



**HAL**  
open science

# Contribution au développement de technologies plasmas pour des applications énergétiques et environnementales

José Gonzalez-Aguilar

► **To cite this version:**

José Gonzalez-Aguilar. Contribution au développement de technologies plasmas pour des applications énergétiques et environnementales. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. tel-00526486

**HAL Id: tel-00526486**

**<https://theses.hal.science/tel-00526486>**

Submitted on 14 Oct 2010

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

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

---

# **CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE TECHNOLOGIES PLASMAS POUR DES APPLICATIONS ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTALES**

---

## Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée et soutenue publiquement par José GONZALEZ-AGUILAR

Le 18 juin 2007 à l'Université Paul Sabatier – Toulouse III

Jury :

Prof. Gilles FLAMANT (Président),  
Prof. Jean-Marie BARONNET (Rapporteur),  
Prof. Jean-Marie CORMIER (Rapporteur),  
Prof. Laurent FULCHERI (Examineurs),  
Prof. Alain GLEIZES (Examineurs),  
Prof. Daniel MORVAN (Examineurs),  
Prof. Manitra RAZAFINIMANANA (Examineurs)

---

## **Remerciements**

Dr Laurent Fulcheri,

Dr Maryline Moreno, Dr Jean-Damien Rollier, Dr Androus Kouprine,

M Eduardo Izquierdo, M Guillaume Petitpas, M Noël Traisnel

Prof D Mayer et Dr J Gosset,

Mme Christine Gschwind, Mme Lyliane Louault et au reste de membres du CEP (Ecole des Mines de Paris),

Dr T M Gruenberger, Dr F Fabry, Dr N Probst et Dr E Grivei (TIMCAL Belgium),

Prof G Flamant (CNRS-PROMES, France),

Dr Okuno et Prof J-C Charlier (Université Catholique de Louvain, Belgium),

Prof M Monthieux (CNRS-CEMES, France).

---

**SOMMAIRE**

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>I</b>
<b>I CURRICULUM VITÆ.....</b>	<b>1</b>
<b>II. SYNTHÈSE DE TRAVAUX DE RECHERCHE.....</b>	<b>3</b>
Introduction.....	3
I. Synthèse en phase gazeuse de nanostructures de carbone.....	5
II. Reformage.....	29
III. Décharges électriques dans la région de transition .....	41
Conclusions et Perspectives .....	61
<b>ANNEXE I. LISTE DE TRAVAUX ET PUBLICATIONS.....</b>	<b>63</b>
<b>ANNEXE III. ENSEIGNEMENT - COURS.....</b>	<b>69</b>
<b>ANNEXE IV. PROGRAMMES DE COOPERATION.....</b>	<b>71</b>
<b>ANNEXE V. MEMOIRES ET DIPLOMES DE 3<sup>ÈME</sup> CYCLE.....</b>	<b>73</b>
<b>ANNEXE VI. PUBLICATIONS ESSENTIELLES.....</b>	<b>75</b>
<b>ANNEXE VI. LISTE DE CONTRATS.....</b>	<b>77</b>



---

## I Curriculum Vitæ

### I – Etat civil

Nom/Prénom : GONZALEZ-AGUILAR / José  
Date de naissance : 24 novembre 1970  
Nationalité : Espagnole  
Situation militaire : Exempté des obligations militaires.  
Situation familiale : Vie maritale

#### Adresse professionnelle :

Centre Energétique et Procédés CNRS F.R.E. 2861  
Ecole des Mines de Paris  
Rue Claude Daunesse B.P. 207  
F-06904 Sophia-Antipolis France

e-mail : jose.gonzalez-aguilar@ensmp.fr  
Tél. : +33 (0)4 97 15 70 52  
Fax : +33 (0)4 93 95 75 35

#### Adresse personnelle :

Bât. New California  
1 Passage Wilson  
F-06160 Juan-Les Pins

e-mail: jose.gonzalez-aguilar@orange.fr  
Tél. : +33 (0)8 75 50 58 10 (fixe)  
Tél. : +33 (0)6 22 13 66 82 (mobile)

### II – Formation – Diplômes

Doctorat en Sciences Physiques « Etude théorique et expérimentale de plasmas pour des applications industrielles : Découpage par plasma » Thèse soutenue le 19 novembre 1999 à l'Université de Cantabria (UC), Espagne. Mention très honorable avec les félicitations du jury.

Février 1994 : DEA Physique « Etude des propriétés vibratoires de micro – agrégats métalliques ». Université de Cantabria.

Août 1993 : Diplôme en Sciences Physiques. Université de Cantabria.

### III – Situation actuelle

Depuis septembre 2006 :

Maître assistant associé de 2<sup>ème</sup> classe à l'Ecole nationale supérieure des Mines de Paris.

2005-2006 Ingénieur de recherche – Responsable de projets, Centre Energétique et Procédés ARMINES / Ecole des Mines de Paris (Sophia-Antipolis).

2003-2007 Participation à un projet de recherche sur la production de nanostructures de carbone par plasma thermique

2000-2004 Ingénieur de Recherche au CEP – ENSMP dans le cadre du Réseau Européen NanoComp « Large scale synthesis of carbon nanotubes and their composite materials ».

1999 Post-doctorat à l'Université de Cantabria (Espagne).

1994-1999 Participation à divers projets de collaboration UC - IBERDROLA : R&D de la technologie plasma (voire annexe VI).

### IV – Brevet et publications

Brevets : 2

Mémoires (travaux issus de la formation de 3<sup>ème</sup> cycle) : 1

Ouvrages : 1

Contribution à des ouvrages collectifs : 0

Articles dans des revues avec comité de lecture : 19 (dont 1 invité)

Communications : 40

Divers rapport contractuels : 6

### V – Participation à des sociétés savantes

Groupement Français de Combustion (GFP).

Institute of Electrical and Electronics Engineers, inc. (IEEE)

Société Française de Génie de Procédés (SFGP)

### VI – Autres

Habilitation à diriger des thèses dans les formations doctorales "Energétique" et "Génie des Procédés" de l'Ecole des Mines de Paris.

Co-organisateur du séminaire international « Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes : State of the Art », 9 octobre 2002, Sophia-Antipolis (FRANCE)

Rapporteur des travaux de doctorants dans le cadre de séminaires internes de suivi et d'évaluation de thèses.

Co-animateur du groupe de travail « nano » (GTN) du Centre Energétique et Procédés (2005).

## II. Synthèse de travaux de recherche

### Introduction

Ce mémoire d'habilitation présente l'essentiel de mes travaux de recherche. Il porte sur ma contribution à la recherche et le développement de procédés plasmas pour des applications énergétiques et environnementales. Ces travaux, qui sont devenus fortement pluridisciplinaires, ont eu comme seul dénominateur commun l'utilisation de **décharges électriques** de type **arc** dans le cœur du procédé. En fait, ce type de plasmas constitue aussi partie centrale de ma Thèse de Doctorat<sup>1</sup>.

J'ai démarré cette activité de recherche en parallèle au déroulement de ma thèse dans le cadre de plusieurs projets contractuels sur le **traitement de déchets** par plasma d'arc, notamment la destruction de carcasses métalliques contenant des restes de PCB<sup>2</sup> et la vitrification de déchets radioactifs de faible activité.

Après la soutenance de ma Thèse de Doctorat, je suis arrivé en 2000 au Centre Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris dans son établissement de Sophia-Antipolis comme ingénieur de recherche dans le cadre du projet européen NanoComp<sup>3</sup>. Mes travaux de recherche ont été orientés selon les axes de recherche de l'équipe plasma du CEP (ex CENERG) dont le responsable scientifique est M. Laurent Fulcheri. En 2000, le principal thème de l'équipe était le développement d'un procédé plasma thermique pour la synthèse de matériaux nanostructurés à base de carbone. Le procédé, assez mûr après des efforts soutenus de recherche depuis une dizaine d'années, est adapté pour pouvoir mener la synthèse de nanotubes et fullerènes. Ces recherches constituent le sujet de l'Habilitation à Diriger de Recherches de Laurent Fulcheri [1]. Mon intérêt principal se consacrait au développement des modèles numériques adaptés au calcul des propriétés radiatives des particules, du mouvement des arcs ou de la cinétique chimique lors du craquage d'hydrocarbures. Ensuite ces modèles étaient appliqués à la simulation thermohydraulique de l'écoulement à l'intérieur du réacteur. En parallèle et dans le cadre de NanoComp, je me suis intéressé par les mécanismes de croissance de nanoparticules et la caractérisation de nanocarbones ainsi que certains de leurs domaines applicatifs potentiels (**stockage d'hydrogène**).

En 2004, le Centre réalise une restructuration fruit d'une réflexion sur la projection de ses activités sur les années à venir. En particulier l'équipe plasma structure ses activités autour du développement de procédés plasma pour la conversion des hydrocarbures et leur utilisation rationnelle dans le contexte actuel d'épuisement des ressources et de limitation des émissions de gaz à effet de serre. Des nouveaux sujets apparaissent comme la **synthèse de nanostructures**, la **synthèse d'hydrogène**, la **conversion GTL** ou *Gas to liquid*..

A l'image de ses activités de recherche, ce mémoire est composé de trois parties que je qualifierais de complémentaires :

---

<sup>1</sup> Celle-ci portait sur le **découpage par plasma**, un sujet jusque là abordé de façon très succincte par la communauté scientifique. Les études sur le découpage par plasma étaient essentiellement consacrées à des recherches empiriques sur la qualité de la découpe et les performances des torches. Aujourd'hui les publications issues de ce travail sont citées dans l'état de l'art du sujet.

<sup>2</sup> PCB est l'abréviation d'une famille de produits industriels appelés polychlorobiphényles. Sa principale utilisation a été dans les équipements électriques industriels, en particulier les transformateurs, les condensateurs, les régulateurs de tension et les électro-aimants. Les PCBs permettent de dissiper la chaleur des dispositifs électriques tout en jouant le rôle de diélectriques efficaces non inflammables (isolants électriques). Les principales caractéristiques des PCB sont leur stabilité chimique et leur résistance à la décomposition. Ce sont ces caractéristiques très fortes qui rendent les PCB hautement persistants et dangereux pour l'environnement.

<sup>3</sup> Réseau européen Training, Mobility and Research *Large scale synthesis of carbon nanotubes and their composite materials*



---

- *Synthèse de nanostructures* (section I)

Parmi les sujets de recherche, la synthèse de nanomatériaux occupe dans nos recherches une place privilégiée pour des raisons historiques. Cet axe vise :

- Le développement et l'optimisation de nouveaux procédés.
- L'étude et la maîtrise des relations procédé – nanostructures.
- Le développement des applications dans le domaine du stockage, du transport et de la conversion d'énergie (piles primaires et secondaires, polymères conducteurs, PEMFC, supercondensateurs...).

- *Reformage par plasma hors équilibre* (section II)

Outre la synthèse d'hydrogène par plasma thermique, les recherches portent également sur le reformage d'hydrocarbures assisté par plasma froid. Ces recherches concernent plus particulièrement l'alimentation de piles à combustible dans des applications embarquées. Il s'agit dans ce cas d'exploiter le rôle catalytique des plasmas hors équilibre dans des conditions de oxydation partielle ou de reformage auto-thermique.

Ce sujet porte sur le développement et l'optimisation de procédés plasma ainsi que la modélisation du phénomène de reformage assisté par plasma hors équilibre par simulation numérique de la cinétique chimique et la thermohydraulique soit séparément soit couplées.

- *Décharges électriques d'arc dans des conditions extrêmes* (section III)

Tous les dispositifs plasma hors équilibre développés sont basés sur des décharges électriques dans la région de transition (qui précède la zone d'arc) ou la caractéristique tension – courant est fortement non – linéale et décroissante. Cet axe vise l'étude du couplage décharge - source d'alimentation, une étape incontournable dans la conception d'un procédé plasma. Le couplage conditionne le mode de fonctionnement du dispositif et ainsi la faisabilité du procédé.

## I. Synthèse en phase gazeuse de nanostructures de carbone

### Introduction

Les nanomatériaux à base de carbone sont un point de repère en nanotechnologie. Ainsi la découverte des fullerènes et des nanotubes de carbone symbolisent le point de départ de ce qu'on appelle les « nano sciences ». Ces nanostructures apparaissent généralement dans les logos de tous les événements impliquant tout sujet « nano ». Un autre type de nanostructure à base de carbone, les noirs de carbone, appartient aux premiers nanomatériaux produits à l'échelle industrielle et il est parmi les plus anciens nanomatériaux employés par l'humanité [2]. Les champs d'application présents et envisagés des nanomatériaux à base de carbone concernent tous les secteurs de l'énergie (production, stockage et transport) ainsi que du secteur matériaux [3]. A titre d'exemple, les composés carbonés sont largement employés comme électrodes en batteries, les fibres de carbone et les noirs de carbone sont produits à échelle industrielle et utilisés comme charges afin d'améliorer les propriétés renforçantes polymères. Les fullerènes sont considérés aujourd'hui comme des blocks élémentaires en chimie organique avec des applications prometteuses en ingénierie moléculaire dans les champs d'applications du photovoltaïque et de la médecine.

Historiquement la synthèse de nanostructures à base de carbone a été étroitement associée aux procédés plasma, notamment de type arc électrique. Ainsi les premières publications faisant référence à la synthèse en quantités macroscopiques (de l'ordre du gramme) utilisaient des décharges électriques [4]. La découverte des nanotubes de carbone a par ailleurs été réalisée en analysant par microscopie électronique à transmission à haute résolution des échantillons issus d'arc électrique [5]. Malgré le lien avec les plasmas, les noirs de carbone ainsi que les fullerènes sont aujourd'hui produits à l'échelle industrielle par des techniques de flamme [6], [7]. Cette technique de synthèse en phase gazeuse consiste à produire de façon continue des nanostructures par combustion incomplète d'une matière première d'hydrocarbure. Actuellement, pratiquement la totalité du noir de carbone est fabriquée par le procédé au four à huile<sup>4</sup>.

Les procédés plasma représentent une **alternative** réelle aux **méthodes de synthèse par flamme** grâce à leurs nombreux avantages. Tout d'abord les procédés plasma sont allothermiques, c'est-à-dire, l'énergie mise en jeu est indépendante des réactions chimiques qui se produisent à l'intérieur du réacteur. Dans les procédés basés sur la combustion dont la température de réaction est une fonction du ratio hydrocarbure – oxygène est normalement inférieure à 2000 K. D'ailleurs, la combustion incomplète ne permet pas d'utiliser un précurseur avec un bas pouvoir calorifique ou une haute enthalpie de dissociation. Ainsi les procédés plasma permettent d'élargir la gamme de conditions de synthèse utilisées en combustion. La température de réaction, la nature (solide, liquide ou gazeuse) ainsi que les débits des réactifs deviennent des paramètres indépendants qui peuvent être ajustés librement. Cette versatilité permet la production de nanostructures avec des caractéristiques structurales bien définies en réglant les conditions opératoires avec le même dispositif expérimental. De plus, elle conduit à la possibilité d'explorer des **conditions de synthèse capables de produire des nouvelles nanostructures**.

En second lieu, les techniques plasma sont considérées **propres et sobres** puisqu'elles n'émettent pas de gaz à effet de serre ; les rejets de dioxyde de carbone ainsi que d'autres espèces polluantes comme NO<sub>x</sub>, CO ou SO<sub>2</sub> sont évités. En fait, le bilan global d'émission en CO<sub>2</sub> se réduit à zéro si l'électricité employée a, comme origine, une source d'énergie renouvelable. Un autre avantage est son haut rendement en matière, qui peut atteindre 100%. Enfin, le craquage de l'hydrocarbure par voie plasma a pour sous-produit l'hydrogène, considéré aujourd'hui comme un des vecteurs énergétiques du futur.

<sup>4</sup> Une alimentation fortement aromatique est brûlée partiellement par atomisation dans une flamme chaude composée de gaz naturel et d'air préchauffé.

Malgré les avantages énumérés ci-dessus, les plasmas thermiques se révèlent fortement demandeurs d'énergie. En effet, une fraction importante de la puissance électrique d'entrée est gaspillée en chaleur non utilisée. **L'amélioration de l'efficacité énergétique** oriente les recherches de procédés plasma vers une plage de températures plus basses mais suffisantes pour le bon déroulement de la synthèse. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés au domaine des plasmas non-thermiques ou hors-équilibre. Notons par ailleurs que dans les procédés basés sur les plasmas hors-équilibre, ceux-ci peuvent jouer un double rôle autant comme source d'énergie que comme un agent catalytique. En effet, les réactions chimiques se déroulant au cours de la synthèse peuvent s'apparenter à des réactions de catalyse en phase homogène.

## Les procédés plasma développés au CEP – ENSMP

### 1. Procédé plasma triphasé

Les recherches sur la synthèse de nanostructures carbonées ont débuté vers les années 90 à l'Ecole des Mines de Paris en partenariat avec le CNRS, TIMCAL Belgium et d'autres industriels. Au début le procédé visait le développement d'une voie alternative à la production de noirs de carbone par combustion incomplète d'hydrocarbures. Ces études ont donné lieu à une technologie original [8] [9], dont le développement se poursuit encore aujourd'hui sur la synthèse de fullerènes en collaboration avec TIMCAL Belgium sur le site du Centre Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris à Sophia-Antipolis (France) [10].

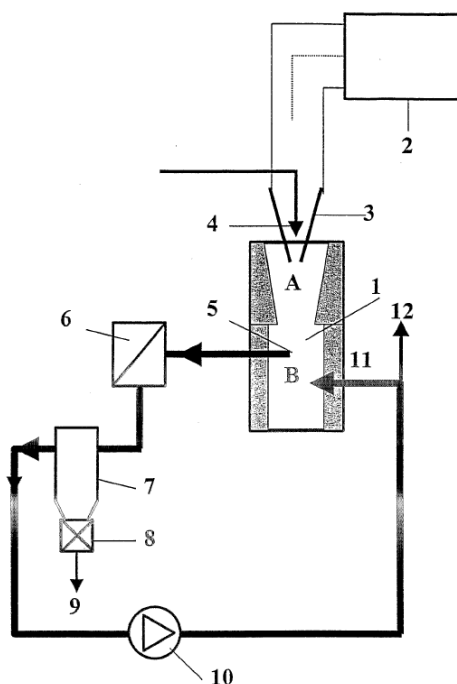


Figure 1 – Schéma du procédé triphasé pour la synthèse de nanostructures de carbone [12]. 1 – Réacteur plasma, 2 – Source électrique triphasée, 3 – Electrodes, 4 – Injection de gaz et précurseur, 5 – Dispositif d'extraction, 6 – Refroidisseur, 7 – Filtre, 8 – Vanne, 9 – Nanomatériaux, 10 – Pompe, 11 – Gaz de queue, 12 – Gaz de fuite.

La Figure 1 représente les schémas du procédé triphasé. Le procédé plasma se compose d'une source électrique (triphase, 600Hz, 0-400A, 263kVA puissance maximum), du réacteur plasma, d'un filtre de queue doté de manches en téflon et du

système d'alimentation de gaz, un dispositif permettant l'injection de carbone pulvérulent et un dispositif d'extraction, refroidissement et recirculation de gaz.

Le réacteur consiste en une enceinte en acier inoxydable à double paroi refroidie par eau. A l'intérieur du réacteur, le plasma est confiné dans une tuyère en graphite isolée thermiquement du réacteur. Les électrodes en nombre de trois se situent sur la partie supérieure du réacteur ou tête. Chaque électrode est reliée à chacune des phases de la source électrique [11].

Le système a été conçu pour permettre de réguler aisément le temps de séjour et la vitesse de refroidissement. Celle-là peut varier entre  $10^3$  K/s et  $10^6$  K/s [12]. Enfin, le dispositif travaille à pression atmosphérique [13].

Les principales mesures et diagnostics du réacteur concernent les températures de l'écoulement et de la paroi à l'intérieur du réacteur par pyrométrie optique et thermocouples de type R et S [14]. Par le passé, la spectroscopie d'émission a été appliquée au diagnostic de la région plasma, laquelle était approchée par un volume ovoïde d'environ 10 cm à 30 cm de hauteur et 20 cm de diamètre [15]. La température du plasma était estimée par analyse de la raie d'émission  $H_{\beta}$  (486,1 nm) et de la bande moléculaire de la molécule  $C_2$  (système de Swan). Des détails concernant le diagnostic optique peuvent se trouver dans les références [11] et [15].

## 2. Procédé plasma non thermique

Depuis 2003, notre équipe travaille sur l'application d'un procédé plasma hors-équilibre à la synthèse de nanomatériaux carbonés. Ce travail original a donné lieu à la thèse de Maryline Moreno [16]. La technologie plasma utilisée est inspirée de celle développée par Jean Damien Rollier dans le cadre de sa thèse [17] au sein de notre équipe au Centre Energétique et Procédés. Il s'agit d'une torche plasma non-transféré fonctionnant à haute tension – faible courant.

La géométrie des électrodes de la torche plasma est de type pointe-cylindre (Figure 2). L'électrode centrale est composée d'un type de bougie d'allumage automobile particulière dont l'électrode de masse a été supprimée. La seconde électrode est une tuyère cylindrique en acier inoxydable. La stabilisation de l'arc est réalisée par parois (le diamètre de la tuyère étant faible) et par injection tourbillonnaire. L'injection tangentielle permet de régénérer un gainage de la décharge favorable à la stabilisation du plasma. La décharge fonctionne en mode continu, le pied d'arc choisit un point d'accroche préférentiel sur l'électrode cylindrique qui peut se situer à l'intérieur ou à l'extérieur de l'électrode cylindrique et s'y fixe. L'expérience a montré que, une fois le régime continu atteint, le régime présente une forte robustesse aux perturbations telles que l'augmentation du débit.

Le réacteur de synthèse est composé de la torche plasma, correspondant à la zone de décharge et d'une zone post décharge. Cette dernière est composée soit d'un système équipé d'un tube en pyrex, soit d'une enceinte en acier inoxydable isolée

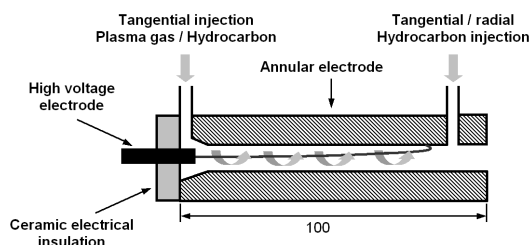


Figure 2 – Schéma de la torche plasma hors-équilibre.

thermiquement. Le premier a permis de suivre visuellement l'évolution du plasma au cours des différents essais expérimentaux. Les détails du dispositif expérimental sont décrits dans la thèse de Mille Moreno.

Le caractère continu de la décharge électrique est un paramètre clé du procédé. Il permet de maintenir une zone réactionnelle et ainsi des conditions de synthèse stables. L'emploi d'un courant continu, retenu pratiquement pour tous les arcs monophasés, procure une stabilisation accrue de l'arc. En effet, contrairement à l'utilisation d'un courant alternatif, il n'y a pas d'extinction et de réamorçage de la décharge à chaque période. Les positions des anodes et cathodes sont fixes. Enfin, l'emploi d'une alimentation à courant contrôlé permet un fonctionnement stable sans perte dans la zone à pente négative de la caractéristique de l'arc.

Cependant le mode de fonctionnement dépend de la relation réacteur – source électrique. Il s'avère qu'une source permet de travailler en régime continue tandis qu'une autre non. Dans le travail développé dans notre laboratoire, deux sources assurant une alimentation de l'arc en courant continu ont été utilisées. Il s'agit de deux sources électriques de technologie différente : une source électrotechnique et une source électronique « hacheur – dévolteur ».

La première, basée sur l'utilisation d'un transformateur haute-tension, a été développée pour la génération de décharge de type haute-tension et faible courant. Il est possible de travailler dans la configuration de tension alternative AC,  $\pm 2500$  V ou  $\pm 5000$  V, ou de tension continue DC. La configuration DC est obtenue par le redressage de la tension AC, issue des transformateurs haute-tension et par la superposition d'un pont de diodes et de condensateurs haute-tension. La puissance électrique capable de fournir est de 4 kW et le courant électrique maximal est 450 mA.

La deuxième source électrique est le fruit d'une collaboration tripartite entre le LEEI (Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle), la société CIRTEM (Centre d'Ingénierie et de Recherche des Technologies de l'Electronique Moderne) et l'Ecole des Mines de Paris.

L'hacheur est un dispositif de l'électronique de puissance permettant de modifier la valeur de la tension d'une source de tension continue avec un rendement élevé. Le rapport de cycle se fait à une fréquence très élevée ce qui a pour conséquence de créer une tension moyenne. L'hacheur est dit dévolteur car la tension délivrée en sortie est inférieure à la tension appliquée en entrée. Ainsi, cette construction de source permet de contrôler la valeur moyenne du courant à l'aide du rapport cyclique et de maîtriser la valeur instantanée du courant grâce à l'inductance.

L'alimentation « hacheur – dévolteur » permet de contrôler de façon continue le courant en valeur moyenne et en valeur instantanée (afin d'éviter les points de fonctionnement à courant fort). La valeur du courant moyen de sortie est comprise entre deux valeurs de consignes : un courant maximal, et un courant minimal. La régulation du courant de décharge, gérée par hystérésis, a une bande passante proche de 10 kHz. L'alimentation permet de délivrer une tension de claquage inférieure ou égale à 5000 V et un courant réglable de 0 à 1 A. De plus, l'alimentation est capable de supporter la mise en court-circuit de sa sortie grâce à sa structure de type hacheur-dévolteur possédant une inductance en série en sortie. Enfin, elle présente une tension suffisante à courant nul pour pouvoir amorcer la décharge.

Les études de synthèse ont porté sur la conversion d'hydrocarbures gazeux comme l'acétylène ou l'éthylène avec ou sans présence d'un catalyseur en état vapeur en présence de Ar pur ou mélangé avec CO<sub>2</sub>. L'utilisation du catalyseur permet la synthèse d'autre nanostructure de type nano fibres ou nanotubes.

Les mesures thermiques s'effectuent à l'aide de thermocouples de type K connectés à une boîte d'acquisition, HP 34970A. Les mesures sont ensuite enregistrées sur un ordinateur à l'aide d'une nouvelle interface graphique HPVee.

