. Nous avons étudié l'influence de la distance inter-électrodes. Les résultats ont

montré que les concentrations des espèces produites restent du même ordre de grandeurs que pour les alcools. Les débits de gaz produits sont différents selon la distance inter-électrode. En effet lorsque la distance augmente, le débit du mélange gazeux augmente. Nous avons aussi relevé une dissymétrie des signaux électriques dans le comportement du réacteur quand la distance inter-électrode augmente. Cette dissymétrie s'explique par une différence de la géométrie des électrodes (nature et forme).

Afin de comprendre les phénomènes observés dans le plasma et de discuter son influence sur la concentration des produits en sortie du Statarc, nous avons assimilé le réacteur à deux PFR (Plow flow Reactor) consécutivement. Ce modèle a été établi uniquement pour différents mélanges de méthanol lors d'une injection par seringue. Cette modélisation chimique a donné des résultats représentatifs des résultats expérimentaux obtenus. Il faut aussi noter que la présence du premier réacteur PFR, est nécessaire afin d'obtenir des résultats compatibles avec les expériences.

Globalement, notre étude nous a permis une compréhension et une caractérisation de la décharge hors équilibre type Statarc du point de vue physico-chimique. Il serait intéressant de faire un couplage d'un modèle cinétique et un modèle hydrodynamique afin de mieux comprendre les différences entre les résultats obtenus.

Les performances du réacteur utilisé ne sont pas suffisantes pour envisager une application directe de cette technologie. Cependant, ces études montrent que l'on doit générer des colonnes plasma les plus longues possibles afin d'améliorer le rendement des réacteurs ; de telles solutions ont été déjà testées dans des systèmes Glidarc.

Les résultats obtenus sont donc déterminants pour aider à la conception de réacteurs de plus forte puissance tels que ceux qui seront développés dans la nouvelle installation de gazéification assistée par plasma qui sera prochainement mise en place au GREMI.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1.1 : Evolution des espèces produites d'un mélange CO – H ₂ en fonction de la longueur réactionnelle	12
Figure.1.2 : photographie d'un gazogène.....	15
Figure 1.3 : Principe d'un gazéifieur à co-courant réf. : XYLOWATT	18
Figure 1.4 : Installation intégrée en fonctionnement sous N ₂ à un débit de 43 NL/min.	21
Figure 1.5 : Influence du plasma sur les pourcentages massiques des composés produits.	23
Figure 1.6 : Distribution des micro-décharges pour une DBD (plan - plan) avec alimentation impulsionnelle unidirectionnelle.	25
Figure 1.7 : Photographie des micro-décharges dans une DBD plan – plan. Réf.....	26
Figure 1.8 : Structure d'un réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre. Réf.....	26
Figure 1.9 : Photographie des micro-décharges dans une décharge couronne de type fil-cylindre avec le temps d'expansion correspondant.	27
Figure 1.10 : Principe de fonctionnement et photographie des décharges dans un dispositif à décharges glissantes de type "GLIDARC".	28
Figure 1.11 . Photographie de la décharge glissante tournante dans l'air.	28
Figure 1.12 : Schéma de la torche plasma et photographie de la décharge.....	29
Figure 1.13 : Schéma de fonctionnement du réacteur plasma et son alimentation électrique.	29
Figure 1.14 : Evolution temporelle du courant et de la tension (Puissance électrique moyenne: 160 W).	30
Figure 1.15 : Schéma et photographie du réacteur plasma conçu et réalisé au GREMI pour le traitement des huiles de pyrolyse.	30
Figure 1.16 : Photographies de la décharge à des temps d'exposition différents.	31
Figure 1.17 : Photographies de la décharge avec différents mélanges en utilisant le soufflage magnétique.	32
Figure 1.16 . Zone de transition d'une lampe de Xénon fonctionnant sous 5 atm [24].	34
Figure 1.19: Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma.....	35
Figure 1.20: Collision d'une molécule en mouvement avec les autres particules du gaz.	37
Figure 1.21 : Courbe des distributions de vitesses de particules à trois températures différentes.	41
Figure 2.1: Schéma du réacteur Statarc et photographie d'une décharge produite.....	52
Figure 2.2 : Géométrie d'une électrode dans le réacteur utilisé avec les différents canaux d'injection et de prélèvement.....	52
Figure 2.3 : Evolution temporelle du courant et de la tension : mélange CH ₃ OH+ H ₂ O.....	53
Figure 2.4 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par évaporation « IPE ».	53
Figure 2.5 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS » débit variable et concentration constante.....	55
Figure 2.6 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS » concentration variable et débit constant.	55
Figure 2.7 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences du traitement du bois.	56
Figure 2.8 : Schéma équivalent de l'alimentation par transformateur à fuites magnétiques.	57
Figure 2.9 : Schéma simplifié d'un appareil de la chromatographie en phase gazeuse.....	58
Figure 2.10 : un exemple de chromatogramme obtenu.	60
Figure 2.11 : Principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.	61
Figure 2.12 : Spectres de différents composés analysés.	63
Figure 2.13 : Exemple de spectre du mélange gazeux en sortie du réacteur plasma.	64
Figure 2.14 : Représentation générale du dispositif expérimental.	65
Figure 2.15 : Dispositif expérimental pour analyses spectroscopique.	65

