

# Etude comparative des résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats expérimentaux de reformage assisté par plasma hors équilibre issus de la littérature et des expériences effectuées au cours de cette étude. Cette comparaison a été complexe à réaliser compte tenu des différents procédés, des conditions opératoires et des paramètres propres à chaque auteur. Nous rappelons que chaque équipe et chaque dispositif sont présentés dans le chapitre I.5. Cette étude s'est intéressée aux rendements et aux taux de conversion, ainsi qu'aux coûts énergétiques relatifs à la production d'une mole d'hydrogène<sup>56</sup>. Ce coût, exprimé en joules par mole, est un paramètre couramment utilisé dans la littérature, il est défini comme le ratio entre la puissance électrique du plasma, et la somme des débits d'hydrogène et de monoxyde de carbone produits.

$$\text{Coût } H_2 = \frac{W}{Q_{H_2} + Q_{CO}} \quad [\text{Eq. 56}]$$

Avec “ $Q_i$ ” le débit molaire de l'espèce  $i$  et “ $W$ ” la puissance électrique du plasma.

Les calculs ont été réalisés en utilisant pour les différents combustibles les propriétés fournies dans le tableau [Table. 14].

Combustible	Formule	Densité	Masse molaire [g/mol]	PCI [kJ/g]	Ref.
Méthane	CH <sub>4</sub>		16	50	[118]
Diesel	C <sub>13,2</sub> H <sub>25,1</sub>	0.84	183.5	41.5	[119]
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		46	26.8	[118]
JP8	C <sub>n</sub> H <sub>n,(1.94)</sub>	0.8		43.2	[89]
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.5	44	46.4	[118]
Essence	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	0.73	97	42.8	[120]
Essence désulfurée	C <sub>7</sub> H <sub>15,2</sub>		100.4	44	[54]
Huile de soja	C <sub>18,76</sub> H <sub>34,58</sub> O <sub>2</sub>		292.2	43.2	[74]
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.77	84	43.5	[118]
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.68	100	44.6	[118]
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.87	92	40.6	[118]
Iso-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.7	114	44	[118]

*Table. 14 - Propriétés des différents combustibles utilisées dans l'étude comparative*

L'ensemble des résultats issus de cette étude comparative est détaillée en annexe.

---

<sup>56</sup> En considérant que le monoxyde de carbone peut être converti en hydrogène sans apport d'énergie supplémentaire.

L'ensemble des résultats relatifs aux rendements de conversion est représenté sur la figure [Fig.189]. Chaque valeur correspond à une donnée expérimentale issue d'une publication. Une publication pouvant donner lieu à plusieurs valeurs. Chaque carburant est représenté par une couleur distincte.

On constate que les meilleurs rendements de conversion sont obtenus par les procédés à forte densité de puissance : arcs non thermiques ou plasma micro-ondes, et en couplant le système plasma à un système catalytique. Bien que le système développé dans le cadre de cette étude soit encore loin d'être optimisé, les résultats obtenus en terme de rendement de conversion sont extrêmement encourageants, et l'évolution par rapport aux travaux antérieurs [54] est tout à fait significative.