Afin de mesurer les caractéristiques du courant et de la tension de décharge, nous utilisons une pince ampèremétrique, Lem Heme PR 30, basée sur la technologie de l'effet hall pour des mesures de courant continu et alternatif jusqu'à des fréquences de 100 kHz et une sonde haute-tension, Elditest, GE380, possédant une bande passante comprise entre 0 et 5 MHz (figure II.35). En vue d'enregistrer les signaux électriques, ces deux appareils sont connectés à un oscilloscope digital, HP54615B,

de fréquence maximale 500 MHz, lui-même relié à un ordinateur. Enfin, un chromatographe en phase gazeuse, HP5890 series II, permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des gaz de sortie du procédé.

### Nanophases carbonées

Le Tableau 1 résume les divers nanophases carbonées en fonctions de plusieurs paramètres du dispositif avec les deux procédés plasma développées. La liste n'est pas exhaustive, car elle ne contient pas les catalyseurs métalliques employés ou les temps caractéristiques de réaction. Nous donnerons ensuite les principaux résultats concernant les différentes familles de nanocarbone issus des procédés plasma.

Tableau 1 – Conditions opératoires pour la production de nanostructures de carbone.

Nanomatérial Carboné	Technologie Plasma	Precurseur	Débit massique du precurseur (kg/h)	Gaz plasmagène	Débit du gaz plasmagène (Nl/min)	Puissance électrique (kW)
Noir de carbone	Non-thermique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,005 – 0,1	Ar, He, Air/Ar, Ar/CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /Ar	0 – 17	0.1 – 5
	Arc AC triphasé	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , PFO <sup>#</sup> , C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> , huile de colza	0,5 – 3	N <sub>2</sub> , Ar, He, Ar/H <sub>2</sub> , CO	50 – 220	25 – 200
Fullerènes	Arc AC triphasé	Noir d'acétylène, noir de carbone, graphite	0,1 – 1	Ar, He	50 – 150	40 – 60
Nanostructures unidirectionnelles	Arc AC triphasé	Noir d'acétylène, noir de carbone, graphite, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1 – 0.3	N <sub>2</sub> , Ar, He	50 – 150	50 – 100

# PFO : Pyrolysis fuel oil.

### 1. Noirs de carbone issus du procédé plasma thermique

Le noir de carbone conventionnel est produit à des températures variant entre 1400 K et 1900 K. Cette limitation est inhérente aux procédés de synthèse par flamme. Uniquement une famille de noirs de carbone, produite à partir de l'autocraquage thermique de l'acétylène, possède une température de synthèse bien supérieure (jusqu'à 2500 K).

Le Tableau 2 présente les principales caractéristiques des produits obtenus avec différents précurseurs : méthane, éthylène, styrène, huile de pyrolyse et huile de colza. Les détails sur les conditions de synthèse sont donnés dans la réf. [9]. Le tableau contient les valeurs de la surface spécifique par adsorption d'azote ou BET (ASTM D 3037) et l'indice d'absorption de phtalate de dibutyle ou CDBP (ASTM D 3765). Ces grandeurs, associées aux propriétés morphologiques de la nanostructure, permettent une première classification en termes de finesse (et/ou porosité) et la résistance aux tensions mécaniques. Afin d'établir une comparaison, le tableau montre les caractéristiques de trois noirs de carbone issus de procédé au four à huile : le N234 qui est utilisé comme charge en polymères afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques et l'Ensaco 250 qui est communément employé comme charge en applications électrochimiques.

En ce qui concerne le BET et le CDBP, les noirs de carbone issus du procédé plasma thermique sont plus ressemblants au noir de carbone commercial Ensaco 250 qu'au

Tableau 2 - Données physico-chimiques des divers noirs de carbone synthétisés par le procédé triphasé [18].

Noir de carbone	Procédé	Précurseur	BET [m <sup>2</sup> /g]	CDBP [ml/100g]
N234	Furnace	Decant, PFO, coal tar	125	99
Ensaco 250	MMM	PFO	65	104
Exp. A	Plasma	CH <sub>4</sub>	50 – 69	73 – 123
Exp. B	Plasma	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	62 – 88	124 – 137
Exp. C	Plasma	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	24 – 87	77 – 103
Exp. D	Plasma	PFO	69	94
Exp. E	Plasma	Huile de colza	74 – 82	122 – 134

N234. Les noirs de carbone issus du procédé triphasé ne dépassent pas une valeur de BET de 90 m<sup>2</sup>/g, ce qui est justifié par l'absence d'oxydation et/ou d'une trempe. En effet, la Figure 3 présente le profil théorique de température tout le long de l'axe du réacteur. Les points correspondent aux mesures expérimentales.

On constate une diminution graduelle de la température. Il n'y a pas de brusques refroidissements. En fait, la trempe et l'oxydation contrôlées sont des méthodes classiques pour ajuster la taille de particule primaire et augmenter la porosité. L'injection d'eau ou de CO<sub>2</sub> à la partie inférieure du réacteur pourrait ouvrir une nouvelle voie pour modifier les propriétés de ce type de carbone nanostructuré.

Une large gamme de propriétés morphologiques est accessible par simple modification des conditions opératoires, notamment les débits massiques de gaz plasmagène et du précurseur, lesquels ont une influence majeure sur la température de réaction et la concentration de carbone. L'évolution des propriétés des noirs de carbone plasma est totalement en ligne avec celle des noirs de carbone furnace : une haute température conduit à une particule primaire plus fine, une haute concentration de carbone conduit à un état d'agrégation plus important.

Au-delà de ces tendances, il existe une corrélation entre la qualité de la nanostructure carbonée et les conditions du procédé. A titre d'exemple, le CDBP change linéairement avec le bilan d'énergie, lequel s'exprime comme le ratio du débit massique du précurseur multiplié par son enthalpie de formation débit carboné et le débit massique du gaz plasmagène [18]. Il s'agit d'une corrélation directe entre les paramètres du procédé et les caractéristiques du produit, conditions qui démontrent la contrôlabilité des propriétés des noirs de carbone issus du procédé plasma triphasé.

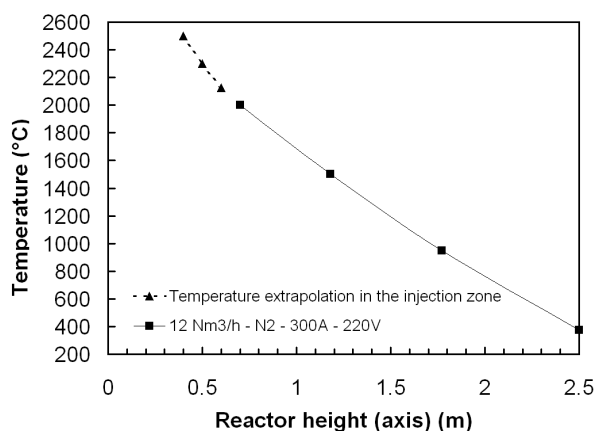


Figure 3 – Température sur l'axe du réacteur triphasé déterminé par modélisation thermohydraulique du réacteur. Les points indiquent les mesures effectuées par biais de la pyrométrie optique et thermocouples [9].

---

Un certain nombre d'échantillons ont été choisis afin de réaliser des tests applicatifs en élastomères (caoutchouc styrène-butadiène green et vulcanisé) et batteries (primaires et secondaires). Les propriétés rhéologiques étaient en ligne avec les valeurs de BET et la structure du noir de carbone employé [9]. Du point de vue électrochimique, l'utilisation de noirs de carbone issus du procédé plasma dans l'anode de batteries Li-ion montre le comportement de noirs de carbones classiques.

Comme agent conducteur à la cathode de piles Li-ion et Leclanché, certaines qualités de noirs de carbone ont révélé des excellentes propriétés qui sont comparables à celles de l'Ensaco 250 [18].



## 2. Nanophases carbonées issues du procédé plasma hors-équilibre

Le procédé plasma hors équilibre s'est révélé une technique originale capable de produire une large variété de nanophases carbonées. Maryline Moreno a réalisé une étude approfondie sur les familles des nanostructures de carbone issues du procédé plasma hors équilibre. Dans la suite, nous donnerons une synthèse des nanophases carbonées<sup>5</sup> décrites dans sa thèse [16].

### 2.1. Textures « nanomousse »

La Figure 4 présente ce que l'on peut assimiler à une nanostructure en mousse dont les capsules ont des diamètres variables compris entre 1 et 6 nm. La paroi de ces pores est composée, en général, de deux graphènes.

L'analyse du cliché de diffraction électronique révèle une structure turbostratique. En effet, la réflexion  $002$  (caractéristique de la présence d'empilement de graphènes) et les réflexions  $10$  et  $11$  (caractéristiques de la bidimensionnalité de la structure) sont nettement visibles. Les anneaux relatifs aux réflexions  $002$ ,  $10$  et  $11$  sont diffus et traduisent des domaines cohérents de faibles diamètres dans les directions concernées.

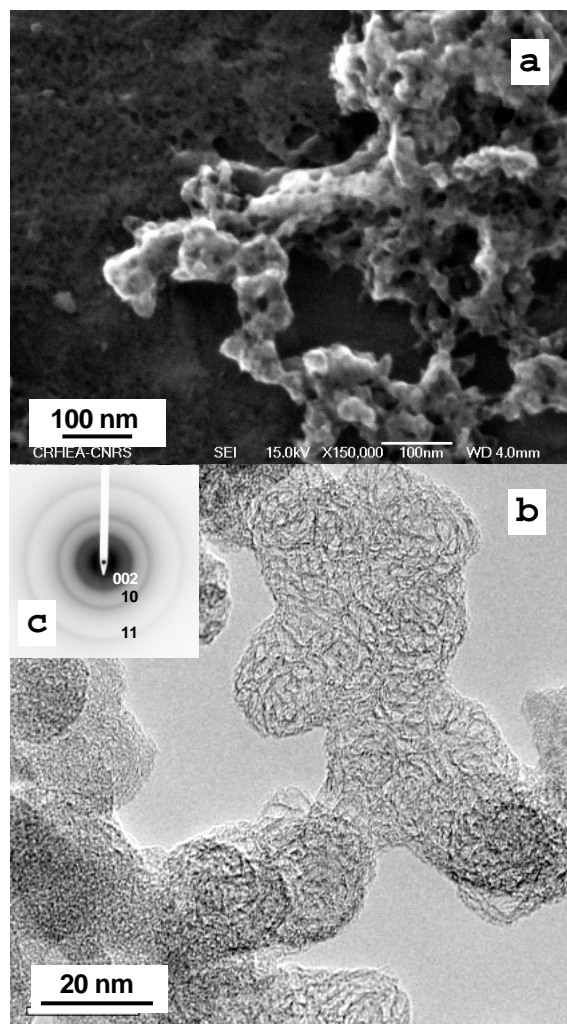


Figure 4 – Texture « nanomousse » synthétisée par le procédé plasma hors-équilibre. (a) cliché MEB, (b) cliché MET et (c) diffractogramme électronique.

<sup>5</sup> Nous nous restreindrons au nanophases de carbone pur.

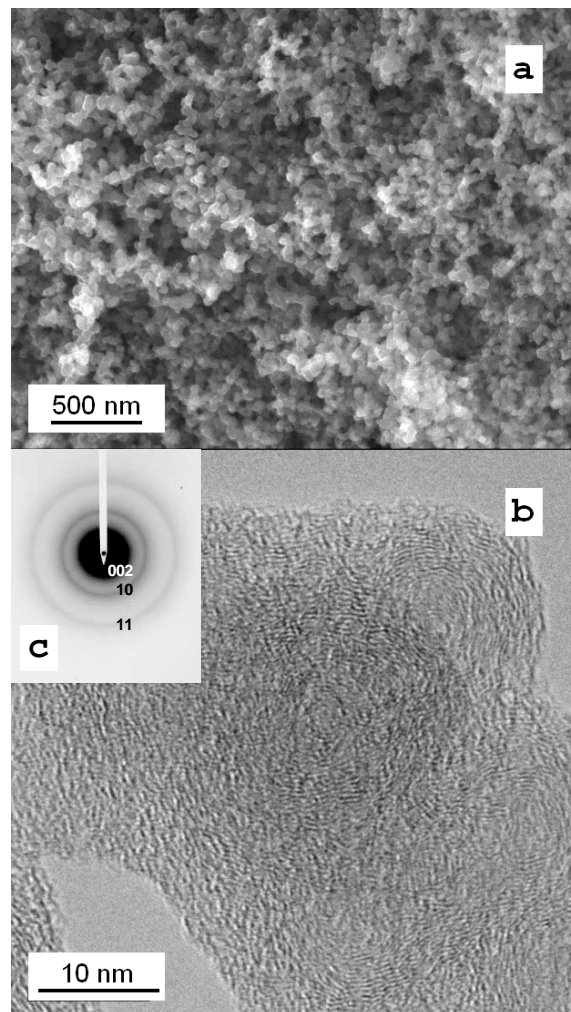


Figure 5 – Noir de carbone de type combustion incomplète synthétisé par le procédé plasma hors-équilibre.  
(a) cliché MEB, (b) cliché MET et (c) diffractogramme électronique.

### 2.2. Noir de carbone de type « combustion incomplète »

Cette nanophase est illustrée dans la Figure 5. Il s'agit d'une texture de type noir de carbone issu d'une combustion incomplète que l'on peut classer dans la catégorie de type I d'après les travaux de Bourrat portant sur la classification microtexturale statistique des noirs de carbone conducteurs [19]. Cette nanostructure carbonée est composée de petites particules sphériques agrégées dont la taille moyenne est d'environ 20 – 30 nm. Les agrégats sont en général très peu ramifiés et linéaires.

La nanotexture possède un très faible niveau d'organisation. Elle est composée par des graphènes discontinus de longueurs moyennes très petites (2 – 3 nm) empilés par couches allant de 3 à 4. L'absence de franges de Bragg révèle la présence de graphènes continus de très faible diamètre et un empilement cohérent de graphènes sur une très faible épaisseur.

### 2.3. Nanostructure carbonée de type « Papier froissé » de faible nanotexture

La partie gauche de la Figure 6 présente les micrographies MEB, MET et d'un diffractogramme d'un composé synthétisé présentant une texture isotrope dite en « papiers froissés » car elle ressemble parfaitement à celle que l'on obtient en froissant une feuille de papier. Cette structure a été décrite notamment dans les travaux de Oberlin [20] et De Fonton [21].

Le cliché de diffraction électronique montre clairement les réflexions  $00l$ ,  $10$  et  $11$ , ce

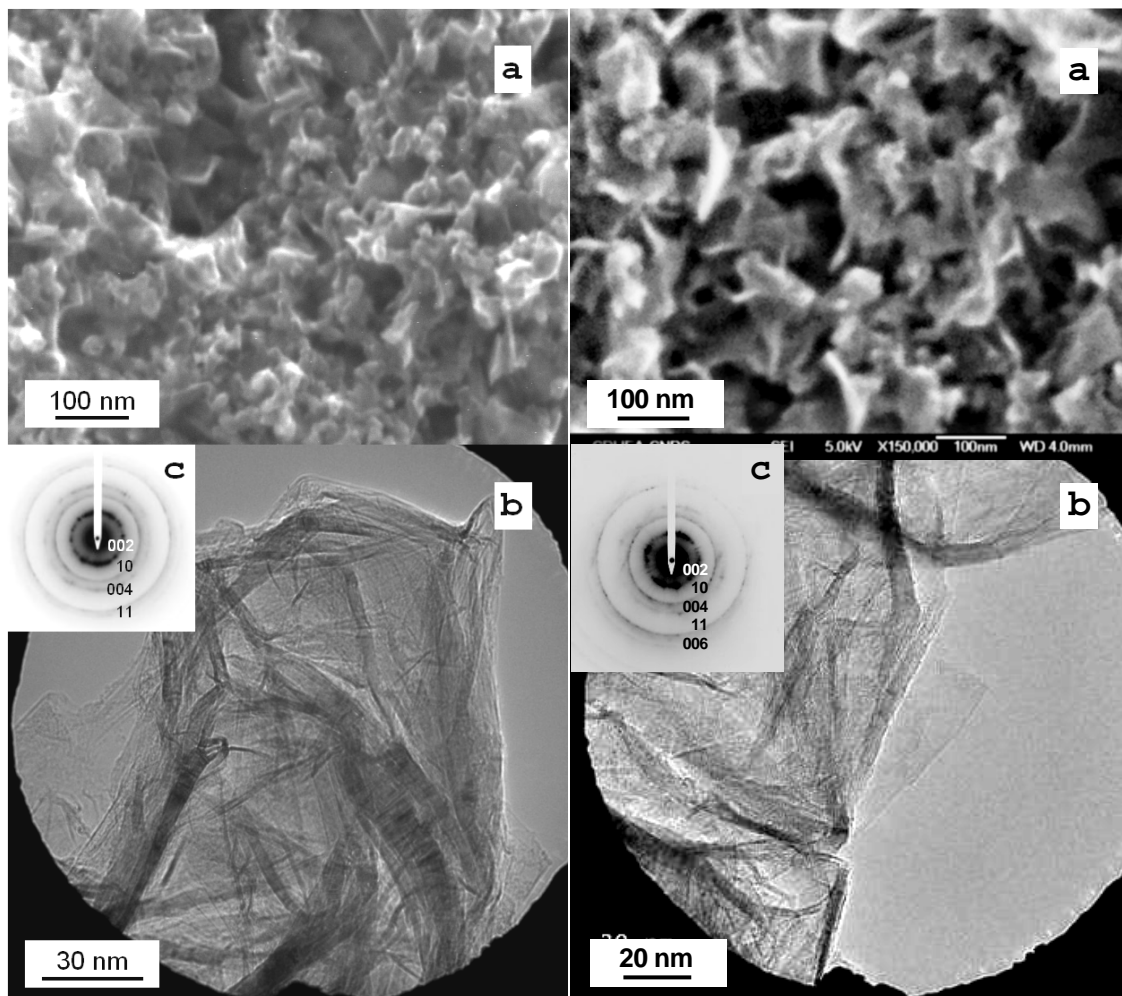


Figure 6 – Nanostructures de type « papier froissé » à faible (gauche) et à haute (droite) nanotexture synthétisées par le procédé plasma hors-équilibre. (a) cliché MEB, (b) cliché MET et (c) diffractogramme électronique.

qui indique une structure de carbone turbostratique. Certains des diffractogrammes réalisés ont révélé une anisotropie locale avec les présences de deux arcs intenses pour la réflexion  $002$  et des lignes réciproques  $10$  et  $11$ . Sur le cliché MET, quelques franges de Bragg sont visibles et révèlent la présence de graphènes parfaits étendus un diamètre d'environ  $14$  nm et une épaisseur d'empilement du domaine cohérent d'environ  $1$  nm.

#### 2.4. Nanostructure carbonée de type « Papier froissé » de haute nanotexture

La partie droite de la Figure 6 fait partie de type « papiers froissés » similaire à celle décrite précédemment. Toutefois, si on compare le cliché MEB à celui de la partie gauche réalisé au même grandissement ( $\times 150\,000$ ), il apparaît que ces « feuilles de papiers » sont nettement moins froissés. Le nombre de pores visible est plus développé ce qui est cohérent avec la remarque précédente.

L'image MET met en évidence une haute nanotexture caractérisée par des domaines cohérents composés de graphènes continus et distordus de grands diamètres. Ils peuvent mesurer respectivement  $50$  nm et  $25$  nm. En général, les diamètres de domaine de graphènes distordus sont plus restreints avec des épaisseurs d'empilement des domaines cohérents de l'ordre de quelques nanomètres. En effet, quelques franges de Bragg révèlent une importante épaisseur d'empilement cohérent de graphènes continus jusqu'à  $10$  nm.

Le cliché de diffraction électronique met en évidence une structure turbostratique ; en effet, les réflexions  $00l$ ,  $10$  et  $11$  se distinguent aisément. Les réflexions  $002$ ,  $004$  et

006, nettement visibles, indiquent un empilement cohérent de graphènes sur une grande épaisseur. Il faut noter que ce cliché de diffraction a un aspect identique à celui d'une texture anisotrope (notamment par l'existence des lignes réciproques 10 et 11) associé au caractère local (quelques parois) de l'analyse. Enfin, la présence d'une élongation des nœuds réciproques de la réflexion 002, dans le sens radial par rapport au diagramme, révèle l'existence de domaines cohérents (diffractants) de faibles dimensions dans la direction correspondante soit selon l'axe c de l'empilement.

### 2.5 Noir de carbone de type noir d'acétylène

Certaines des nanostructures carbonées obtenues s'apparentent à un noir d'acétylène produit par Union Carbide (UCET), décrit par Bourrat [22], et appartenant au type IV de sa classification des noirs d'acétylène (Figure 7). Le cliché de diffraction électronique, correspondant à l'image TEM, indique une structure turbostratique puisque nous distinguons aisément les réflexions 001, 10 et 11. Les réflexions 002, 004 et 006 signalent un empilement cohérent de graphènes sur une grande épaisseur<sup>6</sup>.

Le cliché MET confirme l'hétérogénéité de l'échantillon étudié. En effet, on observe à droite de la Figure 7.(b), la nanotexture des noirs d'acétylène décrite précédemment ainsi que la présence de micropores avec des tailles de pores variables signalées par les doubles flèches bleues. Les zones présentant des graphènes continus sont peu nombreuses, les diamètres de graphènes parfaits d'un domaine cohérent sont de l'ordre de 10 à 15 nm. La nanotexture est essentiellement composée par des graphènes continus mais distordus de grands diamètres et pouvant atteindre jusqu'à 80 nm.

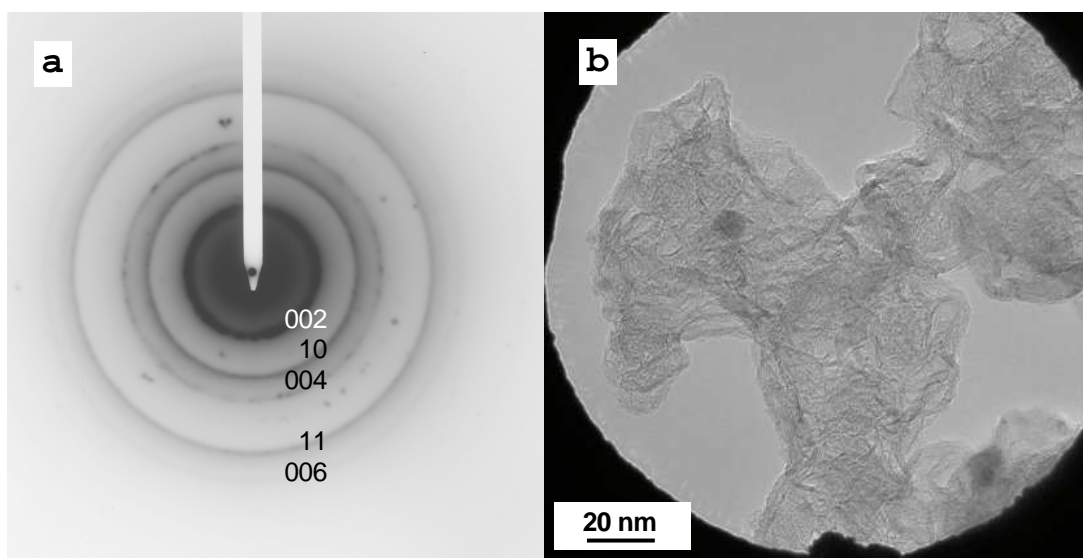


Figure 7 – Noir de carbone de type noir d'acétylène synthétisé par le procédé plasma hors-équilibre  
(a) Diffractogramme électronique, (b) cliché MET.

<sup>6</sup> On observe par ailleurs quelques taches de diffraction ponctuelles, notamment pour une distance  $d_{hd}$  égale à 1,427 nm. Cette valeur ne correspondant à aucun plan diffractant du carbone, ces taches de diffraction sont attribuées à un élément métallique issu probablement de l'érosion de l'électrode centrale au cours du fonctionnement du procédé plasma.

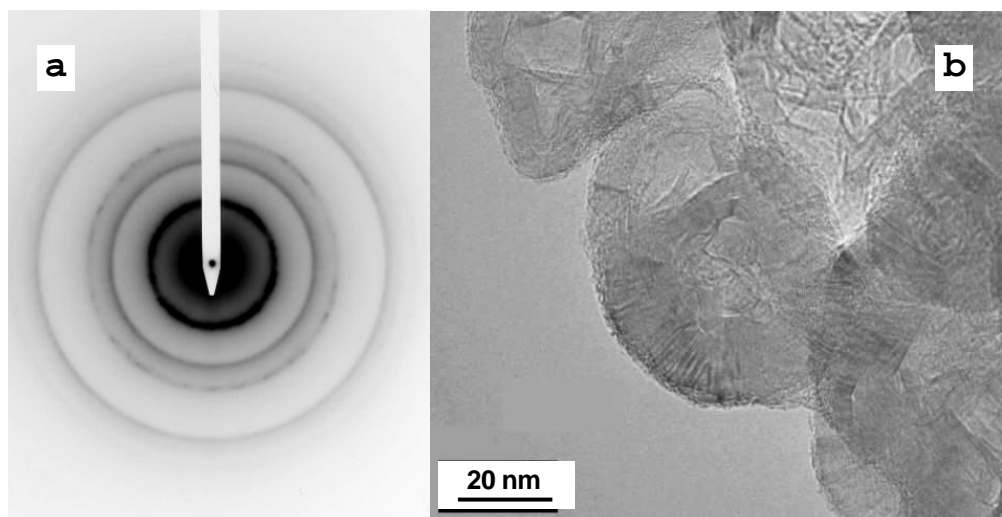


Figure 8 – Coques carbonées synthétisées par le procédé plasma hors-équilibre  
(a) Diffractogramme électronique, (b) cliché MET.

### 2.6. Coques carbonées

La Figure 8 présente un diffractogramme électronique ainsi qu'un cliché MET d'une texture nommée coques carbonées, présente dans certains échantillons. La croissance de ces particules peut être très importante et conduire à des tailles de l'ordre de 50 nm. Le cliché de diffraction électronique correspondant à l'image MET. Il apparaît que la coque présente une structure de type turbostratique. En effet, les réflexions  $hkl$  caractéristiques du graphite ont disparu au profit de simples bandes asymétriques  $hk$ ; les anneaux correspondant aux réflexions 10 et 11 sont visibles. Les réflexions 004 et 006 sont nettement visibles et traduisent un empilement cohérent de graphènes sur une grande épaisseur. D'une façon générale, la texture est isotrope puisque les réflexions conduisent à des anneaux uniformes.