Figure 2.16 : Spectre expérimental d'un mélange méthanol-eau de 300 à 850 nm.	66
Figure 3.1: Courant et tension d'une décharge de type « Stataarc » dans la vapeur d'eau - distance entre les électrodes : 10mm - Electrodes de carbone.	71
Figure 3.2 : Tension aux bornes de la décharge en fonction de la distance inter-électrodes.....	73
Figure 3.3 : Evolution du champ électrique au sein de la colonne ionisée en fonction de la distance inter électrodes.	73
Figure 3.4 : Illustration des hypothèses simplificatrices du modèle canal.	77
Figure 3.5 : Conductivité thermique de l'eau en fonction de la température.	78
Figure 3.6 : Logarithme népérien de la conductivité électrique de l'eau en fonction de l'inverse de la température.....	78
Figure 3.7 : Conductivité électrique sur l'axe de la décharge et conductivité électrique moyenne du canal en fonction de la température.	82
Figure 3.8 : Logarithme népérien de la conductivité électrique moyenne du canal en fonction de l'inverse de la température	82
Figure 3.9 : Conductivité électrique moyenne du canal et rayon de conduction en fonction de la température.....	83
Figure 3.10 : Evolution de la conductance en fonction du temps pour différentes concentrations d'éthanol.	85
Figure 3.11 : Influence de la concentration et la nature de l'alcool sur la conductance maximale de la colonne ionisée.	86
Figure 3.12 : Valeurs absolues du courant et de la tension dans le cas d'un mélange eau-phénol avec une concentration maximale en phénol (1,8 %).	86
Figure 3.13 : Influence de la concentration en phénol sur la conductance maximale de la colonne ionisée suivant l'alternance (G_{max} ou G_{min}).	87
Figure 3.14 : Conductance calculée de la colonne de plasma en fonction de la température axiale.	88
Figure 3.15 : Dispositif expérimental pour analyses spectroscopique.	91
Figure 3.16 : Spectre expérimental de CN entre 375 et 400 nm.	93
Figure 3.17 : Spectre synthétique de CN a) à 4000 K et b) à 9000 K.	93
Figure 3.18 : Détermination graphique de la température.	94
Figure 3.19 : Spectre expérimental d'émission de OH.	94
Figure 3.20 : Maxima exploités du spectre expérimental.	95
Figure 3.21 : Spectres synthétiques simulés de OH à 306.4 nm.....	95
Figure 3.22 : Spectre expérimental de C2. (O_2 : 0,471 L/mn ; CO : 0,049 L/mn – électrodes en carbone).	96
Figure 3.23 : Spectre synthétique a) à 3000 K et b) à 6000 K.	96
Figure 3.24 : Spectre expérimental d'un mélange méthanol-eau de 300 à 850 nm.	98
Figure 3.25 : Spectre expérimental d'un mélange éthanol-eau de 300 à 850 nm. Décharge dans le CO_2	99
Figure 3.26 : Spectre expérimental obtenu par une décharge dans le dioxyde de carbone.....	99
Figure 4.1 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par évaporation « IPE ».	102
Figure 4.2 : Dispositif expérimental utilisé lors des expériences dans le cas de l'injection par pousse seringue « IPPS ».	103
Figure 4.3 : Evolution temporelle du courant et de la tension pour le traitement de l'eau par Stataarc.....	106
Figure 4.4 : Diagramme de phase liquide vapeur	108
Figure 4.5 : Pourcentages molaires des espèces produites en fonction de la fraction molaire de méthanol injecté dans le liquide méthanol- eau.	110
Figure 4.6 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.	111
Figure 4.7 : Evolution temporelle de la tension et du courant ($X_{méthanol\ liquide} = 0,09$).	112
Figure 4.8 : Evolution de a) la conductance apparente (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.	112
Figure 4.9 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h) ; b) coût énergétique (kWh/kg H_2) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.	113
Figure 4.10 : Pertes énergétiques (Wh) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté.....	115