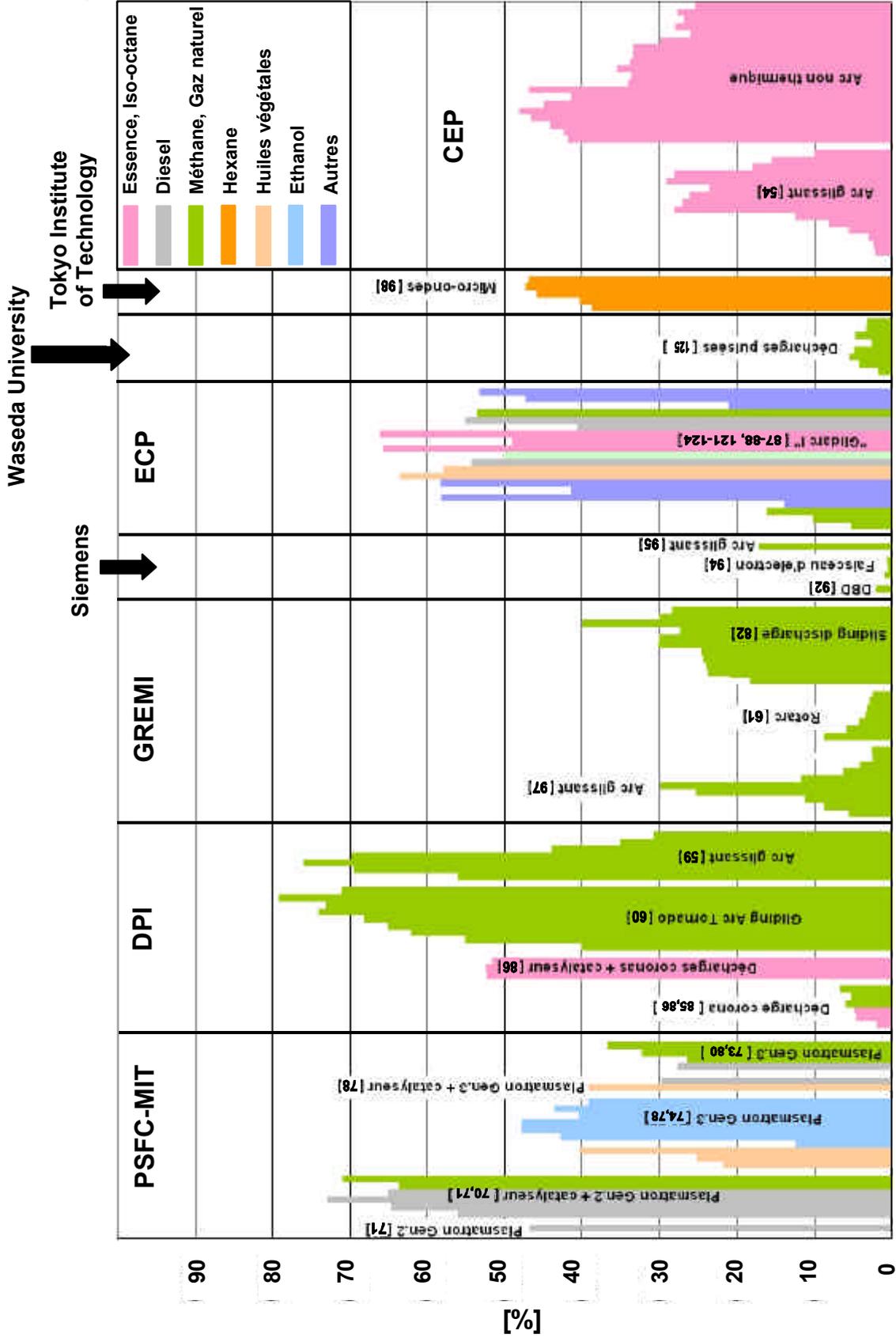


Fig.185 - Rendements de conversion des dispositifs de reformage assistés par plasma [125]



# 4 - Evaluation du système reformeur plus pile à combustible

## 4.1 - Introduction

Dans cette partie nous nous sommes intéressés de manière simplifiée à l'intégration du dispositif plasma dans un système embarqué global : reformeur plus pile à combustible. En particulier, cette étude prend en compte le rendement du dispositif de production d'électricité (pile à combustible) qui alimente la torche plasma.

## 4.2 - Intégration d'un reformeur plasma

De manière simplifiée le système de production d'électricité embarqué peut être schématisé par deux étages :

- Un étage de reformage qui convertit l'hydrocarbure en hydrogène. Cet étage correspond aux réacteurs : de reformage, de "water gas shift" et d'oxydation préférentielle.
- Un étage pile à combustible qui se compose de la pile à combustible et de ses auxiliaires.