### 3. Fullerènes et suie fullerénique issus du procédé plasma thermique

Des fullerènes et de la suie fullerénique ont été produits par vaporisation de diverses qualités de carbone pulvérulent (graphite synthétique, noirs de carbone issus du procédé au four à huile, noirs d'acétylène (YS, Y50A, Y200), cokes et même du graphite naturel comme Stratmin) sous différentes atmosphères [23].

Une fois collectée dans le filtre, la fraction de la suie soluble en toluène est récupérée par extraction Soxhlet et analysée par spectroscopie d'absorption UV-Vis, ce qui permet de quantifier les concentrations de  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

Les études paramétriques ont concerné la distance entre les électrodes, le courant de la décharge, les débits du précurseur carbonés et du gaz plasmagène, le temps de séjour ou la géométrie du réacteur. On a constaté que la nature du gaz plasmagène est un des paramètres critiques. En effet, le rendement à l'hélium est d'un ordre de grandeur plus élevé qu'à l'argon ou à l'azote. Les tendances sont les mêmes que dans les procédés de synthèse par arc ou par laser [24].

Le taux de fullerènes montre une forte sensibilité à la nature du précurseur et son débit massique d'injection. Les rendements en fullerènes les plus élevés ont été obtenus avec les noirs d'acétylène et le graphite synthétique de taille de particule la plus petite. Des rendements très faibles étaient obtenus avec les cokes et d'autres noirs de carbone. Ces résultats indiquent que la présence d'oxygène, hydrogène ou soufre ont une influence négative sur la synthèse de fullerènes [23].

Lorsque le débit massique de carbone est augmenté par un facteur 2 à débit massique de gaz constant, le rendement diminue par le même facteur et ainsi le taux de production de fullerènes reste constant. Néanmoins la variation n'est plus

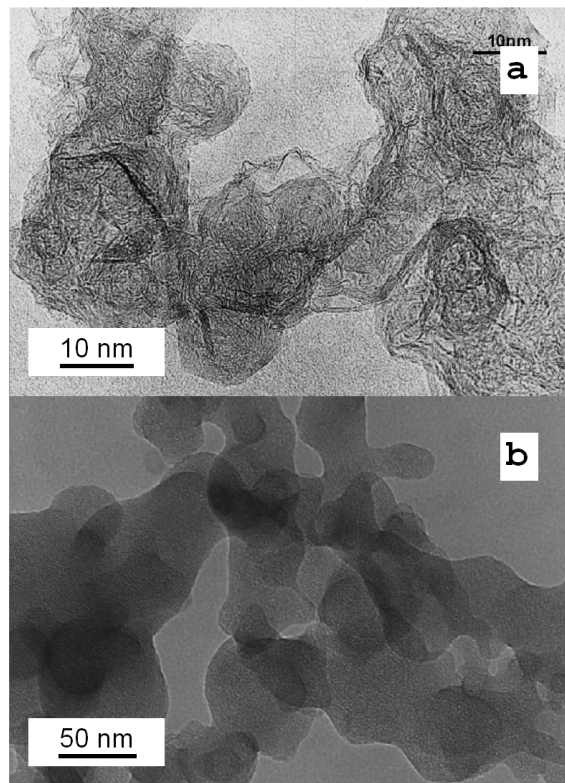


Figure 9 – (a) Noir d'acétylène, (b) Suie fullerénique issue du procédé plasma triphasé [23].

proportionnelle à des débits plus importants, sinon moins significative. Ce résultat suggère qu'une quantité de carbone plus élevée puisse être vaporisée en augmentant la puissance électrique disponible. Même si le rendement diminue, une augmentation du taux de production est possible en augmentant le débit de carbone si l'énergie électrique est disponible [24]. Bien que les conditions de synthèse ne soient pas totalement optimisées, le rendement en fullerènes de la partie soluble en toluène de l'ordre de 5% a été obtenu [10], [25].

L'analyse par microscopie électronique à transmission permet d'estimer le taux de vaporisation du précurseur carboné. On a observé que les structures contenant des particules de taille nanométrique (noirs de carbone et noirs d'acétylène) étaient complètement différentes après son passage par le traitement par plasma. Il s'agit d'une indication de la vaporisation complète dans le plasma. Lorsque des larges particules sont injectées, seulement les couches les plus externes sont vaporisées. A titre d'exemple, la Figure 9 montre les clichés TEM du noir d'acétylène (Y50) et de suie fullerénique issus du procédé plasma triphasé. Le noir d'acétylène est une nanostructure turbostratique très organisée d'agrégats finement ramifiés, tandis que la suie fullerénique est composée par des particules amorphes avec une forme ronde caractéristique.

#### 5.4. Nanostructures carbonées unidirectionnelles issues du procédé plasmas thermique

##### 5.4.1. Nanotubes monoparoi

Cette nanostructure a été synthétisée à partir du traitement par plasma de noirs de carbone avec un mélange de Ni et Co en poudre comme catalyseur. Les meilleurs rendements en nanotubes monoparoi ont été obtenus lorsque l'aérosol était soumis à une forte trempe ( $\sim 10^6$  K/s) à partir d'une région à haute température (3000–3500 K). Ces conditions sont en bon accord avec le mécanisme de croissance de nanotubes monoparoi proposé par Gavillet *et al.* [26].

##### 5.4.2. Nanofibres de carbone

Cette nanophase carbonée consiste en une structure dont la longueur peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres et un diamètre variant entre 20 et 50 nm. La structure est composée par un empilement de graphènes avec un faible niveau d'organisation. Cette structure a été produite avec l'éthylène comme précurseur carboné. Des structures similaires sont produites par décomposition catalytique d'hydrocarbures à des températures inférieures à 1500 K [27].

#### 5.4.3. Nanophase carbonée « Collier de perles »

La Figure 10 montre la nanostructure de carbone qu'on a appelé « collier de perles » [28]. Il s'agit d'une série d'unités en forme de cloche dont la tête est attachée au bout de la suivante. Ces structures peuvent mesurer jusqu'à plusieurs micromètres en longueur et les unités ont un diamètre extérieur entre 50 et 100 nanomètres. Chaque « perle » est constituée de couches de graphènes concentriques très bien organisées. L'empilement peut dépasser 50 graphènes. On observe que la plupart des unités sont creuses alors que d'autres sont remplies de catalyseur (Ni-Co).

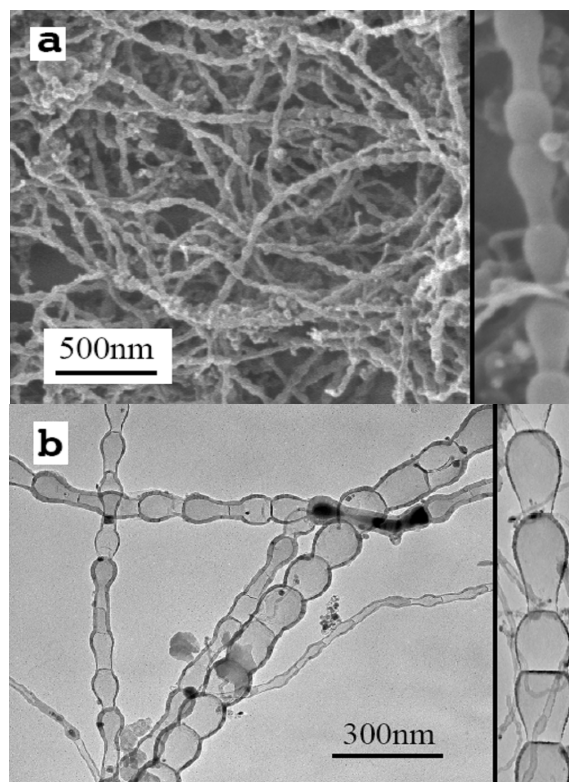


Figure 10 – Micrographies MEB (a) et MET (b) des nanostructures de carbone de type "collier de perles" issus du procédé triphasé [28].

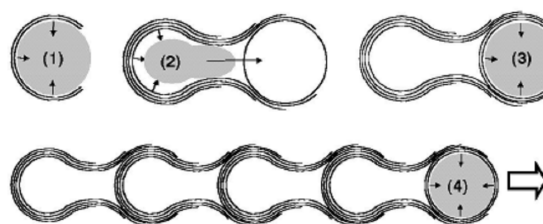


Figure 11 – Mécanisme proposé de la croissance de la nanostructure de carbone type "collier de perles" issus du procédé triphasé [28].

---

La Figure 11 illustre le mécanisme de croissance proposé pour expliquer la formation de ce type de nanostructure. Il s'agit d'un mécanisme basé sur un processus d'absorption – ségrégation de carbone par une particule du catalyseur métallique en état liquide. Cette explication se justifie par les températures élevées obtenues au cours de la synthèse.



## Modélisation des procédés plasma

Dans le cadre du développement du procédé de synthèse de nanostructures par plasma, la modélisation thermohydraulique permet d'améliorer la connaissance du fonctionnement du réacteur. Une fois validée, la modélisation des transferts de masse et de chaleur a en effet donné des champs de vitesse et de température qui permettent lors de l'analyse physico-chimique d'évaluer les conditions réactionnelles rencontrées lors de la synthèse.

La modélisation permet non seulement de caractériser plus précisément le fonctionnement du pilote, mais elle constitue aussi un outil dans la perspective de développements en vue de l'industrialisation. Des études systématiques, lesquelles ont commencé par la thèse de Benjamin Ravary [29], se poursuivent aujourd'hui dans le cadre des diverses thèses et projets de recherche.

A présent, les modèles développés permettent de décrire la synthèse de nanostructures carbonées issues du procédé plasma triphasé et de donner les principaux paramètres du procédé, à savoir, l'histoire thermique de réactants et produits et la distribution en temps de séjour. Il s'agit de la modélisation d'écoulements turbulents sous régime subsonique avec forts gradients de température et transferts d'énergie par rayonnement en géométries 2D axisymétriques ou 3D. Typiquement la turbulence est traitée avec des modèles de fermeture à deux équations (RNG k-epsilon, k-omega) et le rayonnement par un modèle de transferts radiatifs discrets.

Nous avons par ailleurs développé des sub-modèles spécifiques assez simplificatrices qui nous permettent de concentrer le temps de calcul sur l'optimisation géométrique du réacteur. Ces sub-modèles concernent notamment les transferts d'énergie et de quantité de mouvements des arcs au gaz, l'influence des particules de carbone sur le transfert par rayonnement et le craquage d'hydrocarbures. Ces points seront décrits ci-dessous.

### 1. La région d'arc [30]

La région d'arc joue un rôle essentiel dans les transferts d'énergie et de quantité de mouvement dans le système. En conséquence la compréhension des phénomènes physico-chimiques dans cette zone est nécessaire afin d'avoir la maîtrise du procédé et de décrire l'écoulement à l'intérieur du réacteur. Les arcs dans le dispositif triphasé ont un comportement assez singulier. Les décharges électriques ne transitent pas à travers d'un point neutre, mais elles s'amorcent et s'éteignent entre chaque paire d'électrodes à la fréquence du courant. Elles présentent des mouvements complexes causés par les interactions électromagnétiques et la traînée du gaz en l'entourant.

La première approche pour modéliser cette région a été développée par Benjamin Ravary [29] dans le cadre de sa thèse. Dans cette approche, l'auteur considère :

- Petits déplacements des arcs, c'est-à-dire qu'en première approximation ils sont censés garder leur position initiale.
- Une position initiale des arcs de type étoile ou triangle.

Ainsi il a pu obtenir des expressions analytiques pour les forces de Lorentz. Dans le modèle thermohydraulique, la zone d'arc est assimilée à une zone annulaire positionnée au bout des électrodes, introduisant un terme source volumique de chaleur et un terme source de quantité de mouvement. Le terme source volumique d'énergie est évalué en fonction de la puissance d'entrée et des pertes de puissance. Le terme source de quantité de mouvement est évalué à partir d'une moyenne spatiale et temporelle des forces de Lorentz analytiques. Ce modèle arrive à décrire plusieurs phénomènes observés par caméra rapide : une force radiale positive et la déformation des arcs en forme de « S ». Cependant les images montrent des



Figure 12 – Image des arcs à l'argon.

déplacements des arcs de l'ordre de la distance entre les électrodes (voir Figure 12), ce qui met en question les hypothèses du modèle ainsi que la position de la zone des sources de quantité de mouvement et de puissance dans le modèle d'écoulement. Or un deuxième modèle a été développé dans lequel la distribution de forces à implémenter sur le modèle CFD est déduite du calcul direct du déplacement des arcs en fonction du temps.

Ce modèle considère que les arcs sont assimilables à des conducteurs solides filiformes qui possèdent des propriétés constantes et uniformes dans toute sa longueur. On suppose que l'arc peut se déformer librement et s'éteint dans certaines conditions. En effet, les arcs électriques ont besoin d'une certaine quantité d'énergie pour assurer leur cohésion et donc leur existence. Il en résulte que l'arc va s'éteindre lorsque la puissance et/ou une intensité trop faible ou lorsque sa longueur devient trop grande. Dans ces cas, l'énergie que possède l'arc ne peut plus assurer sa cohésion et il s'éteint.

On considère que les forces de Lorentz  $\mathbf{F}_L$  et de traînée  $\mathbf{F}_D$  agissent sur les arcs. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit alors pour un élément d'arc de longueur  $dl$  et de section  $S$ :

$$\rho dl S \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}_L + \mathbf{F}_D \quad \text{Équation 1}$$

où  $\rho$  est la masse volumique effective de l'arc. L'expression de la force de Lorentz est :

$$\mathbf{F}_L = I (d\mathbf{l} \times \mathbf{B}) \quad \text{Équation 2}$$

où  $I$  est l'intensité du courant qui traverse l'arc et  $\mathbf{B}$  est le champ magnétique créé par les arcs dans l'élément considéré.

La force de traînée est calculée comme :

$$\mathbf{F}_D = -C_D \frac{1}{2} \rho_g \dot{\mathbf{x}}^2 S \mathbf{n} \quad \text{Équation 3}$$

avec  $C_D$ , le coefficient de traînée,  $\rho_g$ , la masse volumique du gaz froid qui entoure l'arc, et  $\mathbf{n}$ , le vecteur unitaire dans la direction du mouvement. Un schéma explicite est utilisé pour évaluer la déformation de l'arc en fonction du temps.

L'algorithme de calcul est le suivant : A l'instant  $t_0$ , la position et vitesse initiales des arcs et la distribution spatiale de vitesse de gaz froid sont données. A chaque pas de temps, les intensités sont estimées et les valeurs de la force de Lorentz et de traînée sont calculées. Ensuite les positions et vitesses sont actualisées.

Avec ces données, l'extinction de chacun des arcs est vérifiée. Lorsque c'est le cas, l'arc « renaît » à sa position initiale : un segment droit entre deux électrodes.

Après chaque pas de temps, les points composant l'arc sont arrangés de façon équidistante afin d'améliorer la précision de l'algorithme.

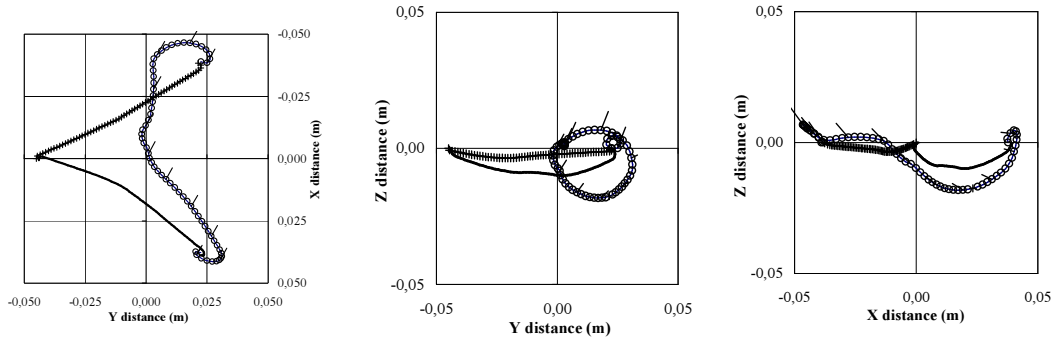


Figure 13 – Vues des arcs (gauche) de la partie inférieure du réacteur (plan XY), (milieu) projection sur le plan ZY, (droite) projection sur le plan ZX. Les vecteurs indiquent la distribution de vitesses.

Afin d'obtenir le champ de distribution de forces de Lorentz à appliquer au modèle CFD, le volume qui contient la zone d'arc est discrétisée en petites cellules ou éléments de volume  $\Delta r \Delta \theta \Delta \phi$ . A chaque pas de temps, les forces de Lorentz sur chaque arc sont stockées comme une fonction des indices  $(i, j, k)$  des éléments de volume. A la fin de l'évolution dans le temps, la distribution spatiale de la densité de forces de Lorentz est la valeur stockée pour chaque cellule divisée par le temps et le volume de la cellule. Enfin, le champ s'exprime en termes des harmoniques sphériques pour mieux montrer la dépendance angulaire :

$$\langle \mathbf{F}_L \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{F}_L(\mathbf{r}, t) dt = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \mathbf{f}_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{Équation 4}$$

où les coefficients  $\mathbf{f}_{lm}$  sont exprimés par :

$$\mathbf{f}_{lm} = \int_{4\pi} d\Omega \langle \mathbf{F}_L \rangle Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad \text{Équation 5}$$

Aujourd'hui la longueur maximum et la masse volumique effective de l'arc ont été déterminées pour mieux décrire les films réalisés à camera rapide.

A titre d'exemple, la Figure 13 illustre la déformée des arcs. L'axe Z correspond à l'axe central du réacteur. On peut constater la similitude entre la projection XY et l'image présentée dans la Figure 12.

## 2. Influence des particules de carbone solide sur les transferts radiatifs [31]

Le transfert thermique par rayonnement à l'intérieur du réacteur est fortement dépendant de la présence de particules soit injectées comme précurseur carboné, soit issues des réactions dans le réacteur. Ainsi le gaz est considéré un milieu semi-transparent hétérogène dont les propriétés radiatives sont une fonction de la température et de la taille, forme et concentration de particules [32].

Le traitement de la contribution des particules se réalise dans le cadre de la théorie indépendant<sup>7</sup>, ce qui implique que les propriétés du milieu soient la somme des propriétés des particules le constituant.

Dans le cas des particules sphériques mono-disperses, les coefficients d'absorption  $a$  et de diffusion  $\sigma_s$  s'écrivent respectivement :

$$a = \frac{3}{2} \frac{Q_{ext} f_v}{d}, \quad \sigma_s = \frac{3}{2} \frac{Q_{sca} f_v}{d} \quad \text{Équation 6}$$

<sup>7</sup> Chaque particule absorbe et diffuse du rayonnement non affecté par la présence des autres particules.

avec  $Q_{ext}$  et  $Q_{sca}$  les efficacités d'extinction et de diffusion ;  $d$ , le diamètre d'une particule, et  $f_v$ , la fraction volumique des particules. Celle-ci est un nombre adimensionnel défini comme

$$f_v = \frac{\text{volume occupé par les particules}}{\text{volume total}} = \frac{\pi}{6} d n_P \quad \text{Équation 7}$$

où  $n_P$  est le nombre de particules par unité de volume.

Les particules sont traitées comme des émetteurs dans le domaine de diffusion de Rayleigh. En effet, bien que les noirs de carbone dans le réacteur ne soient pas tous strictement identiques mais présentent une distribution de caractéristiques (taille, morphologie...), ils peuvent être assimilés à des particules de suies d'un seul type, sphériques de diamètre  $d$  entre 10 et 100 nm, de répartition mono-dispersées. D'autre part, les températures de l'écoulement dans la zone de craquage sont globalement comprises entre 1000°C et 4000°C, ce qui correspond, selon la Loi du déplacement de Wien, à une longueur d'onde  $\lambda$  d'intensité maximum variant entre 0,7 et 2,2  $\mu\text{m}$  [33]. Ainsi le diamètre de la particule est petit devant la longueur d'onde. Il faut noter par ailleurs que le paramètre de taille ou rapport entre le diamètre de la particule et la longueur d'onde caractéristique du rayonnement :

$$x = \frac{\pi d}{\lambda} \quad \text{Équation 8}$$

est inférieur à 0,5.

Dans le domaine de Rayleigh, les efficacités d'extinction et de diffusion sont exprimées par un développement en série de Maclaurin à l'ordre 4 en  $x$  [34]:

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[ 1 + \frac{x^2}{15} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 \operatorname{Re} \left\{ \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} \quad \text{Équation 9}$$

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad \text{Équation 10}$$

avec  $m$  l'indice de réfraction complexe de la particule, qui est normalement exprimé

$$m = n_\lambda - j k_\lambda \quad \text{Équation 11}$$

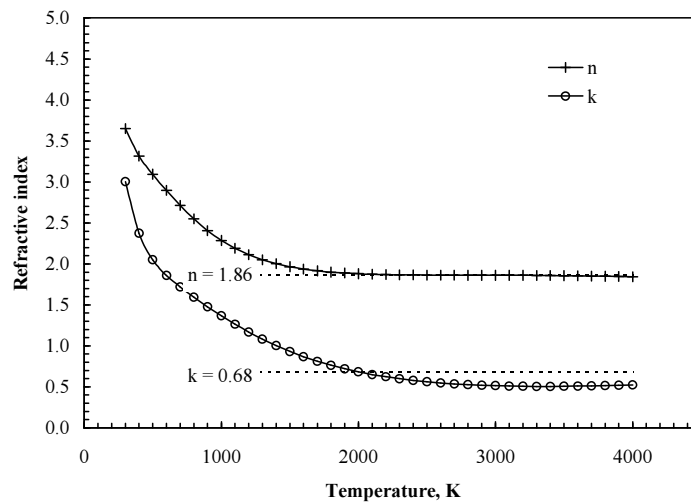


Figure 14 – Indice de réfraction complexe.

L'indice de réfraction est fonction de la température locale et de la longueur d'onde du rayonnement incident. La dépendance avec la température est décrite par la théorie proposée par Lee et Tien [35].

En supposant que la longueur d'onde caractéristique est celle déterminée par la Loi du déplacement de Wien, l'indice de réfraction complexe s'exprime uniquement en fonction de la température locale. La Figure 14 représentent les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction sous cette hypothèse. On observe que, pour des températures supérieures à 1800 K, la partie réelle  $n$  est quasi – constante autour de 1,86 et la partie imaginaire  $k$  change doucement entre 0,68 et 0,52. Ainsi on peut conclure qu'à hautes températures, les propriétés radiatives sont fonction uniquement de la concentration de particules et leur géométrie.

### 3. Craquage d'hydrocarbure [36] [37]

Des nombreuses études ont été publiées sur les mécanismes réactionnels qui conduisent à la décomposition thermique des hydrocarbures. Cependant, même pour un hydrocarbure si simple que le méthane dont les réactions primaires sont bien connues, le nombre d'espèces chimiques impliquées est assez large<sup>8</sup>. Une façon simple d'affranchir ce problème consiste à utiliser un mécanisme de formation de la suie en une seule étape décrivant la décomposition thermique de l'hydrocarbure. En prenant le méthane à titre d'exemple, la réaction chimique endothermique est donnée par



La réaction est supposée être du premier ordre en fonction du méthane et le taux de la réaction est calculé d'après une expression d'Arrhenius,  $A \exp(-E_a/RT)$ , où  $A$  est une constante et  $E_a$  est l'énergie d'activation, plus la partie turbulente qui emploie le modèle de Magnussen et Hjertager [39]. L'énergie d'activation a pour valeur, 207,863 kJ/mol [40] et  $A$  est validée avec les résultats expérimentaux suivants: un plasma d'argon et un courant d'arc de 205 A (47,5 kW), des débits respectifs d'argon et de méthane de  $1,535 \cdot 10^{-3}$  kg/s et  $4,175 \cdot 10^{-5}$  kg/s et un taux de conversion du méthane de 0,5 [41]. La valeur de  $A$  est alors de  $1,50 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

D'après l'approche cinétique de la réaction et l'équation (2), la réaction chimique de décomposition du méthane est déclarée comme irréversible. Or, les calculs de composition chimique à l'équilibre thermodynamique ne permettent pas de respecter cette condition. Sur la base des calculs de composition à l'équilibre thermodynamique local, le méthane est l'espèce chimique la plus stable à température ambiante et aucune particule carbone solide ne pourrait être présente à la sortie du réacteur.

Une fois que la concentration en suie,  $\rho_{\text{suie}}$ , est connue, la fraction volumique peut être calculée comme suite :  $f_v = \rho_{\text{suie}} / \rho_{\text{CB}}$  avec  $\rho_{\text{CB}}$ , la densité de noir de carbone ( $\rho_{\text{CB}} = 2000 \text{ kg/m}^3$ ).

Les propriétés de transport du mélange solide-gaz présent dans le réacteur sont calculées à partir des propriétés de transport des quatre espèces majoritaires : hydrogène, méthane, argon et carbone solide. La densité du mélange est calculée en fonction des quatre espèces; les autres propriétés (conductivité thermique, viscosité et chaleur spécifique) sont calculées par pondération en fonction de la masse d'argon, de méthane et d'hydrogène. Le calcul de la chaleur spécifique inclut aussi la contribution du carbone solide. Les influences de méthane et de l'hydrogène sur la conductivité thermique et la viscosité sont négligées parce que le débit de méthane est nettement inférieur au débit d'argon et la zone de craquage est très turbulente.

<sup>8</sup> L'article de Kennedy [32] contient des nombreuses références sur l'état-de-l'art des modèles de formation de suie et les mécanismes réactionnels de cinétique chimique associés.

## Conclusions et perspectives

Un résultat majeur qui découle des recherches sur les applications des plasmas à la synthèse de nanostructures carbonées est la grande flexibilité des procédés. En effet, nos résultats montrent qu'une large gamme de produits nanostructurés carbonés peut être synthétisée en fonction des conditions opératoires :

- Texture à tendance concentrique : Noirs de carbone de type combustion incomplète, noirs d'acétylène et les coques carbonées.
- Texture isotrope : Suie fullerénique, papiers froissés, nanomousse.
- Texture fibreuse : Nanotubes, nanofibres ou collier de perles.

D'autres avantages des procédés plasmas sont leur caractère propre et leur rendement matière, ce qui fait d'eux une solution alternative intéressante aux procédés de flamme.

