



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N°d'enregistrement

/...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

**Master**

Domaine: Science et technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

**Thème**

**Etude de la cinétique chimique des gaz issus de la  
méthanisation par plasma froid pour la production de  
l'hydrogène**

Présenté par:

BENABDERRAHMAN Souria

LANAG Manal

Devant le jury composé de:

KHODJA Khadidja

MRA

URAER-Ghardaïa

Encadrant

GHALMI Samira

MRB

URAER-Ghardaïa

Examinateur

LAHOUEL Nacera

A.R

URAER-Ghardaïa

Examinateur

Année universitaire 2021 / 2022

# Dédicace

*Nous avons le grand plaisir de dédier ce modeste travail à:*

*Nos chers parents respectifs, qui nous toujours soutenu dans notre études.*

*Tous nos frères et sœurs respectifs chacun avec son nom.*

*Tous nos familles respectives chacun son nom.*

*Tous nos enseignants chacun son nom. Tous nos*

*collègues chacun son nom.*

*Chaque personne qui nous aidé chacun son*



## REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.

Ce travail a été effectué au sein de l'Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Ghardaïa.

Nos sincères remerciements à notre encadrant et maître de stage **Dr. KHODJA Khadidja** de nous avoir guidé et encouragé durant ce travail, pour la confiance qu'elle nous a transmis et d'avoir mis à notre disposition tout son savoir-faire et ses qualités intellectuelles, professionnelles et humaines.

Nous remercions aussi le **Dr. GHALMI Samira** et **Mme. LAHOUEL Nacera** de l'Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Ghardaïa, pour avoir accepté de juger le présent travail.

Nous tenons à remercier également les enseignants de l'Université de Ghardaïa.

Et enfin, nous n'oublions pas de remercier le directeur de l'URAER de Ghardaïa **Mr DJAFER Djeloul** de nous avoir accueillies au sein de l'unité de recherche.

Un grand merci va aussi à nos familles respectives et à tous nos amis (es) qui nous ont soutenues, aidé et encouragé tout le long de notre parcours. Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouvent ici notre sincère reconnaissance.

## Résumé

Ce travail s'intéresse à l'étude de la cinétique chimique des gaz issus de la méthanisation pour la production de l'hydrogène en utilisant un réacteur à plasma froid. Ces gaz sont ionisés au moyen d'un champ électrique. Dans cette étude nous allons utiliser un modèle numérique réalisé à l'aide d'un langage de programmation. Ce modèle inclue l'équation de Boltzmann et une liste de réactions chimiques. En suite nous allons analyser l'évolution temporelle des paramètres de la densité des espèces créés dans le plasma froid par le champ électrique réduit. Et en fin nous allons faire une étude paramétrique pour discuter de l'effet des paramètres physiques sur l'évolution des densités des espèces produites.

**Mots clés :** Conversion du gaz, Production d'hydrogène, Réacteur à plasma, Cinétique chimique.

**Abstract:** This

work focuses on the numerical study of the chemical kinetics of gases resulting from anaerobic digestion for the production of hydrogen using a cold plasma reactor. These gases are ionized by means of an electrical field. In this study, we will use a numerical model created with a programming language. This model includes Boltzmann's equation and a set of chemical reactions. Next, we will analyze the time evolution of species densities created in the cold plasma by the reduced electrical field. Finally, we will make a parametric study to discuss the effect of physical parameters on the evolution of the species densities produced.

**Key Words:** Gas conversion, Hydrogen production, Plasma reactor, Chemical kinetics model

## الملخص:

يركز هذا العمل على الدراسة العددية لحركة التفاعلات الكيميائية للغازات الناتجة عن التخمر اللاهوائي لإنتاج الهيدروجين باستخدام مفاعل البلازما البارد. تتأين هذه الغازات عن طريق مجال كهربائي. من خلال هذه الدراسة قمنا بإعداد نموذجاً عددياً باستخدام لغة البرمجة. يتضمن هذا النموذج معادلة بولتزمان ومجموعة من التفاعلات الكيميائية. حللنا التطور الزمني لكثافة نواتج المفاعلات الكيميائية التي تم الحصول عليها عن طريق مفاعل البلازما الباردة بواسطة مجال كهربائي. أخيراً، قمنا بإجراء دراسة بارامترية لمناقشة المؤثرات الخارجية الفيزيائية من درجة حرارة الغاز، ضغط الغاز و الحقل الكهربائي على تطور كثافة الأنواع المنتجة.