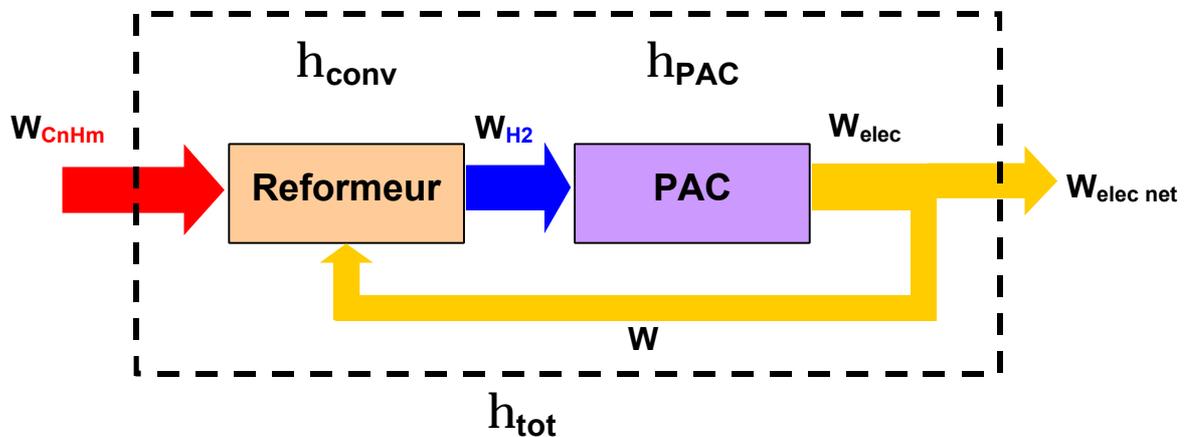


Fig.186 - Schéma de principe du système "Reformage plasma + Pile à combustible"

### 4.2.1 - Rendement du système de reformage " $\eta_{conv}$ "

Il correspond au rendement de conversion utilisé précédemment et se définit comme le rapport entre le pouvoir calorifique de l'hydrogène produit " $W_{H2}$ " et le pouvoir calorifique du carburant " $W_{CnHm}$ " auquel s'ajoute la puissance électrique " $W$ " prélevée en sortie de pile pour alimenter la torche.

$$\eta_{conv} = \frac{W_{H2}}{W_{CnHm} + W} = \frac{W_{H2}}{W_{CnHm}(1 + x_{pci})} \quad [Eq. 39]$$

Avec  $x_{pci} = \frac{W}{W_{CnHm}}$  et  $\%_{pci} = 100 \cdot x_{pci}$

Les calculs thermodynamiques présentés précédemment ont montré que les rendements théoriques maximums des systèmes de reformage se situent aux environs de 80 %. Dans la suite, nous confrontons la valeur de 80 %, annoncée par le constructeur NUVERA [127], correspondant à un reformeur catalytique semi-industriel, par rapport aux valeurs obtenues avec le reformeur plasma dans son stade actuel de développement (environ 50 %).

#### 4.2.2 - Rendement de l'étage pile à combustible “ $\eta_{PAC}$ ”

Il correspond au ratio de la puissance électrique produit par la pile sur le pouvoir calorifique de l'hydrogène en entrée de pile.

$$h_{PAC} = \frac{W_{elec}}{W_{H2}} \quad [Eq. 57]$$

Les piles à combustible alimentées en hydrogène pur se caractérisent par des rendements élevés, supérieurs à 50 %. Dans le cas d'une pile alimentée en gaz de reformat le rendement est plus faible. Cette différence est due au fait que dans ce cas une partie de l'hydrogène n'est pas consommée dans la pile pour ne pas détériorer les électrodes. Le rapport entre l'hydrogène consommé et l'hydrogène en entrée de pile définit le taux d'utilisation. Le rendement réel correspond alors au produit du rendement de la pile alimentée en hydrogène pur par le taux d'utilisation.

$$\eta_{PAC} = \eta_{PAC,H_2} \cdot \tau_{PAC} \quad [Eq. 58]$$

En considérant un rendement de pile de 50 % et un taux d'utilisation de 90 %, le rendement d'une pile alimentée en gaz de reformat est alors voisin de 45 %.