Les réactions de synthèse de nanostructures carbonées nécessitent des températures de réaction inférieures à 2500 K. Etant donné que les plasmas thermiques dépassent largement ces températures, nous nous sommes naturellement orientés vers l'utilisation plus « rationnel » de plasmas à plus faible température, soit les plasmas hors-équilibre. Ces recherches ont été d'ailleurs accompagnées de l'utilisation de sources électriques spécialement développées pour maintenir une décharge à haute tension et faible courant.

Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives. En ce qui concerne les nanophases carbonées, il apparaît nécessaire d'approfondir les analyses de caractérisation : porosimétrie, CDBP... Etant donné la ressemblance morphologique de certaines des nanostructures issues des procédés plasma avec des nanocarbone commerciaux, on peut s'attendre à leur utilisation dans les domaines applicatifs similaires, notamment en électrochimie.

En ce qui concerne le procédé plasma hors – équilibre, d'importants efforts de recherches sont encore nécessaires pour son amélioration et ensuite son optimisation. Ils concernent notamment l'homogénéité du système, l'amélioration du rendement en carbone solide et la diminution des pertes énergétiques. Ces recherches s'appuieront sur le diagnostic et la modélisation numérique. Dans ce cadre, un nouveau banc optique est en cours de montage et il sera opérationnel courant 2007. Il permettra de mieux caractériser les zones réactionnelles et de fournir des entrées aux modèles numériques.

Dans le domaine de la modélisation, les perspectives d'études se dirigent vers l'adaptation d'une cinétique chimique au modèle d'écoulement. Cette approche pourrait inclure un mécanisme réactionnel de formation de suie à partir de l'acétylène et du benzène (molécules de référence lors de la formation de suie).

Dernier point mais non des moindres, les technologies développées peuvent être appliquées à la synthèse ou le traitement par plasma de nanoparticules de nature autre que le carbone. Dans cet objectif, un nouveau projet d'étude au sein du CEP, Sophia-Antipolis, débute en 2007 pour la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ .

## Références

- [1]. Fulcheri L 2003 Nanostructures de carbone par plasma Habilitation à Diriger de Recherches - Université de Perpignan
- [2]. Kühner G and Voll M 1993 Manufacture of carbon black *Carbon Black* ed J-B Donnet, R C Bansal and M-J Wang (New York: Marcel Dekker, Inc.) pp. 1 – 66
- [3]. Vohler O, Nutsch G, Collin G, von Sturm F, Wege E, Frohs W, Henning K-D, von Kienle H, Voll M, Kleinschmit P, Vostrowsky O, and Hirsch A 2002 *Carbon* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol 6 ed Wiley-VCH (Weinheim: Wiley-VCH) pp 281-392
- [4]. Hauffler R E, Conceicao J, Chibante L P F, Chai Y, Byrne N E, Flanagan S, Haley M M, O'Brien S C, Pan C, Xiao Z, Billups W E, Ciufolini M A, Hauge R H, Margrave J L, Wilson L J, Curl R F and Smalley R E 1990 Efficient production of C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene), C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, and the solvated buckide ion *J. Phys. Chem.* **94** 8634
- [5]. Iijima S 1991 Helical microtubules of graphitic carbon *Nature* **354** 56
- [6]. Gutsch A, Kramer M, Michael G, Muhlenweg H, Pridöhl M, and Zimmermann G 2002 Gas-Phase production of nanoparticles *KONA* **20** 24
- [7]. Murayama H, Tomonoh S, Alford J M, and Karpuk M E 2004 Fullerene production in tons and more: From science to industry *Full. Nanotubes Carbon Nanostr.* **12** 1
- [8]. Dispositif et procédé permettant de transformer une charge de départ contenant du carbone en matériaux contenant du carbone à nanostructure définie *WO/2002/024819*
- [9]. Fulcheri L, Probst N, Flamant G, Fabry F, Grivei E, Bourrat X 2002 Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black *Carbon* **40** 169
- [10]. Fabry F, Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Okuno H, Grivei E, Probst N, Fulcheri L, Flamant G, and Charlier J-C 2005 Continuous mass production of fullerenes and fullerene nanoparticles by 3-phase AC plasma processing *NSTI-Nanotech 2005* **2** 201
- [11]. Fulcheri L, Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Fabry F, Grivei E, Probst N, Flamant G, Okuno H, and Charlier J-C 2004 Plasma processing of carbon nanomaterials *High technology plasma processes* **8** 119
- [12]. **WO/2004/083119** Nanostructures de carbone et procédé de production de nanotubes, de nanofibres et de nanostructures à base de carbone
- [13]. Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Fabry F, Fulcheri L, Grivei E, Probst N, Flamant G, Okuno H, and Charlier J-C 2004 Production of carbon nanotubes and other carbon nanostructures via continuous 3-phase AC plasma processing *Fullerene, Nanotubes & Carbon nanostructures* **12** 571
- [14]. Fulcheri L, Probst N, Flamant G, Fabry F, Grivei E, and Bourrat X 2002 Plasma processing: A step toward the production of new grades of carbon black *Carbon* **40** 169

- 
- [15]. Abanades S, Badie J M, Flamant G, Fulcheri L, **Gonzalez-Aguilar J**, Gruenberger T M, and Fabry F 2003 On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis *High Temp. Material Processes* **7** 43
- [16]. Moreno M 2006 Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre *Thèse de Doctorat Ecole des Mines de Paris*
- [17]. Rollier J-D 2006 Etude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre *Thèse de Doctorat Ecole des Mines de Paris*
- [18]. Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Fulcheri L, Okuno H, Charlier J-C, Fabry F, Grivei E, and Probst N 2005 Tailor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high-intensity arc plasma *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13** 67
- [19]. Bourrat X 1993 Electrically conductive grades of carbon black: Structure and properties *Carbon* **31** 287
- [20]. Oberlin A. 1984 Carbonization and graphitization *Carbon* **22** 521
- [21]. De Fonton S, Oberlin A, Inagaki M 1980 Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure *Journal of Materials Science* **15** 909
- [22]. Bourrat X 1987 Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur (Etude des noirs conducteurs par microscopie électronique, RPE et modélisation fractale) *Thèse de Doctorat*
- [23]. Fulcheri L, Schwob Y, Fabry F, Flamant G, Chibante L F P, and Laplaze D 2000 Fullerene production in a 3-phase AC plasma process *Carbon* **38** 797
- [24]. Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Fulcheri L, Fabry F, Grivei E, Probst N, Flamant G, and Charlier J-C 2002 Continuous production of fullerenes and other carbon nanomaterials on a semi-industrial scale using plasma technology *Structural and electronic properties of molecular nanostructures : XVI International Winterschool on Electronic properties of novel materials* (Kirchberg, Austria, 2-9 March 2002) ed H Kuzmany, J Fink, M Mehring, S Roth (New York: AIP) pp 7-11
- [25]. Fabry F, Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Okuno H, Grivei E, Probst N, Fulcheri L, Flamant G, and Charlier J-C 2005 Continuous Mass production of fullerenes and fullereneic nanoparticles by 3-phase AC plasma processing *NSTI-Nanotech 2005*
- [26]. J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stephan, J. Thibault, and J.-C. Charlier *Carbon* Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes **40** 1649
- [27]. Oberlin A, Endo M, and Koyama T 1976 Filamentous growth of carbon through benzene decomposition *J. Cryst. Growth* **32** 335
- [28]. Okuno H, Grivei E, Fabry F, Gruenberger T M, **Gonzalez-Aguilar J**, Palnichenko A, Fulcheri L, Probst N, and Charlier J-C 2004 Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process *Carbon* **42** 2543



- [29]. Ravary B 1998 Modélisation thermique et hydrodynamique d'un réacteur plasma triphasé. Contribution à la mise au point d'un procédé industriel pour la fabrication de noir de carbone *Thèse de doctorat Ecole des Mines de Paris*
- [30]. **Gonzalez-Aguilar J**, Gruenberger T M, Fulcheri L, Fabry F, Ravary B, Flamant G, and Xia, W 2003 Analysis of the motion of a three-phase plasma arc 16<sup>th</sup> *Int. Symp. on Plasma Chemistry* p. 172
- [31]. **Gonzalez-Aguilar J**, Fulcheri L, and Flamant G 2007 Particle contribution to the radiative heat transfer in a plasma reactors *High Temp. Material Processes* **10** 39
- [32]. Carvalho M G, Farias T L 1998 Modelling of Heat Transfer in Radiating and Combustion Systems *Chemical Engineering Research and Design, Trans. IchemE* **76** Part A 175
- [33]. Dème I 2002 Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone. Influence du rayonnement des particules de carbone *Thèse de doctorat Ecole des Mines de Paris*
- [34]. Bohren C F, Huffman D R Absorption and Scattering of Light by Small Particles (New York : John Wiley & Sons Inc.) 1983
- [35]. Lee S C and Tien C L 1981 Optical constants of soot in hydrocarbon flames 18<sup>th</sup> *Symposium International on Combustion* (Pittsburg: The Combustion Institute) pp 1159-1166
- [36]. **Gonzalez-Aguilar J**, Dème I, Fulcheri L, Gruenberger T M, Fabry, Flamant G, and Ravary B 2003 3D modelling of carbon black formation and particle radiation during methane cracking by thermal plasma *High Temp. Material Processes* **7** 51
- [37]. **Gonzalez-Aguilar J**, Dème I, Fulcheri L, Flamant G, Gruenberger T M, and Ravary B 2004 Comparison of simple plasmas radiation coupling model applied on a plasma black process *Plasma Chem. Plasma Process.* **24** 603
- [38]. Kennedy I M 1997 Models of soot formation and oxidation *Prog. Energy Combust Sci.* **23** 95
- [39]. Magnussen B F, Hjertager B H 1976 On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion 16<sup>th</sup> *Symposium on Combustion* (Pittsburg: The Combustion Institute)
- [40]. Dahl J K, Barocas V H, Clough D E et Weimer A W 2002 Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor *International J. Hydrogen Energy* **27** 377
- [41]. Fabry F 1999 Etude d'un Procède plasma pour la synthèse de noirs de carbone structures par pyrolyse d'hydrocarbures a haute température et caractérisation des produits *Thèse de doctorat Université de Perpignan*

## II. Reformage

### Introduction

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

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

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

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

Parmi les solutions alternatives, l'utilisation de plasmas non-thermiques suscite un fort intérêt. Elle a fait l'objet de des recherches depuis une dizaine d'années. Les systèmes plasma, en tant que générateurs d'espèces actives, s'affichent en effet comme des systèmes prometteurs de par leur aptitude à réaliser des réactions qui s'apparentent à de la catalyse en phase homogène.

Les principaux objectifs des travaux menés par l'équipe Plasma du Centre Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris concernent, d'une part, le développement de nouvelles technologies plasma non thermique et son évaluation par rapport aux systèmes existants et, d'autre part, l'étude des réactions mises en jeu dans ce type de système pour mieux comprendre le rôle (catalytique ou non) du plasma.

Dans ce contexte, ma participation se déroule principalement dans ce deuxième aspect. C'est pourquoi, cette section est consacrée à la présentation des différents modèles théoriques qui ont été élaborés au cours des études sur la chimie d'hydrocarbure en plasmas hors équilibre et en particulier appliqués au reformage assisté par plasma. Les modèles sont présentés par ordre de complexité croissante.

Table. 3 - Réactions caractéristiques de reformage (Enthalpies de réaction en kJ/mol à 298 K).

Réactions caractéristiques du reformage			Taux d'H <sub>2</sub> potentiel <sup>9</sup> :
Oxydation partielle (POX)	$C_nH_m + \frac{n}{2} O_2 + \frac{3,76}{2} n N_2 \rightarrow n CO + \frac{m}{2} H_2 + \frac{3,76}{2} n N_2$	$\Delta H_r^0 < 0$	$1 + 2 \frac{n}{m}$ Équation 13
Vaporeformage	$C_nH_m + n H_2O (g) \rightarrow nCO + (n + m/2) H_2$		$1 + 4 \frac{n}{m}$ Équation 14
Craquage de l'hydrocarbure	$C_nH_m \rightarrow nC + m/2 H_2$	$\Delta H_r^0 > 0$	Équation 15
Oxydation du CO	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-283	Équation 16
Oxydation de l'H <sub>2</sub>	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(g)$	-242	Équation 17
Water gas shift	$CO + H_2O(g) \rightarrow H_2 + CO_2$	-41	Équation 18
Gazéification du charbon à l'eau	$C + H_2O(g) \rightarrow H_2 + CO$	+131	Équation 19
Oxydation du charbon	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	-110	Équation 20

Table. 4 - Enthalpies de réaction en kJ/mol à 298 K des réactions caractéristiques de reformage de quelques hydrocarbures.

Hydrocarbure	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	POX	Vaporeformage	Craquage
Méthane	CH <sub>4</sub>	-35,7	206	74,9
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-448,1	36	-226,9
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-273,5	211	-52,3
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-136,4	348	84,7
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-227,9	498	103,9
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-307,8	660	134,6
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-676,2	1301	250,1

Table. 5 - Taux d'hydrogène des réactions caractéristiques de reformage de quelques hydrocarbures.

Hydrocarbure	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	POX	Vaporeformage	Craquage
Méthane	CH <sub>4</sub>	1,50	2,00	1,00
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,00	5,00	1,00
Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,00	3,00	1,00
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,67	2,33	1,00
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,75	2,50	1,00
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,80	2,60	1,00
n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1,89	2,77	1,00

<sup>9</sup> Rapport entre l'hydrogène qui peut potentiellement être produit au cours de la réaction (en incluant l'équivalent H<sub>2</sub> obtenu à partir du CO), et l'hydrogène contenu initialement dans l'hydrocarbure

## Modélisation numérique du reformage

Les études expérimentales sur le reformage<sup>10</sup> ont été accompagnées par un important effort en modélisation numérique. Ces études concernent des sujets variés tels que l'étude de la composition des espèces chimiques du reformat aussi bien du point de vue thermodynamique que cinétique, la thermohydraulique dans le reformeur et les aspects système (intégration du reformeur plasma embarqué).

Les études thermodynamiques et cinétiques permettent d'estimer l'efficacité du reformeur. Des logiciels tels que CHEMKIN [2] (Bromberg *et al.* [3], Benilov et Naidis [7][8], Kalra *et al.* [11]), Chemical Workbench (Russu et Cormier [13]) ou encore Matlab (Indarto *et al.* [15]) y ont été appliqués. La thermohydraulique vise l'optimisation géométrique du reformeur en améliorant la compréhension des mécanismes de mélange dans la chambre réactionnelle pour diverses configurations (position des points d'injection du carburant et/ou du combustible, influence des débits...). Le code commercial Fluent (Bromberg *et al.* [3]) est amplement utilisé à ce propos. Enfin, les études système sont menées par CHEMKIN (Bromberg *et al.* [4]) ou des logiciels dédiés comme ASPEN-PLUS (Minutillo *et al.* [12]).

Parmi les hydrocarbures étudiés, le méthane reste l'espèce chimique par excellence bien devant les hydrocarbures liquides. Celui-ci est justifié par les ressources en méthane disponibles en forme de gaz naturel et bio-gaz. Théoriquement les mécanismes cinétiques du méthane sont bien établis facilement implementables dans les codes de calcul.

Les travaux de la division de technologies de plasmas du Plasma Science and Fusion Center du MIT (Bromberg, Cohn *et al.*) sont devenus une des références dans la thématique reformage assisté par plasma embarqué. De plus, la technologie plasma développée est la seule à avoir franchi le pas vers la commercialisation<sup>11</sup>. Historiquement cette équipe s'est d'abord intéressée au reformage assisté par plasmas thermiques et ensuite a fait évoluer ses reformeurs vers des générateurs à plasmas froids. L'ensemble de ces travaux a été publié sous la forme d'un rapport [2]. L'équipe du MIT a d'abord modélisé les réactions de vaporeformage, oxydation partielle et craquage afin d'estimer l'efficacité du système plasmatron – pile à combustible par une approche purement thermodynamique [4]. Dans un second temps, l'étude de l'oxydation partielle a été approfondie en examinant l'influence du ratio O/C, le ratio H<sub>2</sub>O/C et la température d'équilibre [5].

Les études de cinétique chimique menées par le MIT visaient le reformage du méthane. Les modèles étaient bâtis sur la base de systèmes de réacteurs chimiques du type parfaitement ou partiellement agité (PSR<sup>12</sup> ou PaSR<sup>13</sup>). Ces études permettent d'estimer l'influence du temps de séjour dans le réacteur. Le mécanisme cinétique appliqué à la conversion du méthane était celui du GRI 3.0 [6], lequel contient 53 espèces chimiques et 350 réactions. Les modèles cinétiques sont limités par l'estimation du mélange entre les réactifs dont sa valeur est a priori inconnue. Il est nécessaire de connaître l'écoulement dans le reformeur, c'est-à-dire, d'effectuer une modélisation thermohydraulique du dispositif. Bromberg *et al.* réalisaient cette estimation au minima avec un calcul ne prenant pas en compte la chimie entre réactifs.

Bromberg *et al.* n'émettaient pas des hypothèses sur le rôle du plasma dans la chimie du reformage. Benilov et Naidis suggéraient considérer le plasma comme une source de puissance capable de déclencher la chaîne réactionnelle conduisant au reformage [7][8]. Leurs modèles fournissent des résultats comparables aux valeurs expérimentales avec des mécanismes cinétiques appliqués au domaine de la

<sup>10</sup> Un Etat de l'art détaillé des études expérimentales des reformeurs plasma se trouve dans la section 5 du chapitre 1 de la réf. [1].

<sup>11</sup> Par l'équipementier automobile Arvin Meritor.

<sup>12</sup> Acronyme anglais de Perfectly Stirred Reactor.

<sup>13</sup> Acronyme anglais de Partially Stirred Reactor.

combustion. En particulier, pour le reformage du n-octane, hydrocarbure représentatif d'un combustible commercial, ils appliquaient le mécanisme réactionnel proposé par l'ENSIC. Celui-ci est composé de 145 espèces chimiques et environ 1700 réactions.

Aujourd'hui on constate une tendance à développer des études couplées chimie – écoulement avec l'incorporation de mécanismes cinétiques complexes aux modèles thermohydrauliques développés sous des logiciels commerciaux. Cependant les mécanismes réactionnels qui pourraient expliquer le processus de reformage n'ont pas été clarifiés.

### **Modèles numériques**

Les travaux menés au CEP ont porté d'abord sur le reformage d'hydrocarbures commerciaux, ensuite les recherches ont été élargies aux biocarburants. La démarche des études suivie est très similaire à celle de Bromberg *et al.* et Benilov *et al.* [8] : d'abord une série d'études thermodynamiques, ensuite une série de modèles cinétiques de complexité croissante. Ces modèles ont été développés pour mieux décrire la chimie des dispositifs plasma hors-équilibre et ils ont été appliqués au dispositif de synthèse de nanostructures de carbone.

Plusieurs modèles ont été implémentés afin d'approfondir dans la caractérisation du procédé plasma dont le schéma est illustré dans la Figure 26. Les figures 15 à 17 représentent les schémas des quatre modèles élaborés, ceux-ci présentés par ordre de complexité croissante :

#### *I Réacteur en équilibre thermodynamique*

Il s'agit du modèle de base dans lequel le reformeur est supposé être un réacteur parfaitement mélangé en équilibre thermodynamique. C'est l'approche la plus simple qui permet l'étude des principaux paramètres du système : la composition des réactifs, la puissance électrique injectée, le volume du réacteur, la température d'entrée des réactifs et la pression dans le réacteur.

#### *II Réacteur parfaitement mélangé*

Dans cette approche, le reformeur est supposé être un réacteur parfaitement mélangé dans lequel l'énergie est apportée uniformément à l'ensemble du réacteur. Il s'agit d'un modèle très simplifié qui permet de quantifier l'effet des vitesses de réaction en fonction des principaux paramètres du système. Une étude similaire a été effectuée par Benilov [8] dans ses travaux sur la modélisation du reformage assisté par plasma.

#### *III Réacteur à écoulement piston*

La Figure 16 représente le schéma de ce modèle. Il s'agit de distinguer la zone de décharge et de post-décharge et ainsi suivre l'évolution de la composition des espèces chimiques. De plus, le modèle permet de contrôler la puissance injectée ainsi que sa durée d'application.

Pour ce faire, on utilise deux modèles de réacteur à écoulement piston en série. Ce dernier considère que le mélange progresse par tranches parallèles et indépendantes, dans lesquelles les variables d'états sont constantes. La zone de décharge correspond aux premières tranches constituant le réacteur

#### *IV Réacteur hétérogène*

Il s'agit d'une amélioration du modèle précédant qui permet d'étudier l'influence des espèces radicalaires produites dans la zone plasma afin d'expliquer l'effet catalytique du plasma dans la réaction de reformage. Dans cette approche, on considère qu'une partie seulement des réactifs traverse la zone plasma. Celle-là

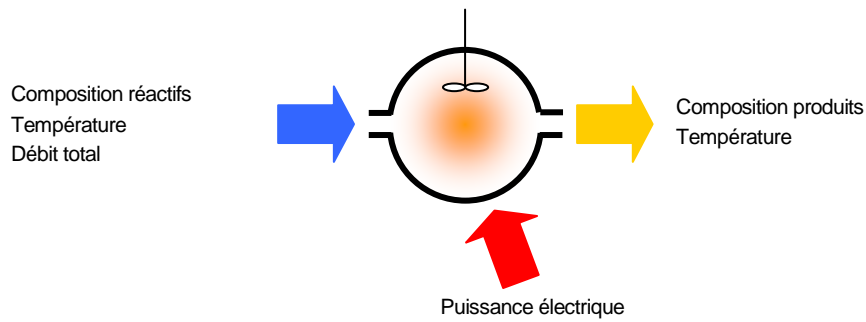


Figure 15 - Paramètres d'entrée / sortie des modèles I et II.

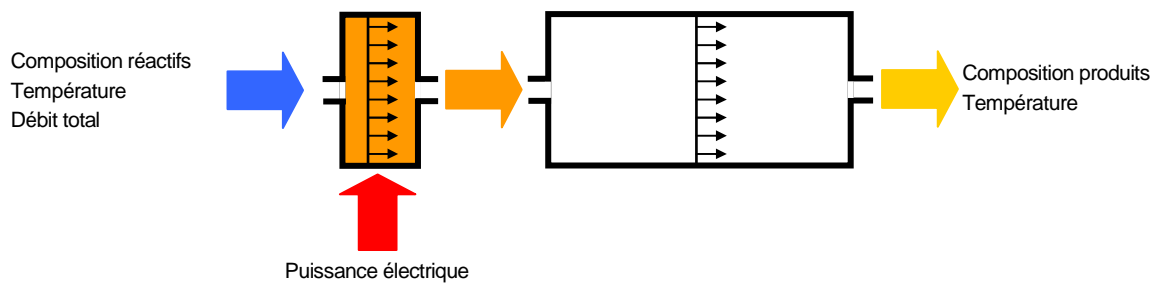


Figure 16 - Schéma du modèle III.

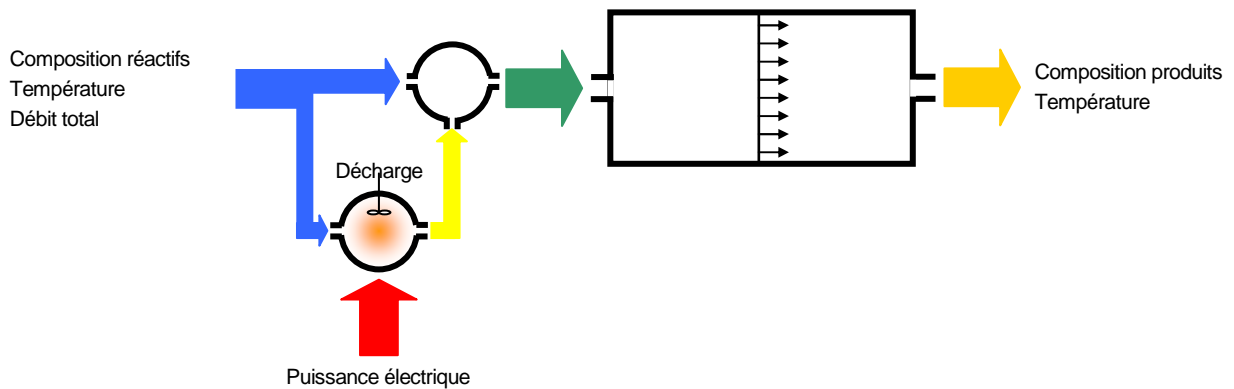


Figure 17 - Schéma du modèle IV.

est modélisée par un réacteur parfaitement mélangé où la puissance électrique est fournie. L'autre partie reste inchangée. Dans une deuxième étape les deux proportions du fluide sont parfaitement et instantanément mélangées. Ensuite l'évolution temporelle de la composition du mélange dans la zone post plasma est modélisée par un réacteur à écoulement piston adiabatique.

Pour le premier modèle, on a utilisé le module EQUIL du logiciel CHEMKIN II et le logiciel T&Twinner [16][17]. Le second a été développé au laboratoire Sciences des

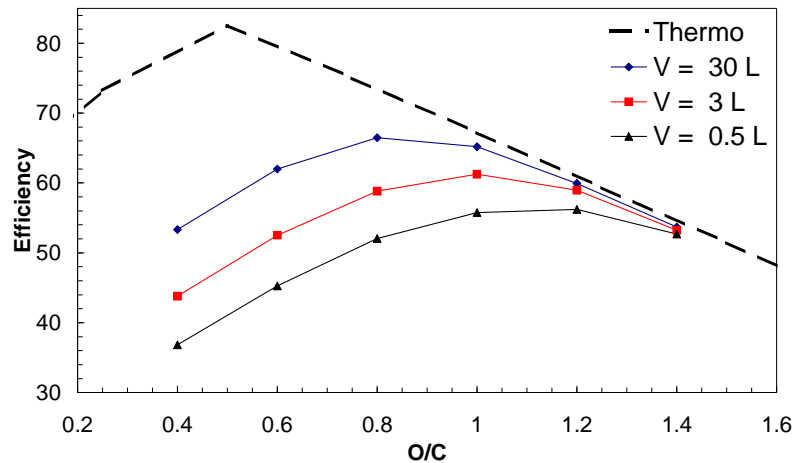


Figure 18 – Rendement de conversion en fonction du ratio O/C ratio pour divers volumes du réacteur calculés avec le modèle II ( $H_2O/C = 1$ ,  $T_{réactifs} = 400$  K,  $Q_{fuel} = 0,1$  g/s, Puissance électrique : 1 kW) [18]

Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCT) du CNRS de l'Université de Limoges. Ces logiciels permettent d'évaluer la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange pour une composition initiale de réactifs, une pression, une température et un ensemble d'espèces chimiques possibles données. Le principe de l'algorithme de calcul est la minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Pour le reste des modèles (qui impliquent des calculs de cinétique chimique), les simulations effectuées utilisent divers modules du logiciel CHEMKIN II (PSR, SENKIN), lequel est largement utilisé dans de nombreux domaines, notamment en combustion.