الكلمات المفتاحية: تحويل الغاز، إنتاج الهيدروجين، مفاعل البلازما، نموذج الحركة الكيميائية.

# Table des matières

Remerciement .....	02
Résumé.....	03
Table des matières .....	04
Liste des figures .....	07
Liste des tableaux.....	09
Nom enclatures .....	10
Introduction générale .....	11

## CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

1. Introduction.....	14
2. Définition du plasma.....	14
3. Catégories du plasma .....	16
3.1. Plasma froid (hors équilibre) .....	16
3.2. Plasma thermique (Chaud).....	16
4. Ionisation d'un gaz .....	16
5. Les paramètres caractéristiques d'un plasma.....	17
5.1Le degré d'ionisation .....	17
5.2.La longueur de Debye .....	17
5.3Température électronique .....	17
5.4. Libre parcours moyen .....	18
5.5. Fréquence plasma .....	18
6. Formation du plasma .....	18
7. Avalanche électronique.....	19
8. Densité électronique initiale .....	20
9. Espèces chargées.....	20
10. Espèces neutres .....	20
11. Espèces excitées (états vibrationnel sou rotationnels).....	21
12. Taux de réaction.....	21
13.Énergie seuil .....	21
14. Champ électrique réduit.....	21

15. Généralités sur l'hydrogène .....	22
15.1. Caractéristiques de l'hydrogène.....	22
15.2. Méthodes de production de l'hydrogène à partir de différentes sources .....	23
15.2.1. Les sources fossiles.....	23
15.2.2. La biomasse .....	25
15.2.3. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau .....	25
16. Utilisations d'hydrogène.....	28
16.1. Synthèse chimique .....	28
16.2. Carburant .....	28
17. Stockage de l'hydrogène.....	29
17.1. Stockage sous pression .....	29
17.2. Le Stockage sous forme liquide.....	29
17.3. Stockage solide .....	30
18. Généralité sur le méthane.....	30
18.1. Caractéristiques du méthane .....	31
18.2. Sources du méthane .....	32
18.2.1. Le méthane d'origine naturelle .....	32
18.2.2. Méthane d'origine anthropique.....	32
19. Définition de la méthanisation.....	33
20. Processus du méthanisation .....	33
21. Etapes de méthanisation.....	34

## **CHAPITRE II : Modélisation et simulation numérique**

1. Introduction.....	37
2. Cinétique chimique et l'ensemble des réactions produites dans un réacteur de méthane pur.....	37
3. Calcul des sections efficaces.....	38
4. Résultats de la résolution numérique de l'équation(II.1).....	40
5. Données de base pour la modélisation d'un réacteur de méthane pur .....	41
5.1. Calcul de la concentration initiale de CH <sub>4</sub> .....	45
5.2. Calcul des taux de réactions.....	46

6. Description du Code ZDPlasKin .....	47
6.1. BOLSIG+ .....	47
6.2. Modèle physique du code ZDPlasKin .....	47
6.3. Structure générale du code ZDPlasKin.....	48
7. Conclusion .....	49

## **CHAPITRE III : Résultats et discussions**

1. Introduction.....	52
2. Réacteur à plasma froid .....	52
3. Cinétique chimique du méthane pur .....	53
4. Résultats et discussion de la modélisation numérique.....	53
4.1. Conditions de calcul.....	53
4.2. Evolution temporelle des densités des espèces .....	54
4.2.1. Les espèces neutres .....	54
4.2.2. Les espèces chargées .....	54
4.2.3. Evolution temporelle de la conversion duCH <sub>4</sub> et le rendement duH <sub>2</sub> .....	57
5. Résultats et discussion de l'étude paramétrique .....	58
5.1. Effet du champ électrique réduit(E/N).....	58
5.2. Effet de la température (T <sub>gas</sub> ) .....	60
5.3. Effet de la pression(P).....	62
6. Conclusion .....	62
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques .....	65

# Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique des quatre états de la matière .....	15
FigureI.2:Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma.....	15
Figure I.3: Configuration initiale du circuit électrique utilisé pour la réalisation et l'étude des décharges électriques par Townsend le circuit est composé d'une source de tension $V_d$ d'une résistance variable R qui permet de contrôler et de limiter le courant.....	19
Figure I.4 : Schéma de formation d'une avalanche électronique.....	20
Figure I.5: Schéma de principe de vapo-reformage du méthane.....	24
FigureI.6:Principe de fonctionnement d'un électrolyseur .....	27
Figure I.7 : La filière hydrogène : production, distribution, stockage et utilisations..	27
FigureI.8:Fonctionnement d'une pile à combustible .....	28
FigureI.9 : Diagramme de phases de l'hydrogène .....	29
FigureI.10:la structure de méthane .....	31
Figure 1.11 : Estimation des émissions mondiales de méthane d'origine anthropiqueselon la source, 2010 .....	33
FigureI.12: Etapes du processus de méthanisation dans une unité de production .....	34
Figure II.1 : Sections efficaces de collision électron- molécule en fonction de l'énergie de collision.....	40
Figure II.2 : Modèle physique du code ZDPlasKin .....	48
FigureII.3:Structure générale du code ZDPlaskin .....	49
Figure III.1:Schéma du réacteur à plasma froid de $CH_4$ pur pour la production de $H_2$ ..	52
Figure III.2 : Diagramme cinétique des différentes réactions prises en compte dans notre réacteur à plasma froid .Pour plus de clarté ,les ions ne sont pas représentés .....	53
Figure III.3: Evolution temporelle de la densité des particules neutres .....	54
Figure III.4:Evolution temporelle de la densité des particules chargées .....	56
Figure III.5: Evolution temporelle de la conversion du $CH_4$ etle rendement du $H_2$ ....	57



Figure III.6: Effet du champ électrique réduit (a) sur la densité du  $H_2$ , (b) la conversion du  $CH_4$  et le rendement de  $H_2$  .....59

Figure III.7: Effet de la température sur (a) la densité du  $H_2$ , (b) la conversion du  $CH_4$  et le rendement de  $H_2$  ..... 61

Figure III.8: Effet de la pression, (a) sur la densité du  $H_2$ , (b) la conversion du  $CH_4$  et le rendement de  $H_2$  .....63

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristique physico-chimique de l'hydrogène .....	22
Tableau I.2 : Caractéristiques physicochimique de méthane.....	32
TableauII.1:Liste des réactions utilisées pour le modèle cinétique .....	37
Tableau II.2: Valeurs des coefficients d'ajustement pour les sections efficaces d'ionisation totale dans les collisions $C_xH_y+e$ .....	39
TableauIII.1:Conditions de calcul .....	54
Tableau III.2 : Condition de calcul pour l'effet de E/N .....	58
Tableau III.3 : Condition de calcul pour l'effet de Tags.....	60
TableauIII.4:Condition de calcul pour l'effet de P .....	62

## Liste des Nom enclatures

K : kelvin .

Te : Température électronique.

$K_B$ : Constante de Boltzmann.

$e^-$  : la charge de l'électron.

eV : Electronvolt.

$\lambda$ : Libre parcours moyen.

$\epsilon_0$ : La permittivité du vide.

$m_e$  : La masse de l'électron.

$n_e$  : Densité d'électrons .

R: Constante des gaz parfait.

$N_{e0}$ : Densité des électrons initiale.

$\alpha$  : Coefficient d'ionisation.

$\eta$  : Coefficient d'attachement de Townsend .

E/N ou E/p : Champ électrique réduit .

a.u: Unité de Masse atomique .

Å : Angstrom, unité de longueur .

K: la constante de Boltzmann  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J. k}^{-1} . \text{ mol}^{-1}$ .

Torr: Unité de mesure de la pression.

T.d : Unité de mesure de la Champ électrique réduit.

# Introduction générale

Au cours des dernières années les plasmas sont largement utilisés dans les domaines de la science, l'industrie, le biomédical et la technologie de fabrication des composants électroniques. Les équipes scientifiques s'efforcent d'optimiser les paramètres du plasma et les dispositifs (réacteurs) de création de la décharge plasma pour atteindre la meilleure performance de production [1].