Figure 4.11 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.	117
Figure 4.12 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.	118
Figure 4.13 : Evolution temporelle du tension- courant ($X_{\text{éthanol}} = 0.07$).	119
Figure 4.14 : Evolution a) la conductance apparente (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.	119
Figure 4.15 : Evolution a) le débit de gaz produit (L/h) ; b) le coût énergétique (kWh/kg H_2) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.	120
Figure 4.16 : Pertes énergétiques (Wh) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté.	122
Figure 4.17 : Pourcentages molaires des espèces en sortie du Statac en fonction des rapports H/C et H/O (débit d'injection : 75,3 mL/h)	123
Figure 4.18 : Puissance électrique (W), débit de gaz produit (L/h) et coût énergétique (kWh/kg H_2) en fonction des rapports H/C et H/O (débit d'injection : 75,3 mL/h)	124
Figure 4.19 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection.	126
Figure 4.20 : Rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection	127
Figure 4.21 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit d'injection. ($X_{CH_3OH} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{CH_3OH} = 0,21$ symboles vides).	127
Figure 4.22 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection	129
Figure 4.23 : Rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection	129
Figure 4.24 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit d'injection. ($X_{C_2H_5OH} = 0,09$ symboles pleins) et ($X_{C_2H_5OH} = 0,16$ symboles vides).	130
Figure 4.25 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en fonction du débit d'injection,	131
Figure 4.26 : Rapport H_2/CO en fonction du débit d'injection, $X_{C_6H_5OH} = 0,018$	131
Figure 4.27 : Evolution a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction du débit.	132
Figure 4.28 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3$ mL/h).	133
Figure 4.29 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté	133
Figure 4.30 : Spectre IRTF pour un mélange H_2O-CH_3OH traité par plasma	134
Figure 4.31 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3$ mL/h).	134
Figure 4.32 : Variation du taux de conversion du méthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3$ mL/h).	135
Figure 4.33 : Evolution de a) la conductance (mS) ; b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3$ mL/h).	136
Figure 4.34 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique (kWh/kg H_2) en fonction de la fraction molaire de méthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3$ mL/h).	136
Figure 4.35 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol.	140
Figure 4.36 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH}=0,09$	141
Figure 4.37: Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH} = 0,29$	141
Figure 4.38 : Influence de la réaction WGS consécutive au craquage du méthanol pour $X_{CH_3OH} = 0,58$	141
Figure 4.39: Représentation du procédé plasma.	143
Figure 4.40 : Evolution de quelques espèces principales dans le PFR à 6000 K - 10% de méthanol.	143
Figure 4.41 : Evolution des espèces dans le PFR à 1500 K - 10% de méthanol.	143
Figure 4.42 : Concentration en hydrogène, comparaison modèle - expérience.	144
Figure 4.43 : Rapports H_2/CO comparaison modèle – expérience.	145
Figure 4.44 : Rapports CO/CO_2 comparaison modèle - expérience.	145

Figure 4.45 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	146
Figure 4.46 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté	147
Figure 4.47 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	147
Figure 4.48 : Variation du taux de conversion de l'éthanol et de l'eau en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	148
Figure 4.49 : Evolution de a) la conductance apparente (mS), b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	148
Figure 4.50 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique ($\text{kWh/kg}_{\text{H}_2}$) en fonction de la fraction molaire d'éthanol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	149
Figure 4.51 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol	151
Figure 4.52 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,07$	152
Figure 4.53 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,22$	152
Figure 4.54 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de l'éthanol pour $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,49$	152
Figure 4.55 : Pourcentages molaires des différentes espèces produites en gaz « secs » en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	153
Figure 4.56 : Rapport H_2/CO en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté	154
Figure 4.57 : Pourcentages molaires des espèces produites en gaz « humides » en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	154
Figure 4.58 : Variation du taux de conversion du phénol et de l'eau en fonction de la fraction molaire du phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	155
Figure 4.59 : Evolution de a) la conductance apparente (mS), b) la puissance électrique (W) en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	155
Figure 4.60 : Evolution du a) débit de gaz produit (L/h), b) coût énergétique ($\text{kWh/kg}_{\text{H}_2}$) en fonction de la fraction molaire de phénol dans le liquide injecté ($D_{inj} = 75,3 \text{ mL/h}$)	156
Figure 4.61 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage de phénol	157
Figure 4.62 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0,01$	157
Figure 4.63 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0,013$	158
Figure 4.64 : Influence de la réaction WGS consécutive au vaporeformage du phénol pour $X_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0,018$	158
Figure 4.65 : Pourcentages molaires des espèces produites en sortie du Statac « gaz secs » en fonction des rapports H/C et H/O	160
Figure 4.66 : Rapport H_2/CO en fonction des rapports H/C et H/O	161
Figure 4.67 : Puissance électrique et conductance en fonction des rapports H/C et H/O	162
Figure 4.68 : Débit de gaz produit (L/h) et coût énergétique de production de H_2 en fonction des rapports H/C et H/O	163
Figure 4.69 : Résultats expérimentaux (la dilution des huiles se fait dans l'eau)	165
Figure 4.70 : Dispositif expérimental utilisé dans le traitement du bois	167
Figure 4.71 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois	168
Figure 4.72 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois ($d_{int} = 1 \text{ cm}$)	169
Figure 4.73 : Influence de la réaction gaz à l'eau consécutive au vaporeformage du bois ($d_{int} = 2,5 \text{ cm}$)	169
Figure 4.74 : Evolution temporelle du tension et du courant. a) 1 cm et b) 2,5 cm	170
Figure 4.75 : Puissance électrique en fonction du temps. a) 1 cm et b) 2,5 cm	170
Figure 4.76 : Spectre IRTF obtenu avec un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ (13%) traité par plasma	172
Figure 4.77 : Evolution temporelle de la puissance électrique moyenne	173