Dans les simulations effectuées, divers mécanismes réactionnels ont été employés selon l'espèce chimique à reformer. Dans tous les cas, les mécanismes réactionnels ont été développés dans le cadre de recherche sur la combustion et ils ne prennent en compte ni les espèces ionisées ni la formation de suie. De plus, une partie d'entre eux considère l'azote comme un gaz inerte (il n'y a pas de formation de  $NO_x$ ).

J-D Rollier a appliqué ces modèles à l'étude théorique du reformage d'essence assisté par plasma hors-équilibre dans le cadre de sa thèse de doctorat [1]. A titre d'exemple, la Figure 18 présente l'efficacité de la conversion en fonction du ratio O/C pour divers volumes du réacteur calculées avec le modèle II [18]. La figure contient aussi le résultat thermodynamique issu du modèle I. On peut constater le rapprochement de calculs cinétiques au thermodynamique. Cette tendance est due à l'accélération des réactions du reformage causée par l'augmentation de la température lorsque le ratio O/C est plus élevé. De plus, l'efficacité de la conversion augmente avec la taille du réacteur dû à l'augmentation du temps de séjour.

Dans la suite, quelques résultats concernant le modèle IV seront présentés. Ces résultats permettront d'illustrer la participation de la décharge lors du reformage.

La Figure 19 et 20 présentent l'évolution de la température et de la composition du reformât dans le réacteur piston du modèle IV (Figure 17) respectivement. Ces résultats correspondent au reformage du méthane à une ratio O/C de 1, un débit massique de méthane de 0,89 g/s et une puissance électrique de 1,4 kW (ce qui représente 16% du PCI du méthane).

L'évolution peut être décomposée par quatre étapes. Dans une première étape, le mélange adiabatique instantané conduit à une cinétique rapide d'une très courte durée (2  $\mu$ s). Il s'agit d'une relaxation des réactifs induite par les radicaux qui ont été produits en quantité significative dans la zone de décharge. On constate une diminution des radicaux H, OH et O accompagné d'une augmentation de  $HO_2$  et d'éthane.

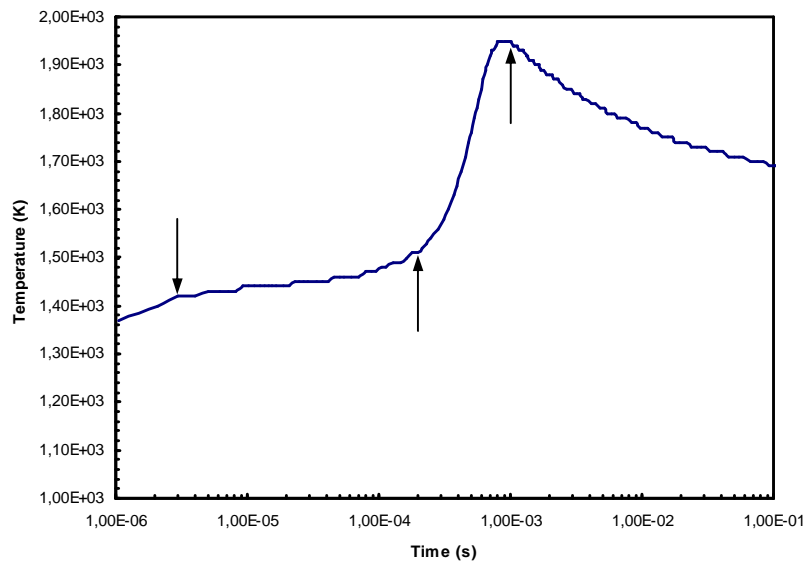


Figure 19 - Evolution temporelle de la température du reformat dans le réacteur piston du modèle IV (O/C=1, Débit total=0,89 g/s, Puissance électrique, 1,4 kW, Température de réactants, 450 K)

Dans une seconde étape la cinétique ralentie. Les concentrations des espèces radicalaires diminuent doucement alors que la température augmente progressivement de 1420 K à 1500 K. Jusque là, les concentrations des espèces majoritaires ont changé sensiblement avec des variations d'environ 5%.

A 0,1 ms, on observe un changement de tendance, la fraction molaire de la plupart des espèces radicalaires augmente, il s'agit du début du déclenchement de l'oxydation partielle. Celle-ci a lieu entre 0,2 et 1 ms. L'évolution des espèces correspond parfaitement au mécanisme réactionnel d'oxydation du méthane [19]. Les augmentations du radical méthyle et hydrogène atomique nous fait supposer que, dans un premier temps, la réaction dominante d'élimination du méthane est la décomposition thermique :



suivis par l'abstraction d'hydrogène par réaction du méthane avec le radicaux H, OH, O et HO<sub>2</sub>. L'épuisement de l'oxygène moléculaire marque la fin de l'oxydation partielle. A la fin de l'oxydation, l'acétylène devient l'hydrocarbure le plus abondant.

Enfin, la quatrième étape est définie par la diminution de la température. La génération d'hydrogène continue par vaporeformage du méthane et water gas shift du CO.

On remarque par ailleurs que le modèle dépend du rayon effectif de la zone de décharge. Celui-ci peut s'ajuster à partir des données expérimentales. Il s'agit d'une tâche en cours de réalisation.

Bien que l'explication approfondie pour des hydrocarbures plus complexes nécessitera encore de nombreux efforts de recherche, nous pouvons avancer l'hypothèse que le principal rôle de la décharge est de favoriser la présence de faibles concentrations de radicaux, responsables du déclenchement des réactions de reformage. Le fait que les mécanismes réactionnels issus de la combustion permettent d'expliquer le rôle du plasma nous amène à supposer que la présence d'espèces ionisées et même l'existence d'un plasma hors équilibre sont secondaires dans le déroulement de la cinétique réactionnel d'oxydation partielle.



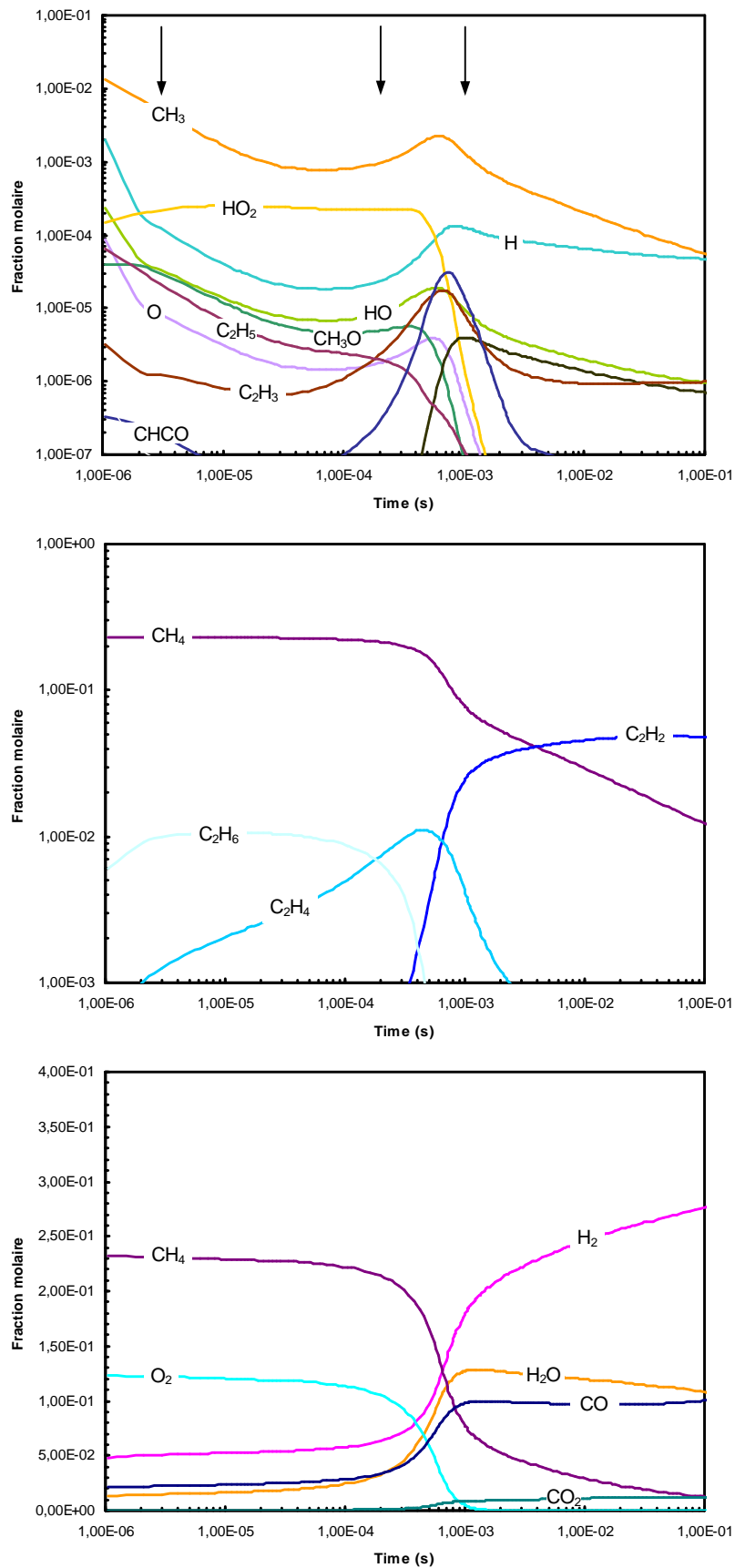


Figure 20. Evolution temporelle des fractions molaires des différents composants du reformat dans le réacteur piston du modèle IV (O/C=1, Débit total=0,89 g/s, Puissance électrique, 1,4 kW, Température de réactifs, 450 K)

---

## Conclusions et perspectives

Cette section a montré les différents modèles du réacteur appliqués à la description des réactions dans le procédé plasma hors équilibre et en particulier au reformage.

Ces modèles, complémentaires à la modélisation thermohydraulique, permettent d'expliquer les principales étapes de transformation physico-chimique à l'intérieur du réacteur. Ils sont directement transposables aux logiciels de calcul de conception et simulation de systèmes, ce qui facilitera l'évaluation de la potentialité économique de nos dispositifs plasma une fois intégrés dans un système plus complexe.

Le modèle plus développé, celui du réacteur hétérogène, a été validé par la simulation numérique de l'écoulement avec l'incorporation de la cinétique chimique pour une espèce simple.

Dans tous les cas, le plasma est considéré comme une source d'énergie. La décharge favorise la présence de faibles concentrations de radicaux, lesquels sont responsables du déclenchement des réactions de reformage. Le fait que les mécanismes réactionnels issus de la combustion permettent d'expliquer le rôle du plasma nous amène à supposer que la présence d'espèces ionisées et même l'existence d'un plasma hors équilibre sont secondaires dans le déroulement de la cinétique réactionnelle d'oxydation partielle.

Cette thématique ouvre plusieurs futurs travaux de recherche :

- Les études « système » à partir des modèles développés. Il faudra d'abord valider les modèles. Pour cela, les paramètres qui devront être ajustés à partir de résultats expérimentaux.
- Le diagnostic du jet plasma. La cartographie du dard plasma, notamment par spectroscopie d'émission<sup>14</sup>, permettra de déterminer la présence et la localisation d'espèces chargées et radicalaires ainsi que le front de flamme.

Enfin, les résultats permettent d'envisager l'application de la technologie plasma développée dans le domaine de la combustion.

---

<sup>14</sup> La mise en place d'un banc de métrologie optique pour le diagnostic de plasmas par spectroscopie d'émission est prévu courant 2007.

## Références

- [1]. Rollier J-D 2006 Etude théorique et expérimentale du reformage d'essence assisté par plasma hors équilibre Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris Spécialité « Energétique » Thèse confidentielle jusqu'au 28 Juin 2011.
- [2]. Kee R J, Rupley F M, Miller J A 1989 CHEMKIN-II: a FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics *Sandia Report SAND 89-8009*; CHEMKIN 3.7 and CHEMKIN 4.0, released by Reaction Design, <http://www.reactiondesign.com>
- [3]. Bromberg L, Cohn D R, Rabinovich A, Alexeev N, Samokhin N, Hadidi K, Palaia J, Margarit-Bel N 2006 Onboard Plasmatron Hydrogen Production for Improved Vehicles *rapport PSFC JA-06-03*
- [4]. Bromberg L, Cohn D R, Rabinovich A 1997 Plasma reformer-fuel cell system for decentralized power applications *Int. J. Hydrogen Energy* **22** 83-94
- [5]. Lutz A E, Bradshaw R W, Bromberg L, Rabinovich A 2004 Thermodynamics analysis of hydrogen production by partial oxydation reforming *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 809-816
- [6]. Smith G P, Golden D M, Frenklach M, Moriarty M W, Eiteneer B, Goldenberg M, Bowman C T, Hanson R K, Song S, Gardiner W C, Jr., Lissianski V V, Qin Z GRI 3.0 mechanism<sup>15</sup>
- [7]. Benilov M S, Naidis G V 2003 Modelling of low-current discharges in atmospheric-pressure air *J. Phys D: Appl. Phys.* **36** 1834-1841
- [8]. Benilov M S, Naidis G V 2006 Modelling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 769-774
- [9]. Fridman A, Nester S, Kennedy L A, Saveliev A, Mutaf-Yardimci O 1999 Gliding arc gas discharge *Progress in Energy and Combustion Science* **25** 211-231
- [10]. Mutaf-Yardimci O, Saveliev A V, Fridman A A, Kennedy L A 2000 Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharges in air flow *J. Appl. Phys.* **87** (4) 1632-1641
- [11]. Kalra S, Cho Y I, Gutsol A, Fridman A, Rufael T S, Deshpande V A Plasma Catalytic Conversion of Methane in Ultra Rich Flame using Transient Gliding Arc Combustion Support *Electronic Proceedings of 2004 Technical Meeting, Central States Section, The Combustion Institute, 21-23 March 2004, University of Texas at Austin, Texas.*
- [12]. Minutillo M 2005 On-board fuel processor modelling for hydrogen-enriched gasoline fuelled engine *Int J Hydrogen Energy* **30** 1483
- [13]. Rusu I, Cormier J M 2003 On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor *Chemical Engineering Journal* **91** 23
- [14]. Glaude P A, Warth V, Fournet R, Battin-Leclerc F, Scacchi G, Côme G M 1998 Modeling of the oxidation of n-octane and n-decane using an automatic generation of mechanisms *Int. J. Chem. Kinetics* **30** 949-959<sup>16</sup>

<sup>15</sup> [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

- 
- [15]. Indarto A, Choi J W, Lee H, Song H K 2005 Kinetic Modelling of Plasma Methane Conversion Using Gliding Arc *J. Natural Gas Chemistry* **14** 13-21
- [16]. Pateyron B, Elchinger M F, Delluc G, Aubreton J 1986 Logiciel de calculs d'équilibres chimiques complexes : TEM *Dossier de valorisation ANVAR n°52* 356
- [17]. Pateyron B, Delluc G, Calve N **2005** T&T Winner, the chemistry of on-line transport properties in interval of 300 K to 20.000 K *Mécanique et Industries* **6** 651-654.
- [18]. Rollier J-D, Darmon A, Duval-Brunel E, **Gonzalez-Aguilar J**, Metkemeijer R, Fulcheri L Plasma assisted fuel reforming for on-board hydrogen rich gas production *2nd European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2005), Zaragoza (SPAIN) 22-25 Novembre 2005*
- [19]. Kuo K K Principles of Combustion 2nd edition Jonh Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey 2005

---

<sup>16</sup> <http://www.ensic.inpl-nancy.fr/DCPR/cinetique/Chimieinfo/TEXTES/mecanoctane.htm>



### III. Décharges électriques dans la région de transition

#### Introduction

Selon J M Salanne [7] : « Chaque dispositif à décharge possède un point de fonctionnement électrique, caractérisé par un couple tension / courant , qui dépend de sa géométrie et des gaz utilisés, mais également de la source électrique que l'alimente... Pour maîtriser complètement le point de fonctionnement électrique de la décharge, il faut donc connaître les phénomènes dans la décharge, les phénomènes propres à son alimentation et les interactions entre les deux ». Ainsi la conception d'un procédé plasma doit considérer autant le réacteur plasma que la source d'alimentation.

La recherche d'un dispositif à faible puissance nous a mené à l'étude de torches plasma à haute tension (plusieurs milliers de volts) et faible courant (inférieur à l'ampère). La Figure 21 présente la caractéristique tension – courant d'une décharge électrique. Un potentiel élevé  $V_{\text{claquage}}$  est nécessaire pour ioniser le gaz, il s'agit du phénomène de claquage. Une fois le gaz ionisé, le milieu devient conducteur ce qui provoque la chute de la tension aux bornes de la décharge, le milieu se comportant comme un conducteur d'impédance fortement non linéaire. Les décharges électriques dans la région de transition possèdent une pente négative alors que la région d'arc thermique possèdent une pente positive.

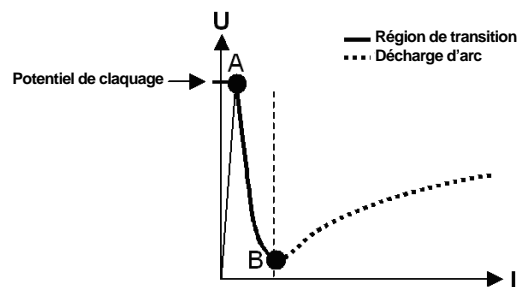


Figure 21 – Caractéristique typique courant – tension d'une décharge à courant continu.

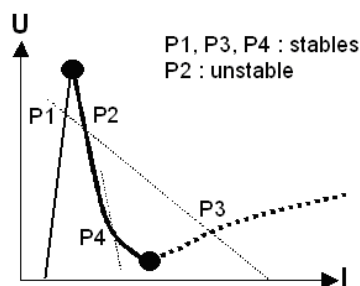


Figure 22 – Stabilité des régimes de décharge.

Le point de fonctionnement du dispositif plasma se situe à l'intersection de la courbe caractéristique de la décharge avec celle du générateur. Il peut arriver que plusieurs points de fonctionnement soient ainsi déterminés, certains sont stables et d'autres instables. On démontre que les points où la caractéristique courant – tension de la décharge possède une pente positive sont toujours stables [1]. En revanche, les points où la caractéristique possède une pente négative, ne sont stables que si la pente de la droite de charge (générateur, source) est supérieure, en valeur absolue, à celle de la caractéristique de la décharge.

La Figure 22 illustre plusieurs exemples de points de fonctionnement. L'adaptation entre la source et la décharge apparaît d'ores et déjà d'une importance primordiale. L'alimentation d'une décharge dans la zone d'arc non thermique (points P2 et P4) est

particulièrement délicate puisque la caractéristique de la source doit être quasiment verticale (source de courant idéale) et que dans ce cas l'intersection entre l'alimentation et la décharge est très mal définie.

## Sources électriques

Aujourd'hui notre laboratoire dispose de trois sources électriques qui permettent de réaliser des décharges électriques dans la région de transition. Ces sources rentrent dans deux grandes catégories :

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

### A. Source électrotechnique

L'alimentation électrique est constituée d'un transformateur HT. La tension alternative (AC) au secondaire du transformateur, peut être soit utilisée en l'état (AC) soit redressée par un pont de diodes et un filtre pour fonctionner en régime continu (DC). Une source de ce type dont le schéma électrique est représenté dans la Figure 23 a été développée au Centre Energétique et Procédés dans le cadre du reformage dans le projet européen PMFP [6]. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques de cette source électrique.

Tableau 6 – Caractéristiques de la source électrotechnique.

	Données électriques d'entrée	Données électriques de sortie	
		Premier étage haute-tension	Second étage haute-tension
Tension	220 V	± 2500 V	± 5000 V
Puissance électrique		2 kW	4 kW
Signaux électriques	AC (50 Hz)	AC (50 Hz) ou DC	AC (50 Hz) ou DC
Courant électrique maximal	6 kW	400 mA	450 mA

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

En l'absence de décharge, le courant dans le circuit est nul ( $I = 0$ ). Les électrodes sont alors soumises à la tension maximale imposée par le générateur haute tension ( $U = U_0$ ).

Lorsque la décharge est amorcée, un courant apparaît dans le circuit. La tension aux bornes de l'arc diminue du fait de la chute de potentiel aux bornes de l'impédance en série avec le circuit. La tension entre les bornes de la décharge s'exprime :

$$U_{arc} = U_0 - R_{source} I \quad \text{Équation 22}$$

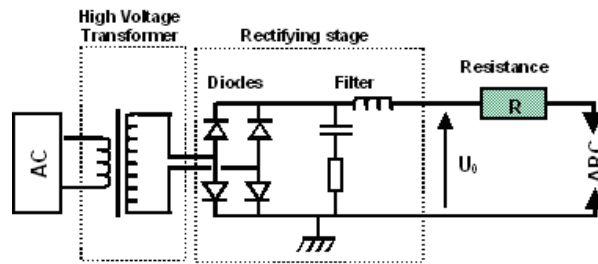


Figure 23 – Schéma électrique de la source électrotechnique (DC) et du circuit électrique H.T.

où la composante capacitive du circuit a été négligée en raison de sa faible importance relative.

Dans l'expression ci-dessus,  $R_{source}$  est la résistance de la source. Elle est la somme des résistances du transformateur et de l'étage de redressement.

Le jeu de résistances de ballasts  $R_b$  permet d'ajuster le courant maximum  $I_{max}$  qui correspond au courant de court circuit.

$$I_{max} = \frac{U_0}{R} = \frac{U_0}{R_b + R_{source}} \quad \text{Équation 23}$$

Malheureusement la résistance de ballast ne peut être modifiée qu'à l'arrêt de la source, ce qui ne permet pas de réguler le courant au cours d'une manipulation. En pratique il est très difficile de faire varier cette résistance de ballast en continu car cela supposerait la mise en place d'un système de commutation haute tension. De plus ce type de système se caractérise par un très mauvais rendement puisqu'une importante fraction de la puissance consommée est dissipée dans les résistances. Afin d'assurer un contrôle actif du courant, nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation d'une source électronique. Malgré cet inconvénient, cette alimentation est très robuste et elle a servi à mettre au point et à effectuer les tests préliminaires sur les différents prototypes réalisés au laboratoire.

## B. Générateurs haute tension d'électronique de puissance

La volonté de pouvoir contrôler en continu le courant dans la décharge, indépendamment de la tension, nous a amenés à identifier deux technologies potentielles :

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

### *B.1. Convertisseur haute tension à double résonance commercialisé par la société TECHNIX.*

La Figure 24 montre le schéma de cette alimentation haute tension basée sur une technologie de type "convertisseur à résonance série" (LLC-SRC). Elle est constituée des un redresseur primaire, un onduleur, un filtre, le transformateur et le redresseur HT et enfin le système de contrôle électronique.

L'étage de redresseur primaire permet de redresser le signal du réseau afin de fournir une tension continue à l'onduleur. Celui-ci se compose d'un pont de transistors de type IGBT ( $T_1, T_{2...}$ ), commandé par l'électronique du système. Il produit un signal crête haute fréquence qui alimente l'étage résonnant constitué d'un filtre LLC caractérisé par deux fréquences propres. La puissance fournie par le transformateur est limitée par l'impédance du filtre. Cette impédance est fonction de la fréquence du signal fournie par l'onduleur. Le signal haute tension fourni par le secondaire du



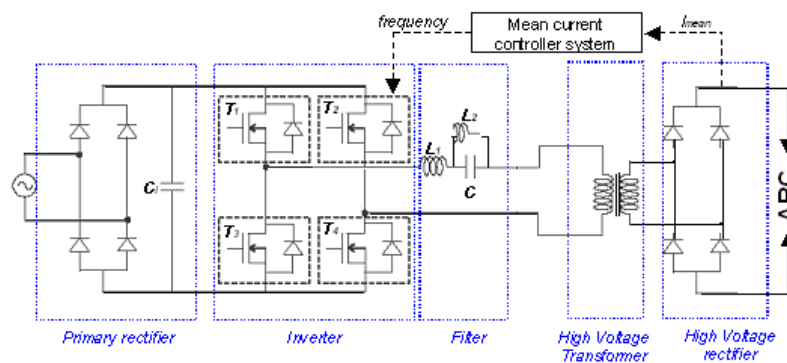


Figure 24 – Schéma du convertisseur double résonance.

transformateur HT est redressé au niveau de l'étage de redresseur HT. Le système de contrôle adapte la fréquence du signal de l'onduleur pour que le courant moyen mesuré au secondaire soit égal au courant de consigne.

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

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

### B.2. Source électronique « hacheur-dévolteur »

Cette source électrique est le fruit d'une collaboration tripartite entre le LEEI (Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle), la société CIRTEM (Centre d'Ingénierie et de Recherche des Technologies de l'Electronique Moderne) et l'EMP (Ecole des Mines de Paris). J-P Salanne a contribué au développement de cette source à travers ces travaux de thèse au LEEI, et dont l'objectif général était d'améliorer le contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation [7]. La partie puissance de l'alimentation a été dimensionnée et réalisée par la société CIRTEM tandis que la partie commande a été réalisée au LEEI par J-P Salanne.

L'hacheur est un dispositif de l'électronique de puissance permettant de modifier la valeur de la tension d'une source de tension continue avec un rendement élevé. Le rapport de cycle se fait à une fréquence très élevée ce qui a pour conséquence de créer une tension moyenne. L'hacheur est dit dévolteur car la tension délivrée en sortie est inférieure à la tension appliquée en entrée. Ainsi, cette construction de source permet de contrôler la valeur moyenne du courant à l'aide du rapport cyclique et de maîtriser la valeur instantanée du courant grâce à l'inductance.