#### 4.2.3 - Rendement global du système reformeur pile à combustible

Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique nette et le pouvoir calorifique du carburant. C'est une fonction des différents rendements et de la puissance électrique prélevée pour la torche plasma. Cette puissance est formulée comme une fraction de la puissance calorifique du carburant.

$$\eta_{tot} = \frac{W_{elec\_net}}{W_{CnHm}} = \frac{W_{elec} - W}{W_{CnHm}} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm}} - x_{PCI} \quad [Eq. 59]$$

Avec  $x_{PCI} = \frac{W}{W_{CnHm}}$  et  $\%_{PCI} = 100 \cdot x_{PCI}$

$$\eta_{conv} \cdot \eta_{PAC} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm} + W} = \frac{W_{elec}}{W_{CnHm} \cdot (1 + x_{PCI})} \quad [Eq. 60]$$

Au final

$$\eta_{tot} = \eta_{conv} \cdot \eta_{PAC} - x_{PCI} \cdot (1 - \eta_{conv} \cdot \eta_{PAC}) \quad [Eq. 61]$$

La figure [Fig.187] représente l'évolution du rendement total en fonction du pourcentage<sup>57</sup> de puissance consommée par la torche dans le cas d'un reformeur catalytique, d'un reformeur plasma optimisé et du reformeur plasma dans son stade de développement actuel.

On constate que dans le cas d'un dispositif plasma optimisé possédant un rendement de conversion de 80 %, la part d'énergie électrique prélevée pour l'alimentation de la torche plasma ne doit pas dépasser 10 % pour assurer un rendement global du système de l'ordre de 30 %. Le rendement du système total, du dispositif plasma dans son stade de développement actuel, serait d'environ 15 % pour une puissance électrique de torche d'environ 10 % du PCI.

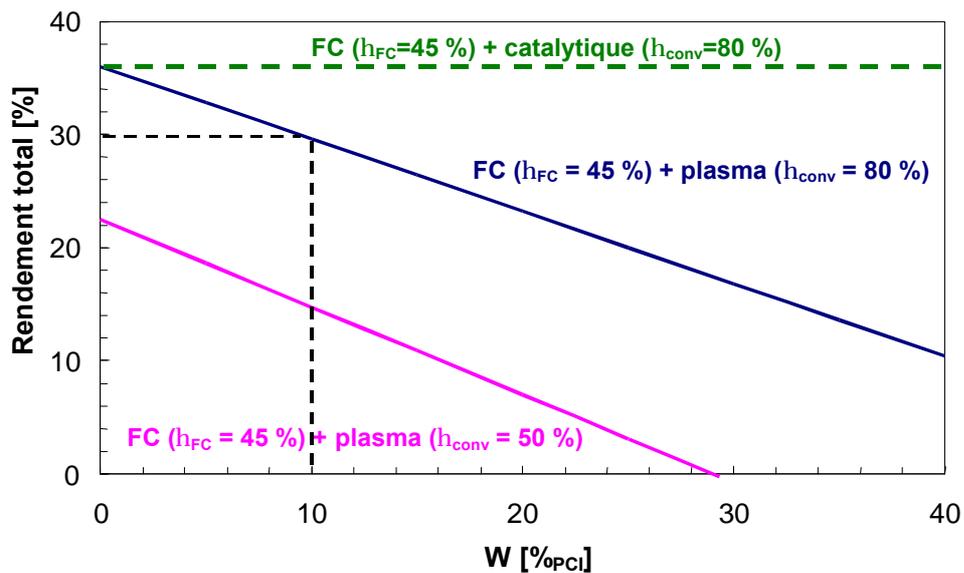


Fig.187 - Evolution du rendement total en fonction de la puissance fournie au plasma

Dans le cas d'un système embarqué, l'énergie électrique fournie à la torche subit les rendements de tous les étages de conversion du système (reformeur, WGS, prox., Pile à combustible et source haute tension), ce qui se répercute directement sur le rendement global.

<sup>57</sup> Relatif au PCI du carburant



## 5 - Perspectives et évolution du système plasma

Nous abordons ici quelques considérations concernant les perspectives de ce travail et les principales pistes d'évolution du dispositif plasma.