Traitement par plasma non thermique d'alcools et produits issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse

Résumé :

Actuellement et en raison de la diminution des ressources pétrolières pour les années à venir, l'hydrogène ou le gaz de synthèse ($H_2 + CO$) sont considérés comme des vecteurs énergétiques qui pourraient permettre de répondre aux enjeux environnementaux et besoins énergétiques. L'exploitation de la biomasse constitue une réserve de carbone et d'hydrogène pouvant être transformée en carburant utilisable. Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches concernant la thématique de la conversion de biomasse par plasma non thermique. L'objectif de ce travail a été d'évaluer l'efficacité d'un réacteur plasma spécifique appelé "Statarc" pour la production de gaz de synthèse à partir de composés issus de la biomasse. Afin de caractériser le comportement du réacteur "Statarc", une étude physique de la décharge dans la vapeur d'eau a d'abord été effectuée. Ce travail préliminaire a été considéré comme une base de référence pour l'interprétation des différents résultats obtenus avec des molécules issues de la biomasse : méthanol, éthanol et phénol. Dans tous les cas étudiés, la concentration en Hydrogène obtenue dans les gaz secs ne dépasse pas 66 %. Des bilans énergétiques et chimiques ont été établis afin d'évaluer les différentes pertes dans notre système. Des essais sur le traitement de l'ammoniaque, représentatif d'autres sources hydrogénées, ont montré l'efficacité de notre réacteur plasma pour la production de gaz de synthèse. Un traitement direct du bois nous a permis de déduire que le traitement plasma génère un mélange gazeux libérant plus d'énergie que celle fournie par la combustion du bois consommé. Afin d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent dans le réacteur plasma, un modèle chimique a été élaboré dans le cas des mélanges méthanol – eau. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail ouvrent des perspectives pour de futures modélisations.

Mots clés : Gaz de synthèse – Plasma non thermique – Biomasse – Statarc.

Non-thermal plasma treatment of alcohols and products of pyrolysis or gasification of biomass

Summary:

Currently and due to the decrease of oil resources for coming years, hydrogen or syngas ($CO + H_2$) are considered as energy vectors to environmental issues and energy needs. The exploitation of biomass provides a reserve of carbon and hydrogen which can be converted into usable fuel. The present work of this thesis is part of research on the topic of the biomass conversion by non-thermal plasma. The objective of this study is to evaluate the efficiency of a specific plasma reactor called "Statarc" for the production of syngas from biomass. To characterize the behaviour of the Statarc reactor, the physical study of the discharge in water vapour was first performed. This preliminary work is considered to a baseline to understand the results obtained with methanol, ethanol and phenol mixtures. In all the cases studied, the concentration obtained of H_2 in the dry gas does not exceed 66%. Chemical and energy balances are established to evaluate the losses in our system. Experiments on the treatment of ammonia, representing other hydrogenated compounds, have shown the efficiency of our plasma reactor to produce syngas. Direct treatment of wood has allowed us to deduce that the plasma treatment produces a gas mixture releases more energy than that provided by the combustion of consumed wood. To obtain a better understanding of phenomena that occur in a plasma reactor, a simple chemical model was developed in the case of the mixture of methanol - water. The experimental results obtained in this work imply perspectives for modeling.

Keywords: Syngas – Non thermal plasma – Biomass – Statarc.



**GREMI (Groupe de Recherche sur
l'énergétique des Milieux Ionisés)
14, rue d'Issoudun – B.P. 6744
45067 Orléans Cedex 2**