L'alimentation « hacheur – dévolteur » permet de contrôler de façon continue le courant en valeur moyenne et en valeur instantanée (afin d'éviter les points de fonctionnement à courant fort). La valeur du courant moyen de sortie est comprise entre deux valeurs de consignes : un courant maximal, et un courant minimal. La régulation du courant de décharge, gérée par hystérésis, a une bande passante proche de 10 kHz. L'alimentation permet de délivrer une tension de claquage inférieure ou égale à 5000 V et un courant réglable de 0 à 1 A. De plus, l'alimentation est capable de supporter la mise en court-circuit de sa sortie grâce à sa structure de type hacheur-dévolteur possédant une inductance en série en sortie. Enfin, elle présente une tension suffisante à courant nul pour pouvoir amorcer la décharge.

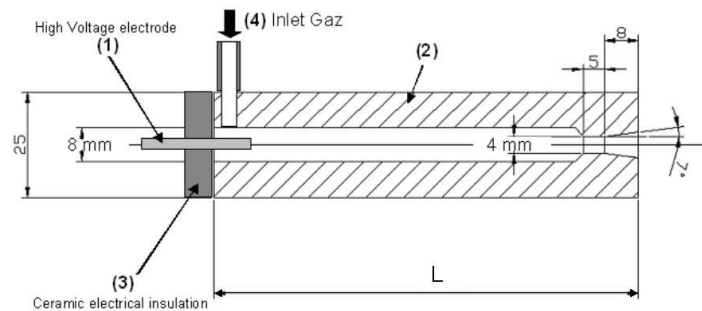


Figure 25 – Schéma de la torche plasma.

### Caractérisation électrique de la torche plasma couplée à une alimentation de type convertisseur à résonance<sup>17</sup>

Ainsi qu'il a été exposé précédemment, la problématique principale de la décharge réside dans le contrôle de la puissance du plasma et de son homogénéité. Les recherches dans le domaine des décharges électrique dans la région de transition nous a conduit à choisir et spécifier une source de type « convertisseur à résonance » qui assure le contrôle du courant moyen dans la décharge. En parallèle, la géométrie de la torche à plasma a été optimisée afin de favoriser la stabilité de l'arc et son homogénéité. La Figure 25 présente la torche plasma basse puissance. Elle est très similaire aux torches plasma thermiques classiques. Un arc électrique s'établit entre une électrode centrale (1) et une tuyère (2). Ces deux électrodes concentriques sont séparées par un isolant électrique céramique (3). Une décharge haute tension, de faible intensité est soufflée par un débit de gaz dans la tuyère. Le gaz plasmagène est injecté tangentiellement au niveau de l'électrode centrale afin d'obtenir un écoulement vortex.

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

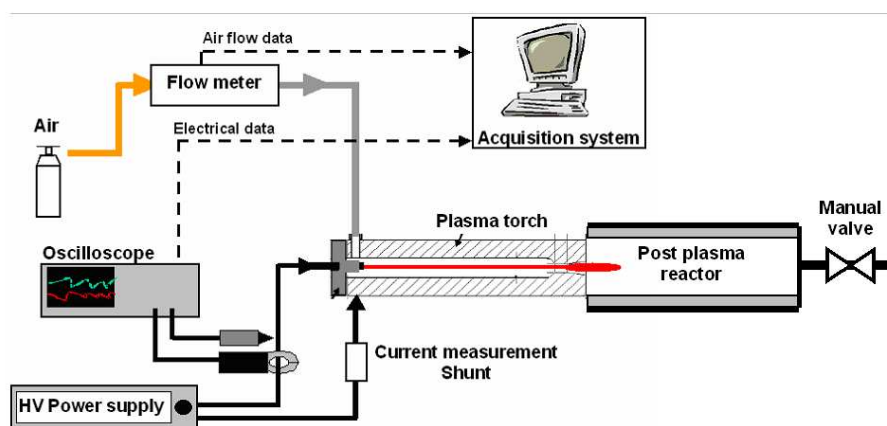


Figure 26 – Schéma de principe du dispositif alimenté en écoulement non réactif.

<sup>17</sup> La version en anglais de ce travail a été publiée en *Plasma Sources Science and Technology* [5]

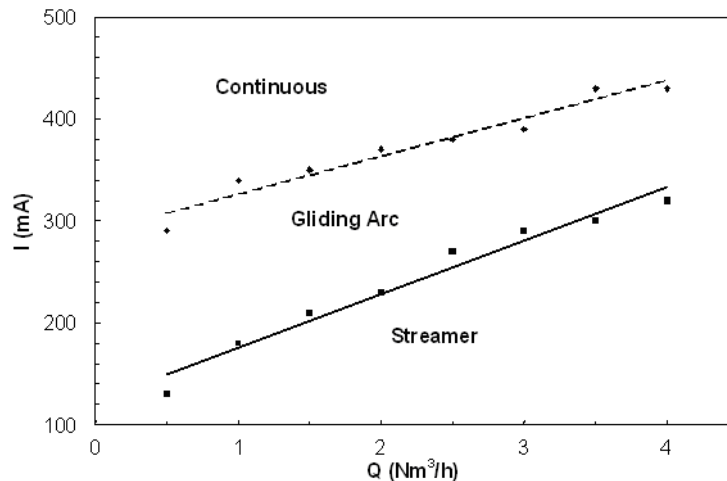


Figure 27 – Régimes de décharge en fonction du débit de gaz et du courant (L, 100 mm ; 0,1 MPa).

La Figure 26 présente le schéma du dispositif expérimental. Les valeurs de courant et de tension ont été mesurées avec un oscilloscope numérique (HP-54615B) connecté à une boîte d'acquisition. La mesure de tension est réalisée à l'aide d'une sonde haute tension (Elditest, GE3830), la mesure du courant est effectuée soit par l'intermédiaire d'un Shunt de faible valeur ohmique ( $10 \Omega$ ), soit en utilisant une pince ampère-métrique (LEM, PR 30). Le débit de gaz est régulé par un débitmètre massique (BROOKS, 5831 ES).

### Les différents régimes de décharge observés à pression atmosphérique

La Figure 27 représente les régimes de décharge obtenus en faisant varier l'intensité de la source et le débit d'air. Ils sont au nombre de trois :

- Régime filamentaire pour de faibles courants.
- Régime glissant pour des courants moyens
- Régime continu pour des courants élevés

Les domaines d'existence de ces régimes sont délimités par les courbes représentant les intensités du courant de transition en fonction du débit gazeux. Les courants de transition entre les différents régimes augmentent avec le débit de gaz. Les débits d'air varient entre  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  et  $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

Pour un faible débit de gaz ( $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ), les courants de transition entre filamentaire et glissant d'une part et entre glissant et continu d'autre part sont respectivement de 130 mA et 300 mA. Pour un fort débit de gaz ( $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) les transitions ont respectivement lieu pour des courants de 290 mA et 400 mA.

#### 1. Régime filamentaire

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

La Figure 28.(a) et la Figure 28.(d) montrent les évolutions temporelles de la tension et du courant de la décharge en régime filamentaire respectivement. La Figure 29 montre un élargissement des oscillogrammes. On peut distinguer deux zones : Une première zone caractérisée par une impulsion de courant,

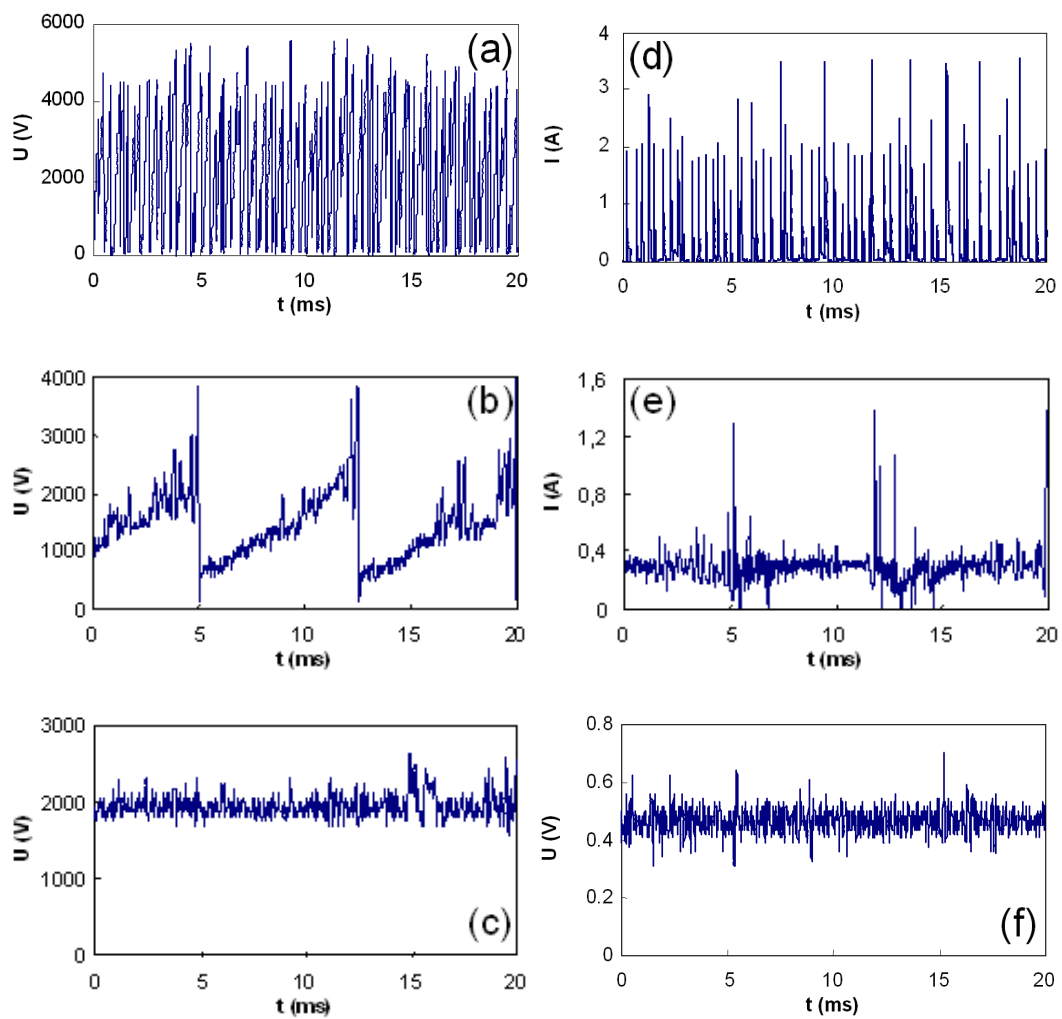


Figure 28 – Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) pour chacun de régimes : (haut) filamentaire (180 mA), (milieu) glidarc (290 mA) et (bas) continu (520 mA) ( $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; L, 100 mm ; 0,1 MPa).

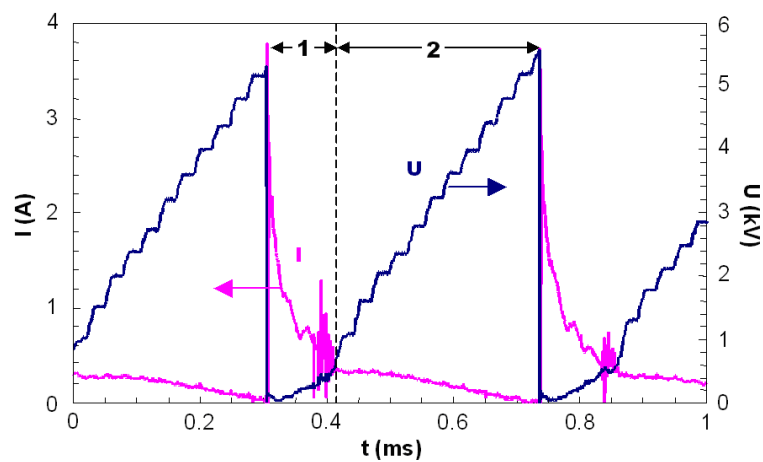


Figure 29 – Evolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire. ( $I_{\text{moyenne}}$ , 100 mA ;  $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; L, 100 mm ; 0,1 MPa)

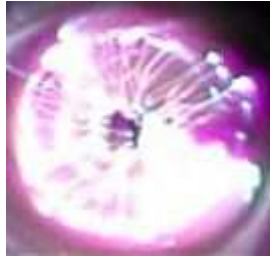


Figure 30 – Photographie de la décharge en régime filamentaire.  
( $I_{moyenne}$ , 100 mA ;  $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; L, 100 mm ; 0,1 MPa ; temps de exposition, 17 ms)

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

Dans ces conditions, l'arc est de petite dimension et reste localisé au voisinage de l'électrode centrale, comme représenté dans la Figure 30.

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

## 2. Régime décharge glissante ou glidarc

Le régime de décharge glissant est un régime intermédiaire entre le régime de filamentaire et le régime continu. Il se caractérise par des fréquences inférieures à 500 Hz. Comme dans le cas du régime de filamentaire, l'évolution temporelle, illustrée dans la Figure 31 présente un pic de courant à chaque nouveau claquage. Cependant, à la différence du régime de filamentaire, la source électrique assure le contrôle dynamique du courant, qui est maintenu quasi-constant autour de la valeur de consigne entre deux claquages successifs.

Le mécanisme de glidarc se décompose en plusieurs étapes [8]-[10] : Après le claquage (ionisation du milieu) qui a lieu au niveau de l'espace inter-électrodes le plus faible, l'arc est soufflé par le flux gazeux et s'allonge le long de l'électrode cylindrique. Lors de son allongement, la résistance de l'arc et la tension à ses bornes augmentent simultanément jusqu'à ce que cette dernière atteigne la tension de claquage. Une fois la tension de claquage atteinte, l'arc s'éteint,

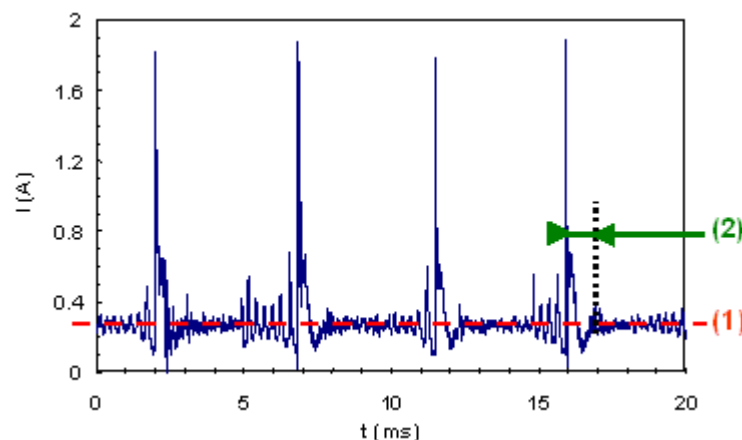


Figure 31 – Evolution temporelle du courant en régime décharge glissante : (1) Valeur de consigne de l'intensité du courant, (2) Temps de réponse de la source électrique. ( $I_{moyenne}$ , 270 mA ;  $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; L, 100 mm ; 0,1 MPa)

donnant naissance à un nouvel arc qui apparaît au niveau de l'espace inter-électrodes minimal. Ce phénomène est périodique. Dans certains cas l'extinction de l'arc peut être provoquée par la tension limite que peut fournir l'alimentation électrique. Pour un courant de consigne constant, la tension évolue en dents de scie entre la tension minimale et la tension maximale.

Le régime de décharge glissant est fortement dépendant de l'hydrodynamique dans la torche. Pour une géométrie de torche donnée du type illustré dans la Figure 25, trois régimes de glidarc ont pu être distingués selon la zone d'évolution de l'arc.

### 2.1. Régime décharge glissante 1

Ce cas est illustré par les Figure 32.(a) et (d). La tension aux bornes de l'arc varie entre la tension de claquage (approximativement 3500 V) et la tension minimale qui apparaît aux bornes de l'arc une fois l'espace inter-électrodes ionisé (A) (approximativement 500 V), l'arc s'allonge en fonction du débit de gaz jusqu'à ce que la tension à ces bornes atteigne la valeur de la tension de claquage. Les conditions hydrodynamiques restent à peu près constantes entre les points (A) et (B) indiqués dans la Figure 32.(d). La longueur de l'arc et la tension à ses bornes augmentent linéairement au cours du temps.

### 2.2. Régime décharge glissante 2

Lorsque, pour un débit de gaz donné, le courant est suffisamment élevé, l'arc atteint le col de la torche (B) avec une tension inférieure à la tension de claquage, comme il est montré dans la Figure 32.(e). Au niveau du col (B) la section de la torche diminue et la vitesse du gaz augmente fortement. L'arc est simultanément accéléré et refroidi ce qui conduit à une forte augmentation de la pente de la tension aux bornes de l'arc (section [BC] dans la Figure 32.(e)). La tension de claquage et la tension minimale restent néanmoins inchangées.

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

### 2.3. Régime décharge glissante 3

Si une densité d'espèces ionisées est suffisante entre (A) et (B), l'arc s'amorce directement en (B). Dans ce cas, la tension minimale aux bornes de l'arc initialement de 500 V, est alors égale à 1000 V (voir Figure 32.(c)). Cette tension correspond approximativement à la tension de transition observée dans le régime glidarc 2 (point (B) de la Figure 32.(f)).

Les trois régimes glidarc peuvent également être distingués en fonction de leurs fréquences, lesquelles sont présentées dans la Figure 33. Alors que la fréquence évolue de manière continue entre le régime glidarc 1 et le régime glidarc 2, le régime glidarc 3 se caractérise par des fréquences plus élevées. Ce qui s'explique par la zone d'évolution de l'arc dans les différents régimes, entre [A-B], [A-C] et [B-C] pour les régimes glidarc 1, 2 et 3 respectivement. Le changement de pente entre le régime glidarc 1 et le régime glidarc 2 provient du changement d'hydrodynamique entre les points B et C. Au niveau du col, les vitesses sont plus importantes, l'arc est plus refroidi, sa résistivité augmente.

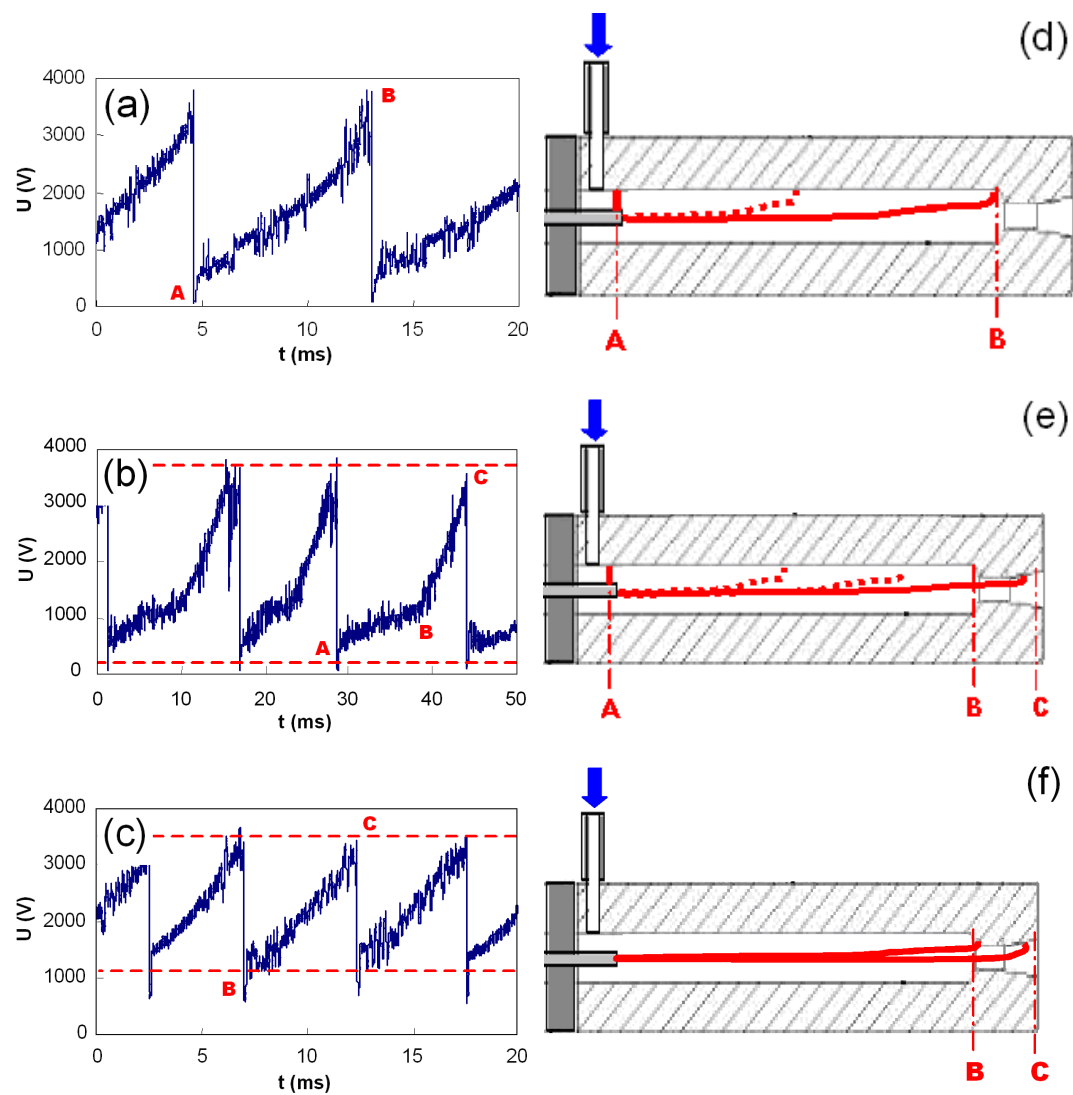


Figure 32 – (gauche) Evolution temporelle de la tension de la décharge et (droite) schéma de la décharge en régime glissant. (haut) glidarc 1 (410 mA), (milieu) glidarc 2 (480 mA), (bas) glidarc 3 (520 mA). ( $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; L, 200 mm ; 0,1 MPa)

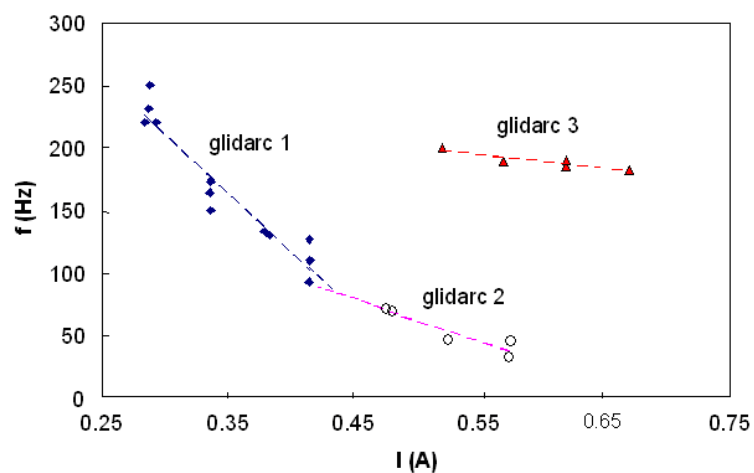


Figure 33 – Evolution des fréquences du signal des différents subrégimes glidarc en fonction du courant. (L, 200 mm ;  $2,5 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$  ; 0,1 MPa)

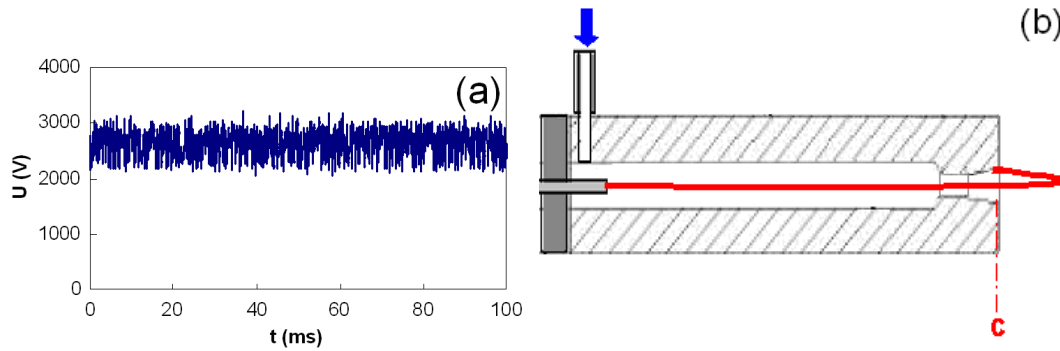


Figure 34 – Evolution temporelle de la tension d'arc et schéma de la décharge en régime continu.  
( $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ ;  $L$ , 100 mm; 0,1 MPa;  $I_{\text{moyenne}}$ , 580 mA)

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

### 3. Régime continue

Le régime continu est favorisé par de faibles débits de gaz, des pressions et des courants élevés. Si l'arc atteint l'extrémité (C) de la torche sans que la tension à ses bornes n'ait atteint la tension de claquage, un arc continu s'établit (voir Figure 34.(a)). C'est le régime continu, caractérisé par une tension et un courant fluctuant légèrement autour d'une valeur constante (Figure 34.(a)).

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

La Figure 35 montre la tension aux bornes de la décharge en fonction du courant moyen pour différentes longueurs de torche. En régime continu, pour un débit de gaz et un courant constant, la tension est directement fonction de la longueur de la torche. La longueur de la torche peut être augmentée jusqu'à ce que la tension aux bornes de l'arc atteigne la tension de claquage de l'espace inter-électrodes minimal. Au-delà, le régime continu n'est plus accessible.

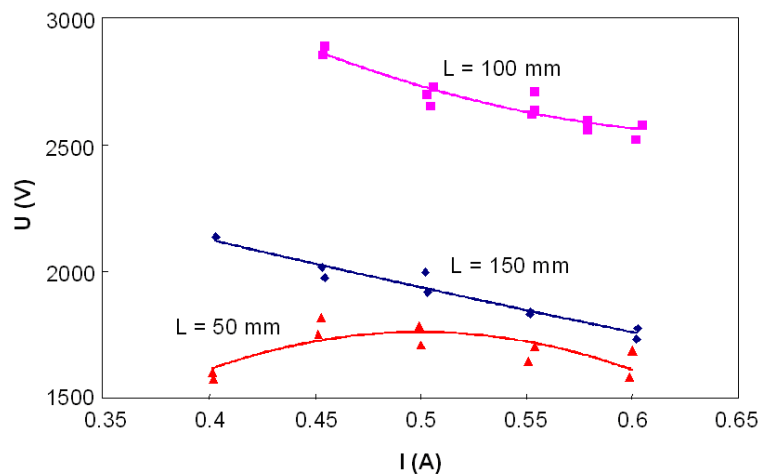


Figure 35 – Evolution de la tension moyenne en régime continu en fonction du courant moyen pour différentes longueurs de torches ( $2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ ; 0,1 MPa).