### 5.1 - Architecture actuelle

Dans son stade de développement actuel, la torche plasma est encore loin d'être optimisée. En particulier, le couplage plasma-écoulement réactif nécessitera encore d'importants efforts tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Alors que les essais en écoulement non-réactif ont été réalisés en visualisant le plasma, les essais en écoulement réactif ont été réalisés dans une enceinte totalement fermée et opaque. Dans un premier temps, il serait intéressant de visualiser les phénomènes en plasma réactif afin notamment d'agir sur la géométrie de la tuyère en vue de son optimisation.

Par ailleurs, nous avons montré dans le chapitre III 4.5.4 que l'augmentation de la pression pouvait s'avérer intéressante pour l'efficacité du système. Les essais en écoulement réactif effectués dans le cadre de cette étude ont tous été réalisés à pression atmosphérique. Il conviendra par la suite d'envisager la mise sous pression du système. Il s'agira d'une tâche complexe compte tenu du fort couplage entre les différents phénomènes : écoulement plasma, cinétique chimique, alimentation électrique, transferts thermiques, ...

Enfin, l'équipe du CEP envisage d'étudier l'utilisation de ce système pour le reformage de différents carburants (gaz naturel, diesel, huiles végétales, alcools, ...) associés à différents éléments oxydants, notamment le dioxyde de carbone.

Le dispositif développé pourra également être utilisé lors d'études concernant le traitement d'effluents gazeux ainsi que la combustion assisté par plasma.

### 5.2 - Evolution de l'architecture de la torche

Idéalement, la puissance injectée dans la torche doit favoriser le vaporeformage et la création d'espèces radicalaires sans chauffer inutilement l'azote présent dans l'air. Pour ce faire, il pourrait s'avérer intéressant d'injecter un mélange d'eau et d'hydrocarbure en entrée de torche et d'injecter l'air en sortie à proximité des espèces radicalaires issues du plasma en extinction<sup>58</sup>.

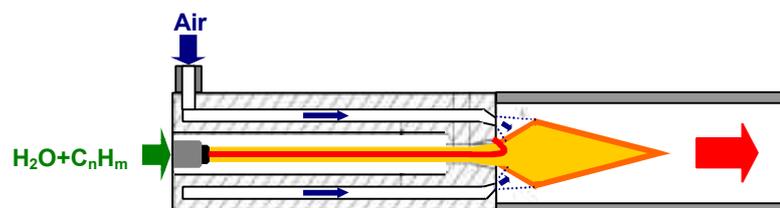


Fig.188 - Schéma de principe d'une torche à Injection d'air post Plasma

<sup>58</sup> cette configuration pourrait s'avérer intéressante vis à vis des émissions de NO<sub>x</sub>

## 5.3 - Evolution du système post décharge

### 5.3.1 - Couplage plasma-catalyseur

Le plasma intervient principalement sur le déclenchement des réactions d'oxydation. Le vaporeformage des hydrocarbures légers (méthane, éthylène, acétylène...) encore présents dans la post décharge, pourrait être optimisé en utilisant des catalyseurs adaptés.

### 5.3.2 - Injection étagée de l'eau

Comme dans les reformeurs catalytiques classiques, les phénomènes thermiques jouent un rôle fondamental. L'eau, bien que réactif essentiel, apparaît cependant comme un tampon thermique qui influence fortement la température du réacteur. L'injection étagée d'eau pourrait s'avérer intéressante d'un point de vue thermique.

## 5.4 - Augmentation de l'échelle

Le système développé a été testé pour un débit de carburant de 0.13 g/s, qui correspond à une puissance calorifique de 5.7 kW. Dans les gammes de puissance plus élevées, l'augmentation d'échelle du système est favorable à la thermique, mais plus problématique pour ce qui est de la décharge :

- Du point de vue thermique, l'augmentation des dimensions du réacteur conduit à une diminution du rapport surface sur volume du réacteur et donc à une diminution des pertes thermiques.
- Du point de vue électrique, les paramètres de la décharge ne suivent pas l'évolution du facteur d'échelle. En particulier l'augmentation du courant entraînerait nécessairement le passage en régime thermique, et l'augmentation de la tension nécessiterait la mise au point d'alimentations électriques très complexes.

On peut alors envisager deux solutions pour les systèmes de plus forte puissance :

### 5.4.1 - Dispositif "multi-torches"

Dans cette solution, on utilise plusieurs torches plasma en parallèle. Ces torches alimentent un réacteur principal. Elle est cependant relativement complexe, surtout en ce qui concerne l'alimentation électrique car elle nécessiterait le contrôle de plusieurs décharges.

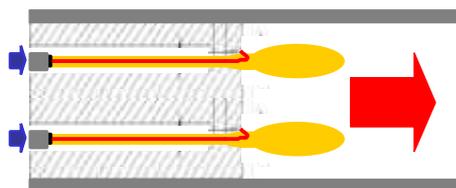


Fig.189 - Schéma de principe d'un dispositif "multi-torches"

#### 5.4.2 - Dispositif à “torche pilote”

On peut également envisager d'utiliser la torche plasma comme “flamme pilote” en faisant passer une fraction seulement des réactifs dans la torche. Cette dernière correspondrait au “débit de ralenti”. L'autre fraction, le “flux principal”, serait directement injectée dans le réacteur de post décharge à proximité du plasma. Dans la torche, le plasma pourrait être stabilisé par un débit constant et une puissance injectée constante, alors que le flux principal pourrait varier.

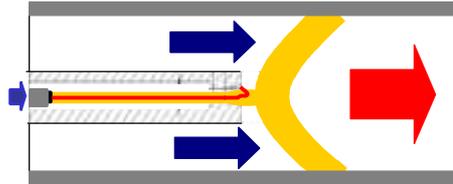


Fig.190 - Schéma de principe du dispositif à “torche pilote”



## 6 - Conclusion

Le chapitre quatre a été consacré à l'étude expérimentale du reformage assisté par plasma hors équilibre. La première partie de ce chapitre a concerné la description du dispositif expérimental. Le banc d'essai se caractérise par la modularité de ses composants. Son dimensionnement correspond à une échelle d'environ un cinquième par rapport à une application automobile standard.

Les analyses de la composition gazeuse du reformat ont été effectuées à partir de deux systèmes : NDIR-TCD<sup>59</sup> et CPG-TCD<sup>60</sup>.

Les expériences se sont déroulées en deux séries d'essais. Elles ont permis de mettre en évidence la forte influence de la géométrie de la torche ainsi que de la composition des réactifs et notamment des ratios O/C et H<sub>2</sub>O/C. La première série d'essais a conduit à des rendements de conversion maximums d'environ 40 %. La seconde série d'essais réalisée à partir d'une tuyère plus élaborée a conduit à une plus grande stabilité du système et a permis d'atteindre des rendements de conversion proches de 50 %.

Le comportement de la décharge s'est révélé être beaucoup plus instable dans le cas réactif que dans le cas non-réactif et le système s'est révélé particulièrement sensible vis à vis de la composition des réactifs.

Par ailleurs les résultats expérimentaux ont été confrontés aux résultats issus de modèles cinétiques présentés dans le chapitre III. Cette comparaison a montré un très bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de réacteur hétérogène tant au niveau des ordres de grandeurs qu'en ce qui concerne les tendances.

Certaines limites du modèle ont toutefois été identifiées. En particulier, l'amélioration du modèle passera vraisemblablement par une meilleure prise en compte de la fraction de gaz soumise au plasma.

Bien que préliminaires, les résultats obtenus au cours de cette étude sont extrêmement encourageants et l'évolution par rapport aux travaux antérieurs réalisés au CEP est tout à fait significative. Ce qui confirme le fort potentiel de cette technologie.

Cependant, la torche plasma est encore loin d'être optimisée et le couplage plasma écoulement réactif nécessitera encore d'importants efforts tant sur le plan théorique qu'expérimental.

---

<sup>59</sup> Infra Rouge Non Dispersif associé à un Détecteur de Conductivité Thermique

<sup>60</sup> Chromatographie en Phase Gazeuse associé à un Détecteur de Conductivité Thermique