## Influence de la pression et du débit de gaz

### *Transition décharge filamentaire / glissant*

Comme il l'a été déjà présenté, le régime filamentaire correspond aux limites de la source. Dans ce régime, la source ne parvient pas à réguler le courant autour de la valeur de consigne. Le courant instantané vient à s'annuler, ce qui éteint l'arc et conduit à la création d'un nouvel arc au niveau de l'espace inter-électrodes minimal. Le régime de filamentaire s'établit pour de faibles courants et des débits d'air élevés. La valeur du courant de transition dépend fortement du débit, mais apparaît peu sensible à l'effet de la pression (Figure 36).

Dans nos conditions, on a pu observer que le courant de transition du régime filamentaire au régime glissant variait approximativement proportionnellement à la racine carrée du débit.

### *Transition décharge Glissant / Continu*

Le régime continu s'établit lorsque l'arc parvient à se stabiliser en un point préférentiel de l'extrémité de la tuyère avec une tension à ses bornes inférieure à la tension de claquage. Pour différents débits ou pressions, une fois ce régime atteint, l'arc possède une longueur fixe (approximativement celle de la tuyère). Le courant de transition est fonction de la résistance de l'arc, elle-même fonction de sa température. Le courant de transition du régime glidarc au régime continu est lié au débit et à la pression (Figure 37).

Pour un débit donné, le courant de transition décroît avec la pression alors que pour une pression donnée, le courant de transition croît avec le débit.

### *Influence du débit en régime glidarc*

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

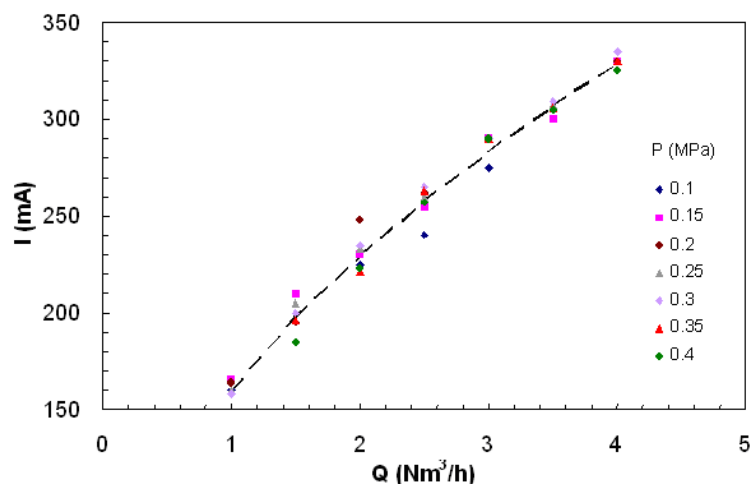


Figure 36 – Evolution du courant de transition entre le régime de décharge filamentaire au glissant en fonction du débit massique pour différentes pressions (L, 100 mm).

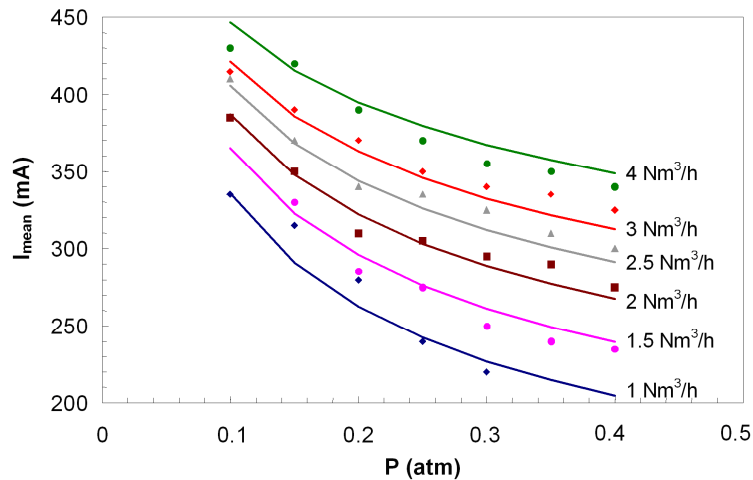


Figure 37 – Evolution du courant de transition du régime de décharge glissant au régime continu en fonction de la pression pour différentes valeurs de débit ( $L$ , 100 mm).

On constate également que la fréquence est une fonction croissante du débit. Ceci s'explique par l'effet combiné de l'augmentation de la vitesse de l'arc et à la diminution de sa longueur due aux effets thermiques. Dans nos conditions, pour un courant et une pression donnée, la fréquence suit une fonction logarithme du débit de gaz (Figure 38).

La température de l'arc est fonction du débit de gaz qui le traverse. Dans le cas du régime glidarc, ce débit correspond au débit relatif. Or on montre que le débit relatif varie linéairement en fonction du logarithme du débit total [8], ce qui tend à indiquer que la fréquence est une fonction linéaire du débit relatif.

#### *Influence du débit en régime continu*

La Figure 39 présente la tension moyenne de la décharge en fonction du débit total d'air dans le régime continu. On observe que pour un courant et une pression donnés, la tension moyenne aux bornes de l'arc est une fonction croissante du débit de gaz.

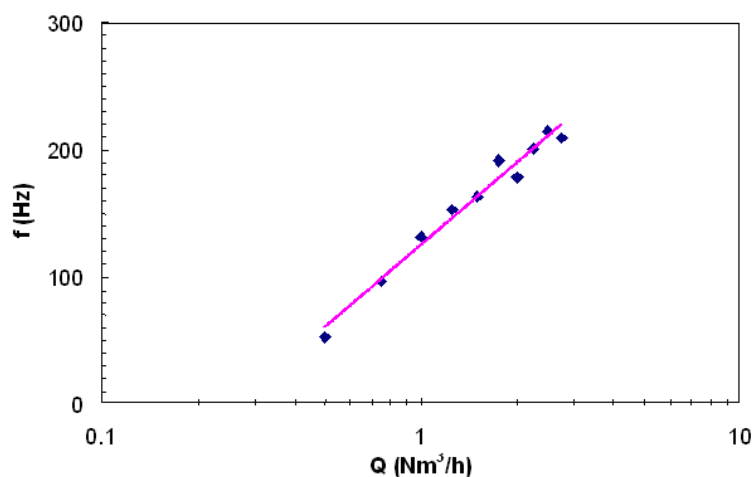


Figure 38 – Evolution de la fréquence en régime glidarc en fonction du débit total d'air. ( $I_{\text{moyenne}}$ , 270 mA ;  $L$ , 100 mm ; 0,1 MPa;)

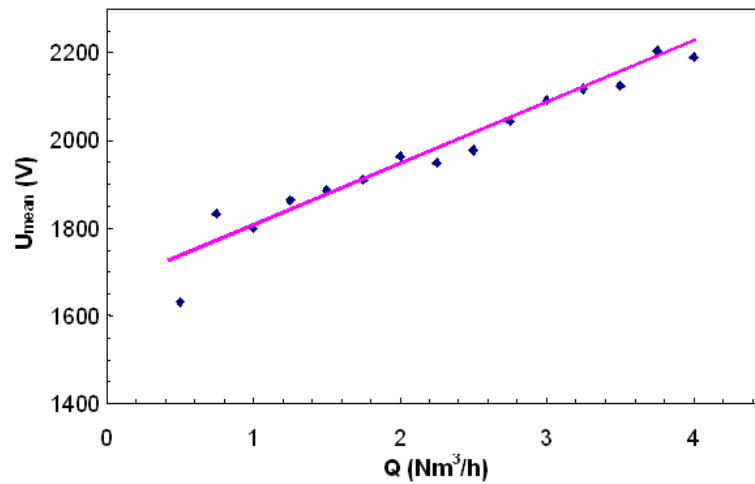


Figure 39 – Evolution de la tension moyenne en régime continu en fonction du débit total d'air.  
(I<sub>moyenne</sub>, 450 mA ; L, 100 mm ; 0,1 MPa;)

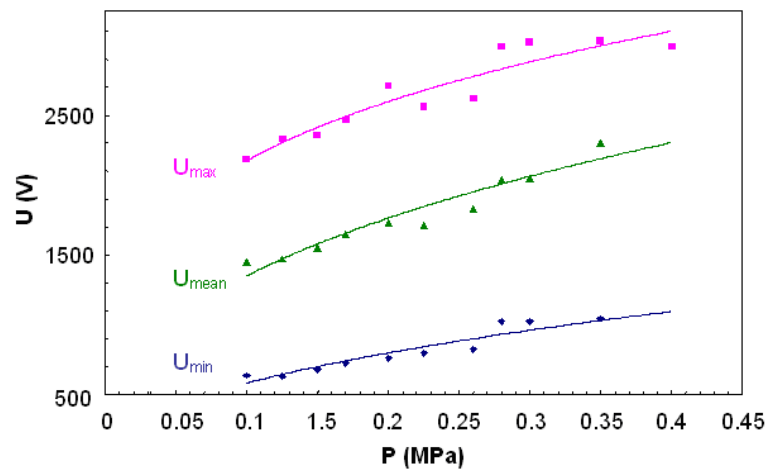


Figure 40 – Evolution des tensions aux bornes de l'arc en régime glidarc en fonction de la pression.  
(I<sub>moyenne</sub>, 450 mA ; L, 100 mm)

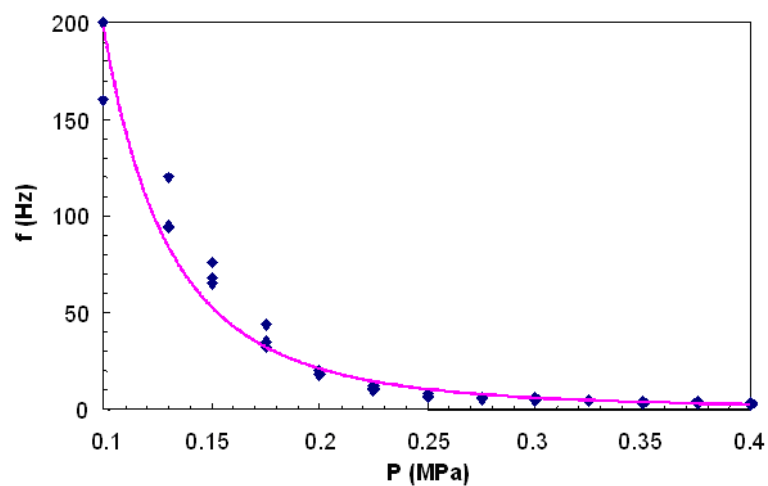


Figure 41 – Evolution de la fréquence du signal en régime glidarc en fonction de la pression.  
(I<sub>moyenne</sub>, 270 mA ; L, 100 mm ; 2 Nm³h<sup>-1</sup>)

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

#### *Influence de la pression en régime glidarc*

Les tensions augmentent avec la pression (Figure 40). Pour une pression de 1 bar la tension moyenne se situe aux alentours de 1500 V et elle atteint environ 2400 V pour une pression de 3,5 atm. Par ailleurs, on remarque que l'amplitude de la tension (défini comme l'écart entre les tension maximal et minimal) augmente avec la pression. Ceci s'explique par le fait que la tension maximale augmente plus fortement avec la pression que la tension minimale (ou tension de la décharge juste après amorçage).

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

- Lorsque le milieu n'est pas ionisé, une augmentation de pression engendre une augmentation de la tension de claquage selon la Loi de Paschen. On remarque dans la Figure 40 néanmoins, que la tension maximale s'écarte fortement de la tension de claquage qui est supposée évoluer proportionnellement avec la pression. Ceci s'explique vraisemblablement par un effet mémoire fortement lié à la thermique du système.
- Lorsque le milieu est ionisé, pour un courant constant, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la résistivité et donc une augmentation de la tension aux bornes de l'arc. Cette augmentation de tension correspond à l'augmentation des tensions minimale et moyenne.

On remarque également que la pression agit fortement sur la fréquence du glidarc comme indiqué sur la Figure 41. Ceci peut s'expliquer par l'effet combiné de la thermique et de l'hydrodynamique. D'un point de vue hydrodynamique l'augmentation de la pression se traduit par une diminution de la vitesse de l'écoulement qui entraîne une diminution de la vitesse de l'arc qui conduit à une diminution de la fréquence. Sur un plan thermique, pour un courant donné, l'augmentation de la pression conduit à une augmentation de la température de l'arc et à son allongement.

#### *Influence de la pression en régime continu*

La Figure 42 montre la tension moyenne en fonction de la pression dans le réacteur. A courant et débit constants, on constate que les tensions moyennes qui s'établissent en régime continu, augmentent de façon significative avec la pression. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la résistance de l'arc due à sa constriction sous l'effet de la pression et ce malgré la diminution de sa résistivité liée à l'augmentation de la température.

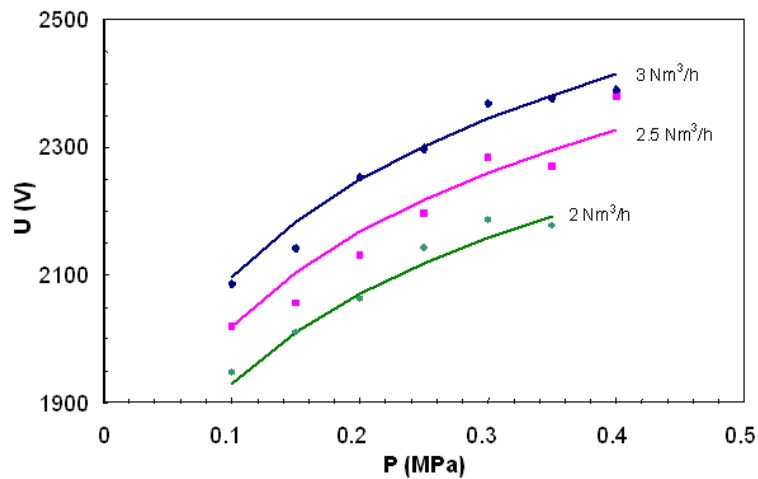


Figure 42 – Evolution de la tension moyenne aux bornes de l'arc en régime continu à différents débits.  
(L, 100 mm; 2 Nm³h⁻¹)

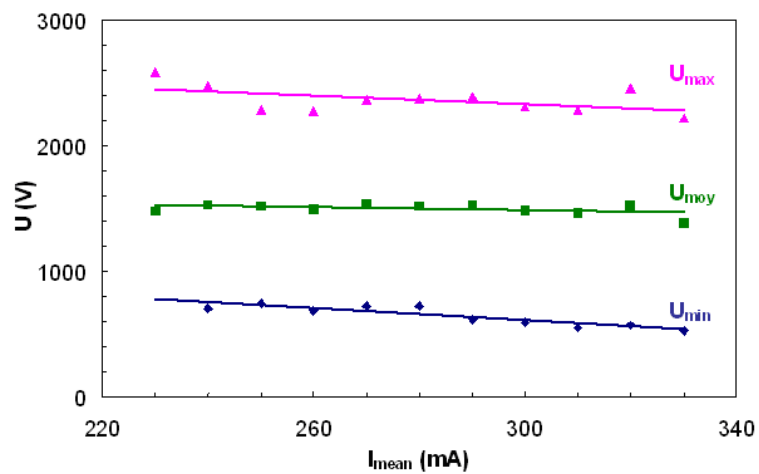


Figure 43 – Evolution des tensions en régime glidarc en fonction de l'intensité de courant.  
(L, 100 mm; 2 Nm³h⁻¹; 0,1 MPa)

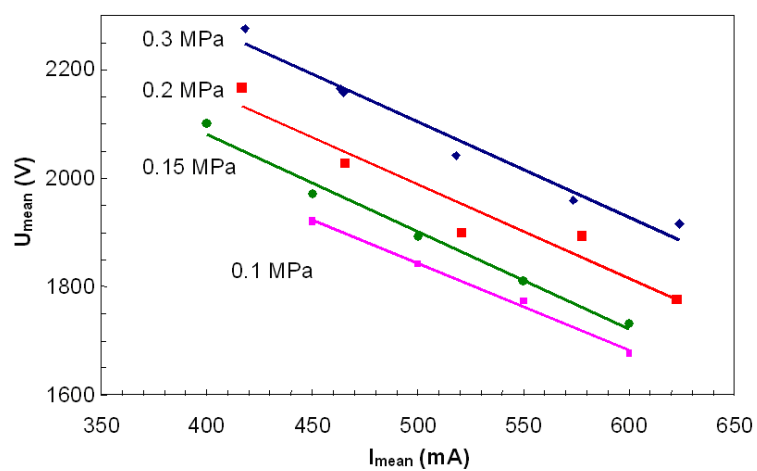


Figure 44 – Evolution de la tension moyenne en régime continu fonction du courant moyen.  
(L, 100 mm; 2 Nm³h⁻¹)

---

## Influence du courant

### *Influence du courant en régime glidarc*

La Figure 43 représente l'évolution de la tension en fonction du courant pour un débit d'air de  $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  à pression atmosphérique. On constate que les tensions sont des fonctions légèrement décroissantes du courant, ce qui s'explique par la diminution de la résistance de l'arc avec l'augmentation du courant.

### *Influence du courant en régime continu glidarc*

En régime continu, à pression constante, la tension décroît linéairement avec l'augmentation du courant. La décroissance de la tension s'explique par la diminution de la résistance de l'arc liée à l'effet combiné de la diminution de sa résistivité et l'augmentation de sa section<sup>18</sup> avec l'augmentation du courant. Cette décroissance est caractéristique de la résistance négative des arcs non thermiques.

---

<sup>18</sup> expansion thermique

---

## Conclusions et perspectives

Le couplage décharge – source d'alimentation est une étape incontournable dans la conception d'un procédé plasma. Le couplage conditionne le mode de fonctionnement du dispositif et ainsi la faisabilité du procédé.

L'obtention de plasmas hors équilibre par simple diminution de l'intensité du courant d'une décharge d'arc nous a conduit à l'étude de sources d'alimentation adaptées. A présent, notre laboratoire dispose de trois sources d'alimentation de technologie différente qui permettent de contrôler l'intensité du courant:

- Un générateur électrotechnique qui utilise des transformateurs haute tension
- Deux générateurs haute tension d'électronique de puissance de type convertisseur à résonance et de type hacheur.

Le fort couplage donne lieu à différents régimes de fonctionnement dictés à la fois par la caractéristique de la source, la géométrie du réacteur et les conditions opératoires (nature et débit gaz plasmagène...). Cette section a présenté à titre d'exemple une étude réalisée avec la source de type convertisseur à résonance. Des études similaires ont été effectuées avec les autres sources d'alimentation. Nous avons constaté que les modes de fonctionnement ne sont pas universels. L'obtention de certains modes de fonctionnement n'est plus possible lorsque la source électrique change avec le même réacteur plasma.

---

**Références**

- [1]. Pointu A-M, Perrin J, Jolly J 1992 Plasmas froids de décharge *Techniques de l'ingénieur D 2 830*
- [2]. Foch H, Piquet H 2002 Hautes tensions alternatives, Génération de plasmas non thermiques à la pression atmosphérique *Réseau Plasmas Froids Ecole du CNRS*
- [3]. Foch H Dualité dans les convertisseurs statiques *Techniques de l'ingénieur D 3 154 1*
- [4]. Salanne J-P, Piquet H 2005 Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation *rapport de thèse école doctorale GEET spécialité génie électrique Institut National Polytechnique de Toulouse*
- [5]. L. Fulcheri, J.-D. Rollier, **J. Gonzalez-Aguilar** 2006 Design and electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch, *Plasma Sources Science and Technology* **16** 183
- [6]. Paulmier T, Fulcheri L 2005 Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming *Chemical Engineering Journal* **106** 59
- [7]. Salanne J-P 2005 Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation *Thèse de doctorat Spécialité Génie électrique Institut National Polytechnique de Toulouse*
- [8]. Richard F, Cormier J M, Pellerin S, Chapelle J J-M 1996 Physical study of a gliding arc discharge *J. Appl. Phys.* **79** 2245
- [9]. Dalaine V, Cormier J M, Pellerin S, Lefauchaux P 1998 H<sub>2</sub>S destruction in 50 Hz and 25 kHz gliding arc reactors *J. Appl. Phys.* **84** 1215
- [10]. Dalaine V, Cormier J-M, Lefauchaux P 1998 A gliding discharge applied to H<sub>2</sub>S destruction *J. Appl. Phys.* **83** 2435





## Conclusions et Perspectives

Mes activités telles qu'elles sont décrites dans ce document de synthèse devraient se poursuivre dans les prochaines années au sein de l'Ecole des Mines de Paris. Le cadre qui m'est offert me permet de développer harmonieusement et de manière efficace la recherche qui m'intéresse.

Ces recherches s'articulent autour de technologies plasma, thermique et non thermique, originales pour des applications énergétiques et environnementales. Elles s'appuient sur la mise en place de modèles physico-chimiques (thermodynamiques, cinétiques, d'écoulements...) et d'outils de diagnostic avancés, ainsi que sur le développement de connaissances génériques dans les domaines suivants :

- Mécanique des fluides à haute température chargés de particules.
- Croissance de nanoparticules en phase gazeuse.
- Thermodynamique et cinétique chimique des mélanges plasma – hydrocarbures anaérobie (craquage) ou en présence d'oxygène (reformage, combustion assistée par plasma).
- Décharges électriques instationnaires à pression atmosphérique et dans des mélanges gazeux à très haute pression.

Plusieurs thématiques devraient être l'objet de mes activités de recherche. La première concerne le développement et la caractérisation des procédés existants appliqués à la synthèse de nanostructures. Aujourd'hui l'équipe plasma possède plusieurs technologies plasma originales capables de produire des nanostructures de carbone dont un dispositif de taille semi-industrielle. Ces outils de recherche offrent de nombreuses opportunités uniques qui peuvent élargir notre connaissance sur les arcs libres et la croissance en phase gazeuse de nanoparticules<sup>19</sup>. La versatilité des technologies développées permettra d'être utilisée à la synthèse ou le traitement par plasma de nanoparticules de nature autre que le carbone. Dans cet objectif, un nouveau projet d'étude au sein du CEP, Sophia-Antipolis, débute en 2007 pour la synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

Une deuxième thématique concerne l'application des technologies plasma développées comme outil de conversion chimique. Il s'agit du reformage, mais qui tourne vers des applications nouvelles dans le traitement de déchets et la conversion thermochimique de la biomasse et la combustion.

Enfin, ces recherches s'appuieront sur le développement des outils de diagnostics adaptés. Dans ce cadre, un nouveau banc optique dédié au diagnostic par spectroscopie d'émission ainsi qu'un dispositif de mesure dynamique de température direct sont en cours de montage et ils seront opérationnels courant 2007. Ils s'ajouteront au chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse chimique reçu début 2007.

Les thèmes abordés dans ce document devraient être explorés encore pendant quelques années. Par ailleurs, ils font partie des axes de recherche de l'équipe plasma dans le sein du Centre Energétique et Procédés de l'Ecole des Mines de Paris.

---

<sup>19</sup> En parallèle, il apparaît nécessaire d'approfondir les analyses de caractérisation morphologique des nanostructures issues des procédés plasma. Les résultats préliminaires sont fortement encourageants. On envisage leur application dans le domaine énergétique.



## Annexe I. Liste de travaux et publications

### Articles et notes publiés dans des revues à comité de lecture

- [1] G. Petitpas, J.-D. Rollier, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, Review: A comparative study of plasma assisted reforming technologies, soumis à International Journal of Hydrogen Energy (2006)
- [2] **J. Gonzalez-Aguilar**, M. Moreno, L. Fulcheri, Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure, Journal of Physics D: Applied Physics, à apparaître (avril 2007)
- [3] L. Fulcheri, J.-D. Rollier, **J. Gonzalez-Aguilar**, Design and electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch, Plasma Sources Science and Technology, vol. 16, pp. 183-192 (2006)
- [4] D. Langohr, S. Berthon-Fabry, **J. Gonzalez-Aguilar**, P. Achard, L. Fulcheri, Development of a volumetric method-experimental test bench for hydrogen storage characterisation, International journal of Hydrogen Energy, à apparaître (2006)
- [5] W. Xia, L. Fulcheri, **J. Gonzalez-Aguilar**, H. Li, T. M. Gruenberger, Characterisation of a 3-phase a.c. free burning arc plasma, Plasma Science & Technology, vol. 8, no. 2, pp. 156-163 (2006)
- [6] **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, G. Flamant, Particle contribution to the radiative heat transfer in a plasma reactor, High Temperature Material processes, vol. 10, issue 1, pp 39-46 (2006)
- [7] T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, H. Okuno, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, J.-C. Charlier, L. Fulcheri, Tailor-Made Carbon Nanomaterials for Bulk Applications via High-Intensity Arc Plasma, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, vol. 13, issue 1, pp. 1-9 (2005)
- [8] L. Fulcheri, T. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, H. Okuno, J.-C. Charlier, Plasma processing of Carbon Nanomaterials, High Technology Plasma Processes, Vol. 8, Issue 1, pp. 119-138 (2004)
- [9] **J. Gonzalez-Aguilar**, I. Dème, L. Fulcheri, G. Flamant, T. M. Gruenberger, B. Ravary, Comparison of simple particle radiation coupling models on a plasma black process, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 24, Issue 4, pp. 603-623 (2004)
- [10] H. Okuno, E. Grivei, F. Fabry, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, A. Palnichenko, L. Fulcheri, N. Probst, J.-C. Charlier, Synthesis of carbon nanotubes and nano-necklaces by thermal plasma process, Carbon, Vol. 42, Issue 12-13, pp. 2543-2549 (2004)
- [11] T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, L. Fulcheri, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, H. Okuno, J.-C. Charlier, Production of carbon nanotubes and other nanostructures via continuous 3-phase AC plasma processing, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, vol. 12, issue 3, pp. 571-581 (2004)
- [12] S. Abanades, J. M. Badie, G. Flamant, L. Fulcheri, **J. Gonzalez-Aguilar**, T. M. Gruenberger, F. Fabry, On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis, High Temp. Material Processes, vol. 7, issue 1, pp. 43-49 (2003)
- [13] **J. Gonzalez-Aguilar**, I. Dème, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, F. Fabry, G. Flamant, B. Ravary, 3D Modelling of Carbon Black Formation and Particle Radiation during Methane Cracking by Three-Phase Plasma Processing, High Temp. Material Processes, vol. 7, issue 1, pp. 51-56 (2003)
- [14] B. Ravary, J. A. Bakken, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, CFD modelling of a plasma reactor for production of nano-sized carbon materials, High Temp. Material Processes, vol. 7, issue 2, pp. 139-144 (2003)

- [15] C. Pardo, **J. Gonzalez-Aguilar**, A. Rodriguez-Yunta, M. A. G. Calderon, Spectroscopic Analysis of an Air Plasma Cutting Torch, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, n. 5, pp. 2181-2189 (1999)
- [16] **J. González-Aguilar**, C. Pardo, A. Rodríguez-Yunta, M. A. G. Calderón, A Theoretical Study of a Cutting Air Plasma Torch, *IEEE Transaction on Plasma Science*, vol. 27, n. 1, pp. 264-271 (1999)
- [17] **J. G. Aguilar**, A. Mañanes, F. Duque, M. J. López, M. P. Iñiguez, J. A. Alonso, Ionic Vibrational Breathing Mode of Metallic Clusters, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 61, pp. 613-626 (1997)
- [18] **J. G. Aguilar**, A. Mañanes, M. J. López, M. P. Iñiguez, J. A. Alonso, Vibrational frequencies of sodium clusters, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 56, pp. 589-601 (1995)

### **Contributions orales ou affichées à des congrès ayant donné lieu à des actes**

- [1] A. Darmon, J.-D. Rollier, E. Duval-Brunel, **J. Gonzalez-Aguilar**, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, Plasma assisted fuel reforming for on-board hydrogen rich gas production, 16th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 16), Lyon (FRANCE), 13-16 Juin 2006. (International/Oral)
- [2] F. Fabry, N. Probst, T. M. Gruenberger, E. Grivei, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, Fonctionnalisation de suies fulleréniques en vue de leur application dans des polymères, Gropement Français du Carbone (GFEC) 2006, Presqu'île de Giens (FRANCE), 03-06 Avril 2006 (National/Oral)
- [3] J.-D. Rollier, A. Darmon, E. Duval-Brunel, **J. Gonzalez-Aguilar**, R. Metkemeijer, L. Fulcheri, Plasma assisted fuel reforming for on-board hydrogen rich gas production, 2nd European Hydrogen Energy Conference (EHEC 2005), Zaragoza (SPAIN), 22-25 Novembre 2005 (International/Oral)
- [4] D. Langhor, S. Berthon-Fabry, **J. Gonzalez-Aguilar**, P. Achard, L. Fulcheri, Hydrogen storage in nanostructured carbon materials, Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'05), Orléans (FRANCE), 2-6 octobre 2005. (International/Poster)
- [5] F. Fabry, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, E. Grivei, N. Probst, Production of Fullerenes by 3-Phase AC Plasma Processing at an Industrial Scale: Influence of the Operating Conditions on the Fullerene Yield, NanoEurope 2005, Saint Gallen (SUISSE), 13-15 septembre 2005. (International/Poster)
- [6] **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, G. Flamant, Particle Contribution to the Radiative Heat Transfer in a Plasma Reactor: Continuum approach, 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC'17), Toronto (CANADA), 7-12 août 2005. (International/Poster)
- [7] J.-D. Rollier, L. Fulcheri, **J. Gonzalez-Aguilar**, Electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch, 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC'17), Toronto (CANADA), 7-12 août 2005. (International/Oral)
- [8] L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, H. Okuno, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, J.-C. Charlier, Synthesis of carbon nanomaterials by thermal arc plasma, 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC'17), Toronto (CANADA), 7-12 août 2005. (International/Oral)
- [9] **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, G. Flamant, Particle contribution to the radiative heat transfer in a plasma reactor, 4th International Conference of Computational Heat and Mass Transfer (ICHMT05), Paris – Cachan (FRANCE), 17-20 mai 2005. (International/Oral)
- [10] F. Fabry, T.M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, H. Okuno, E. Grivei, N. Probst, L. Fulcheri, G. Flamant, J.-C. Charlier, Continuous Mass Production of Fullerenes and

- Fullerene Nanoparticles by 3-Phase AC Plasma Processing, NanoTech 2005, Anaheim (USA), 8-12 mai 2005. (International/Poster)
- [11] M. Moreno, L. Fulcheri, **J. Gonzalez-Aguilar**, T. M. Gruenberger, Plasma application for carbon nanotube synthesis : State-of-the-art, Nanotec'04, Batz-sur-Mer (FRANCE), 10-15 octobre 2004. (International/Poster)
- [12] T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, J.-C. Charlier, L. Fulcheri, Taylor-made carbon nanomaterials for bulk applications via high intensity arc plasma, E-MRS 2004 Spring Meeting, Strasbourg (FRANCE), 24-28 mai 2004. (International/Oral)
- [13] F. Fabry, T.M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, H. Okuno, E. Grivei, N. Probst, L. Fulcheri, G. Flamant, J-C Charlier, Continuous Mass production of Carbon Nanotubes by 3-Phase AC Plasma Processing, NanoTech 2004, Boston (USA), 7-11 mars 2004. (International/Oral)
- [14] **J. Gonzalez-Aguilar**, T. M. Gruenberger, F. Fabry, L. Fulcheri, G. Flamant, J. B.Nagy, L. P. Biro, Caractérisation d'un réacteur plasma pour la synthèse de nanotubes de carbone, GDR Nanotubes 2003, 6-9 octobre 2003, Lyon (FRANCE) (National/Poster)
- [15] **J. Gonzalez-Aguilar**, T. M. Gruenberger, L. Fulcheri, F. Fabry, B. Ravary, G. Flamant, Analysis of the motion of a three-phase plasma arc, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), June 22-27, 2003, Taormina (ITALY). (International/Poster)
- [16] L. Fulcheri, G. Flamant, F. Fabry, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, N. Probst, E. Grivei, J.-C. Charlier, H. Okuno, Production of carbon nanostructures ranging from carbon black over fullerenes to nanotubes by thermal plasma, 16 th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), Taormina (ITALY) (2003) (International/Oral)
- [17] J. M. Badie, F. Fabry, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, G. Flamant, OES characterisation of a particulate plasma flow for nanotubes synthesis from powders, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), June 22-27, 2003, Taormina (ITALY) (International/Poster)
- [18] A. Rodriguez-Yunta, C. Pardo, **J. Gonzalez-Aguilar**, M. A. G. Calderon, Nozzle shape and plasma jet generated by a cutting plasma torch, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16), June 22-27, 2003, Taormina (ITALY) (International/Poster)
- [19] T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, J.-C. Charlier, Carbon black, fullerene and carbon nanotube production by thermal plasmas, Workshop "Gas phase formation and destruction of carbon based nanoparticles", organised by University of Rennes 1, Jan 28-30, 2003, St Jacut de la Mer (FRANCE) (International/Poster)
- [20] T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, F. Fabry, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, J.-C. Charlier, Continuous production of fullerenes and other carbon nanomaterials on a semi-industrial scale using plasma technology, Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures, Kuzmany et al. (eds.), AIP Conference Proceedings (2002). (International/Poster)
- [21] **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, F. Fabry, I. Dème, G. Flamant, B. Ravary, Etude numérique tridimensionnelle de la formation et du rayonnement de particules de noir de carbone lors de la décomposition d'un hydrocarbure par plasma thermique, 1er Séminaire de Mécanique des Fluides Hautes Températures (MFHT-1), organised by CEA and IUSTI, 20-22 Nov. 2002, Aix-en-Provence (FRANCE). (National/Oral)
- [22] T. M. Gruenberger, F. Fabry, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, Production continue de nanotubes et autres nanostructures de carbone à une échelle semi-industrielle, Meeting GDR n°1752, organised by University of Montpellier II, 14-17 Oct. 2002, La Grande Motte (FRANCE). (National/Oral)

- [23] S. Abanades, J. M. Badie, G. Flamant, L. Fulcheri, **J. Gonzalez-Aguilar**, T. M. Gruenberger, F. Fabry, On-line temperature measurement in a plasma reactor for fullerene synthesis, 2002 Thermal Plasma Processes Conference (TPP7) June 18-21, 2002, Strasbourg (FRANCE). Progress in Plasma Processing of Materials 2003, P. Fauchais (ed.), Begell House, Inc., New York (2003) pp. 47-53. (International/Oral)
- [24] **J. Gonzalez-Aguilar**, I. Dème, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, F. Fabry, G. Flamant, B. Ravary, 3D Modelling of Carbon Black Formation and Particle Radiation During Methane Cracking by Thermal Plasma, 2002 Thermal Plasma Processes Conference (TPP7) June 18-21, 2002, Strasbourg (FRANCE). Progress in Plasma Processing of Materials 2003, P. Fauchais (ed.), Begell House, Inc., New York (2003) pp. 327-332. (International/Oral)
- [25] B. Ravary, J. A. Bakken, **J. Gonzalez-Aguilar**, L. Fulcheri, CFD modelling of a plasma reactor for production of nano-sized carbon materials, 2002 Thermal Plasma Processes Conference (TPP7) June 18-21, 2002, Strasbourg (FRANCE). Progress in Plasma Processing of Materials 2003, P. Fauchais (ed.), Begell House, Inc., New York (2003) pp. 349-354. (International/Oral)
- [26] E. Grivei, N. Probst, F. Fabry, L. Fulcheri, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, G. Flamant, H. Okuno, J.-C. Charlier, X. Bourrat, Noirs de carbone, fullerenes et nanotubes par un procédé plasma, GFEC meeting, 25-28 Mar. 2002, Autrans, France. (National/Oral)
- [27] A. Mañanes, M. J. Lopez, J. A. Alonso, **J. Gonzalez-Aguilar**, Vibrational Spectra of Sodium Clusters, 9th International Conference on the Applications of the Density Functional Theory in Chemistry and Physics, 10-14 September 2001, San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain (International/Poster)
- [28] A. Rodriguez-Yunta, **J. Gonzalez-Aguilar**, C. Pardo, M. A. G. Calderón, Non-Equilibrium Modelling of a Plasma Arc Cutting Torch, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC15), 9-13 July 2001, Orléans, France, Vol. III, pp. 1191-1196
- [29] A. Rodriguez-Yunta, C. Pardo, **J. Gonzalez-Aguilar**, M. A. G. Calderón, Spectroscopic Study of Hazardous Elements Evaporation in the Treatment of Waste by Transferred Arcs, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC15), 9-13 July 2001, Orléans, France, Vol. V, pp. 2057-2063. (International/Poster)
- [30] **J. González-Aguilar**, C. Pardo, A. Rodríguez-Yunta, M. A. G. Calderón, Theoretical and Experimental Study of a Cutting Plasma Torch, XIII International Conference on Gas Discharges and their Applications. Glasgow (United Kingdom). September 2000. (International/Oral)
- [31] A. Rodríguez-Yunta, C. Pardo, **J. González-Aguilar**, M. A. G. Calderón, Spectroscopic Study of Volatile Species Produced by Plasma Arc Vitrification of Waste, XIII International Conference on Gas Discharges and their Applications. Glasgow (United Kingdom). September 2000. (International/Oral)
- [32] A. Rodríguez-Yunta, **J. González-Aguilar**, C. Pardo, M. A. G. Calderón, Numerical Simulation of a Cutting Air Plasma Torch and Comparison with Spectroscopy Measurements, 5th European Conference on Thermal Plasma Processes. St. Petersburg (Russia). July 1998. (International/Oral)
- [33] **J. González-Aguilar**, C. Pardo, A. Rodríguez-Yunta, M. A. G. Calderón, Modeling and Spectroscopical Studies on a Cutting Plasma Torch, International Conference on Phenomena in Ionised Gases. Toulouse (France). July 1997. (International/Poster)
- [34] C. Pardo, A. Rodríguez-Yunta, **J. González-Aguilar**, M. A. G. Calderón, Experimental Study of Heat Fluxes on High Power Transferred Arcs, 4th European Conference on Thermal Plasma Processes. Athenas (Greece). July 1996. (International/Oral)
- [35] **J. G. Aguilar**, F. Duque, A. Mañanes, M. J. López, M. P. Iñiguez, and J. A. Alonso, Ionic and Electronic Vibrational Breathing Modes of Metallic Clusters, 6th International Conference on the Applications of the Density Functional Theory in Chemistry and Physics. Paris (France) August-September 1995. (International/Poster)

- [36] A. Mañanes, **J. G. Aguilar**, F. Duque, M. J. López, M. P. Iñiguez, and J. A. Alonso, Atomic Shell Effects in the Growing of Metallic Clusters, Second Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics. Bilbao (Spain). July 1995. (International/Poster)
- [37] **J. G. Aguilar**, A. Mañanes, M. J. López, M. P. Iñiguez, and J. A. Alonso, Vibrational Frequencies of Sodium Clusters, Thirty Years of Density Functional Theory: Concepts and Applications. Cracov (Poland). June 1994. (International/Poster)
- [38] **J. G. Aguilar**, A. Mañanes, M. J. López, M. P. Iñiguez, and J. A. Alonso, Vibrational Properties of Sodium Clusters, Workshop on Electrons in Different Dimensions. Varenna (Italy). May 1994. (International/Oral)

### Communications invitées

- [1] L. Fulcheri, G. Flamant, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, N. Probst, E. Grivei, Plasma processing of carbon nanomaterials, E-MRS 2004 Spring Meeting, Strasbourg (France), 24-28 mai 2004.
- [2] L. Fulcheri, G. Flamant, T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, N. Probst, E. Grivei, Production of carbon nanostructures by thermal plasma, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA (USA), 28 mai-1 avril 2004.

### Textes de vulgarisation ou de valorisation

WO/2004/083119 *NANOSTRUCTURES DE CARBONE ET PROCÉDE DE PRODUCTION DE NANOTUBES, DE NANOFIBRES ET DE NANOSTRUCTURES A BASE DE CARBONE* Inventeurs : Charlier J-C, Fabry F, Flamant G, **Gonzales J**, Grivei E, Gruenberger T M, Okuno H, Probst N<sup>20</sup>

WO/2006/114419 *PROCÉDE DE RETRAITEMENT DES RESIDUS RESULTANT DE LA PRODUCTION DE NANOSTRUCTURES DE FULLERENE ET DE CARBONE* Inventeurs : Probst N, Fabry F, Grünberger T, Grivei E, Fulcheri L, **Gonzalez-Aguilar J**<sup>21</sup>

<sup>20</sup> L'invention concerne un procédé continu de production de nanotubes, de nanofibres et de nanostructures à base de carbone. Ce procédé consiste à produire un plasma avec de l'énergie électrique, à introduire un précurseur de carbone et/ou un ou plusieurs catalyseurs et/ou un gaz plasma porteur dans une zone de réaction d'une cuve résistante aux températures élevées et étanche à l'air comportant éventuellement un revêtement d'isolation thermique, à vaporiser le précurseur de carbone dans la zone de réaction à une température très élevée, de préférence à 4000°C et plus, à guider le gaz plasma porteur, le précurseur de carbone vaporisé et le catalyseur à travers une buse dont le diamètre diminue dans le sens d'écoulement du gaz plasma, à guider le gaz plasma porteur, le précurseur de carbone vaporisé et le catalyseur dans une zone de refroidissement rapide en vue d'une nucléation, d'une croissance et d'un refroidissement rapide dans des conditions d'écoulement générées par des forces aérodynamiques et électromagnétiques de sorte à empêcher une recirculation importante de produits ou de matières de départ entre la zone de refroidissement rapide et la zone de réaction, à réguler la température du gaz dans la zone de refroidissement rapide entre environ 4000°C dans la partie supérieure de cette zone et environ 50°C dans la partie inférieure de ladite zone et à réguler la vitesse de refroidissement rapide entre 10<sup>3</sup> K/s et 10<sup>6</sup> K/s, à refroidir rapidement les nanotubes, les nanofibres et les autres nanostructures à base de carbone et à les extraire de la zone de refroidissement rapide, puis à séparer les nanotubes, les nanofibres et les nanostructures à base de carbone des autres produits de réaction.

<sup>21</sup> L'invention concerne un procédé de retraitement des résidus carbonés provenant de la production de nanostructures de fullerène et de carbone, ce procédé étant caractérisé en ce que lesdits résidus sont fonctionnalisés par introduction de substituants chimiques et en ce que la fonctionnalisation est effectuée pendant ou après la production. L'invention concerne en outre les résidus carbonés fonctionnalisés pouvant être obtenus par ce procédé, ainsi que leur utilisation comme agents d'hydroxylation, agents mouillants, comme additifs dans des composés de caoutchouc et pour la fonctionnalisation à distance reposant sur un câble d'attache.



---

**Mémoires ayant permis de soutenir des diplômes**

Mémoire « Etude théorique et expérimentale de plasmas pour des applications industrielles : Découpage par plasma » Thèse de Doctorat en Sciences Physiques 1999

Mémoire « Etude des propriétés vibratoires de micro – agrégats métalliques ». DEA Physique 1994

**Rapport de fin de contrat**

---

### Annexe III. Enseignement - Cours

Je participe activement à la formation des Ingénieurs Civils de l'Ecole des Mines de Paris à travers les Modules d'Intégration Généralistes (MIG) et les travaux pratiques d'enseignement spécialisé (TPES) à l'occasion des semaines européennes ATHENS-ParisTech et des périodes d'option. La liste ci-dessous montre les divers activités d'enseignement réalisées :

- [1] Cours de Travaux Pratiques d'Enseignement Spécialisé (TPES) d'Energétique de Systèmes pour les élèves de l'Option « Machines – Energétique » de l'Ecole des Mines de Paris : « Fermes éoliennes » et « Refrimage par plasma ». Sophia-Antipolis, 23-27 octobre 2006.
- [2] Cours « Transferts thermiques » du Master EUREC (Master européen sur les énergies renouvelables), 15 heures/ans, 2006.
- [3] Cours de Travaux Pratiques dans le cadre de la Semaine Européenne d'Enseignement (semaine ATHENS) « Eoliennes » et « conversion d'hydrocarbures par plasma froid » dans « Les Energies alternatives : De l'expérimentation à la Simulation » à Sophia-Antipolis, mars 2006.
- [4] Cours « Nanomatériaux et énergie » du Master OSE (Optimisation de systèmes énergétiques), 6 heures, 27-28 mars 2006.
- [5] Cours « Transferts thermiques » du Master EUREC (Master européen sur les énergies renouvelables), 15 heures/ans, 2005.
- [6] Cours de Travaux Pratiques d'Enseignement Spécialisé (TPES) du Master EUREC (Master européen sur les énergies renouvelables). Sophia-Antipolis, novembre – décembre 2005.
- [7] Cours de Travaux Pratiques d'Enseignement Spécialisé (TPES) d'Energétique de Systèmes pour les élèves de l'Option « Machines – Energétique » de l'Ecole des Mines de Paris : « Fermes éoliennes » et « Refrimage par plasma ». Sophia-Antipolis, 17-21 octobre 2005.
- [8] Cours de Travaux Pratiques dans le cadre de la Semaine Européenne d'Enseignement (semaine ATHENS) « Eoliennes » dans « Les Energies alternatives : De l'expérimentation à la Simulation » à Sophia-Antipolis, mars 2005.
- [9] Cours de Travaux Pratiques d'Enseignement Spécialisé (TPES) du Master EUREC (Master européen sur les énergies renouvelables). Sophia-Antipolis, novembre – décembre 2004.
- [10] Cours de Travaux d'Initiative Personnelle Encadrés effectués par des élèves de classes préparatoires aux grandes écoles (TIPE), 2003-2005.
- [11] Cours de Travaux Pratiques d'Enseignement Spécialisé (TPES) d'Energétique de Systèmes pour les élèves de l'Option « Machines – Energétique » de l'Ecole des Mines de Paris : « Mesure de température à l'intérieur d'un réacteur plasma pour la synthèse de fullerènes. Identification paramétrique et validation d'un modèle CFD ». Sophia-Antipolis, 3-7 juin 2002.



---

## **Annexe IV. Programmes de coopération**

- [1]. MIT-France Seed Fund for Collaborative Research 2006-2007
- [2]. Convention de collaboration CEMES – CEP / Ecole des Mines de Paris  
« Caractérisation de produits nanostructurés de carbone par microscopie électronique »



## Annexe V. Mémoires et diplômes de 3<sup>ème</sup> cycle

### Co-direction de doctorants

M. Eduardo Izquierdo, « Technologie plasma pour la conversion du gaz naturel en hydrocarbures liquides », soutenance prévue en 2008.

### Co-encadrement de doctorants

M. Guillaume Petitpas, « Reformage d'hydrocarbures assisté par plasma hors équilibre », soutenance prévue en 2008.

Mlle Maryline Moreno, « Etude d'un procédé plasma pour la synthèse de nanostructures de carbone », Ecole des Mines de Paris, 2006.

### Participation à l'encadrement de doctorants

M. Jean-Damien Rollier, « Etude Théorique et Expérimentale du Reformage d'Essence Assisté par Plasma Hors Equilibre », Ecole des Mines de Paris, 2006. Thèse confidentielle jusqu'au 28 Juin 2011.

M. David Langhor, « Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés », Ecole des Mines de Paris, 2004.

Mlle Isabel Dème, « Contribution à la modélisation de l'écoulement dans un réacteur plasma pour la fabrication de noirs de carbone. Influence du rayonnement des particules de carbone », Ecole des Mines de Paris, 2002.

### Stages Ingénieur

M. Mandougou Mbodji, « Propriétés optiques de polymères chargés en fullerènes », Janvier-Juin 2006. (Diplôme d'études de Master 2 recherche Université Nice)

M. Nicolas Genty, « Etude de l'interaction plasma-particules sous atmosphère inerte. Modélisation de l'injection de particules de carbone dans un réacteur plasma », mai-juillet 2005. (Stage ingénieur 2ème année ESTACA).

M. Cyrus Zalian, janvier-février 2005. (Stage ingénieur 1ère année UC Lille).

M. Olivier Herget, « Etude de la sublimation-condensation d'un aérosol de carbone sous atmosphère inerte : Application à la synthèse de fullerènes et nanotubes de carbone par plasma », juin-septembre 2004. (Stage ingénieur 2ème année ENSMA).

M. Julien Laget, « Modélisation de l'écoulement à l'intérieur d'un réacteur plasma », juin-août 2003. (Stage ingénieur 2ème année ENSAM).

M. Aurelien Cuffolo, « Modélisation de l'écoulement dans un procédé plasma pour la synthèse de nanostructures de carbone ». Juin – septembre 2002. (Stage ingénieur 2ème année ENSMA).

### Stage BTS

M. Jonathan Boudet, « Caractérisation des fullerènes en solution et élaboration d'aérogels de silice dopés », mai-juillet 2002. (Stage BTS, Lycée Thierry Maulnier, Nice).



---

**Annexe VI. Publications essentielles**

- [1]. **J. Gonzalez-Aguilar**, M. Moreno, L. Fulcheri, Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics*, à paraître (avril 2007)
- [2]. L. Fulcheri, J.-D. Rollier, **J. Gonzalez-Aguilar**, Design and electrical characterisation of a low current-high voltage compact arc plasma torch, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, pp. 183-192 (2006)
- [3]. **J. Gonzalez-Aguilar**, I. Dème, L. Fulcheri, G. Flamant, T. M. Gruenberger, B. Ravary, Comparison of simple particle radiation coupling models on a plasma black process, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 24, Issue 4, pp. 603-623 (2004)
- [4]. T. M. Gruenberger, **J. Gonzalez-Aguilar**, F. Fabry, L. Fulcheri, E. Grivei, N. Probst, G. Flamant, H. Okuno, J.-C. Charlier, Production of carbon nanotubes and other nanostructures via continuous 3-phase AC plasma processing, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol. 12, issue 3, pp. 571-581 (2004)
- [5]. **J. González-Aguilar**, C. Pardo, A. Rodríguez-Yunta, and M. A. G. Calderón, A Theoretical Study of a Cutting Air Plasma Torch, *IEEE Transaction on Plasma Science*, vol. 27, n. 1, pp. 264-271 (1999)





## Annexe VI. Liste de contrats

- [1] Projet ANR PNRB GALACSY « Evaluation des potentialités de la Gazéification Allothermique de Ligno-cellulose Appliquée à la production de bio-Carburant de SYnthèse »
- [2] Projet CARNOT 2006 Nano-TiO<sub>2</sub> « Dioxyde de titane nanostructuré et nanoporeux pour photogénération électrochimique d'hydrogène » 2007 - 2009
- [3] Contrat de recherche confidentiel sur le reformage embarqué.
- [4] Contrat de recherche confidentiel sur la synthèse de nanostructures de carbone.
- [5] Projet Européen NanoComp “Large scale synthesis of carbon nanotubes and their composite materials” Research Training Network – Fifth Framework Improving Human Potential Programme - Contract number HPRN-CT-2000-00037 – du 01 septembre 2000 au 31 août 2003.
- [6] Projet Européen PLASMACARB “Production of Carbon Nano-Particles, Ranging from Fullerenes over Nano-Tubes to Carbon Black and Graphite, Using a Plasma Technology and Their Evaluation in Different Domains” – Competitive and Sustainable Growth Programme - G5RD-CT-1999-00173 – du 01 avril 2000 au 31 mars 2003.
- [7] Projet de collaboration UC - IBERDROLA « Application de la technologie plasma au traitement de résines échangeuses d'ions irradiées » - Responsable Scientifique : Prof. M. A. García Calderón – Durée : 1 avril 1995 – 1 avril 1999.
- [8] Projet de collaboration UC - IBERDROLA « Application de la technologie plasma au traitement de carcasses, cœurs et bobinages de transformateurs électriques pollués par PCB » - Responsable Scientifique : Prof. M. A. García Calderón – Durée : 1 avril 1995 – 1 avril 1996.
- [9] Projet de collaboration UC - IBERDROLA « Développement d'une torche de plasma thermique de forte puissance 14/0735 A » - Responsable Scientifique : Prof. M. A. García Calderón – Durée : 1 avril 1995 – 1 avril 1996.
- [10] Projet « Etude de torches de plasma d'arc transféré et non-transféré pour des applications industrielles » Responsable Scientifique : Prof. M. A. García Calderón - II Convocatoria de Ayudas a la Investigación Científica y al Desarrollo Tecnológico de Iberdrola – Durée : 18 Novembre 1994 – 10 Décembre 1996.
- [11] Projet de collaboration UC - IBERDROLA « Modélisation de décharges d'arc avec flux de gaz et mesures expérimentales en torches de basse puissance » - Responsable Scientifique : Prof. M. A. García Calderón – Durée : 1 mars 1994 – 1 mars 1995