La demande énergétiques mondiale est en croissance drastique parce que l'énergie joue un rôle très important dans notre vie quotidienne et dans le développement socio- économique. Toutes les ressources d'énergies non renouvelables (fossile) comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, les énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, et géothermique) et l'énergie nucléaire sont envisagées pour permettre la production de l'hydrogène [2].

Selon de nombreuses recherches, l'hydrogène présente un futur porteur d'énergie, prometteur qui ne produit pas de carbone, son principal avantage est qu'il dispose d'une grande diversité de méthodes de production à partir de ressources variés. L'hydrogène et d'autres hydrocarbures peuvent être produits par conversion du méthane ou du mélange méthane / dioxyde de carbone en utilisant le reformage à sec assisté par plasma, la gazéification de la biomasse et électrolyse de l'eau. Il peut être utilisé pour alimenter des piles à combustible et des moteurs à générer de l'énergie électrique et/ou mécanique [2].

Le principal objectif de ce travail est l'étude de la cinétique chimique du méthane pour la production de l'hydrogène en utilisant un réacteur à plasma froid à l'aide d'un modèle numérique (code ZDPlasKin). Ce modèle comprend: la chimie du plasma, et l'équation de Boltzmann. Grâce à ce modèle, nous avons pu déterminer l'évolution temporelle de la densité des espèces produites, de la conversion du méthane et le rendement de la production de l'hydrogène. Nous avons aussi pu étudier l'influence des paramètres physiques (température, pression, champ électrique réduit  $E/N$ ) qui ont un impact significatif sur la conversion du méthane et la production du l'hydrogène.

Le premier chapitre est consacré à des considérations générales sur le plasma, ses caractéristiques, et ses différents types. Par la suite, nous présentons les caractéristiques générales des deux éléments chimiques, l'hydrogène et le méthane, leurs sources et les méthodes de productions, et enfin une notion sur la méthanisation.

Dans le deuxième chapitre, Nous présentons aussi notre calcul numérique des sections efficaces développé dans le cadre de la génération d'hydrogène. Puis, nous décrivons la liste des réactions chimiques du méthane pur et de quelques espèces hydrocarbures considérées.

Nous terminons ce travail avec le troisième chapitre, concernant l'aspect cinétique d'un réacteur de production d'hydrogène et l'étude paramétriques sur l'évolution temporelle des densités de toutes les espèces chargées et neutres présentent dans le volume plasmatique et l'influence des différents paramètres physiques sur la conversion du méthane, le rendement de la production du H<sub>2</sub>.

# **CHAPITRE I:**



## **Synthèse Bibliographique**

---

## I.1. Introduction:

Ce chapitre est une introduction générale, assez détaillée, à la physique des plasmas. Nous présentons dans un premier temps, un bref rappel sur les principales définitions et les différents types de plasma et leurs caractéristiques. Et leur formation a été également donnée.

Le plasma est un gaz totalement ou partiellement ionisé mais électriquement neutre. Les plasmas qui nous intéressent dans lesquels se produisent des réactions chimiques sont des plasmas froids réactifs hors équilibre produisant des espèces actives variées (particules chargées, radicaux, espèces excitées, photons, ...) dont les propriétés sont exploités dans de nombreuses applications (affichage, processeurs à haute densité d'intégration utilisés pour les mémoires et les processeurs des ordinateurs, dépollution, biomédical, etc.... ) [3].

Par la suite, nous examinons les caractéristiques générales des deux éléments chimiques l'hydrogène et le méthane, et leurs sources et méthodes de production et la notion de la méthanisation.

## I.2. Définition du plasma:

La notion de plasma a été introduite par Langmuir en 1923. C'est la 4<sup>ème</sup> état de la matière que l'on retrouve dans les étoiles et le milieu interstellaire, constitue la majorité de notre univers (environ 99%).

Le plasma est défini comme étant un milieu gazeux ionisé électriquement neutre contenant des ions (cations et anions), des électrons et des neutres (atomes, molécules et radicaux).

On distingue deux types de plasma, selon sa température:

- les plasmas "chauds": plasma thermonucléaire dont la température est de l'ordre de 5.10<sup>7</sup>K.
- les plasmas "froids" dont la température est inférieure à 50000K[4].

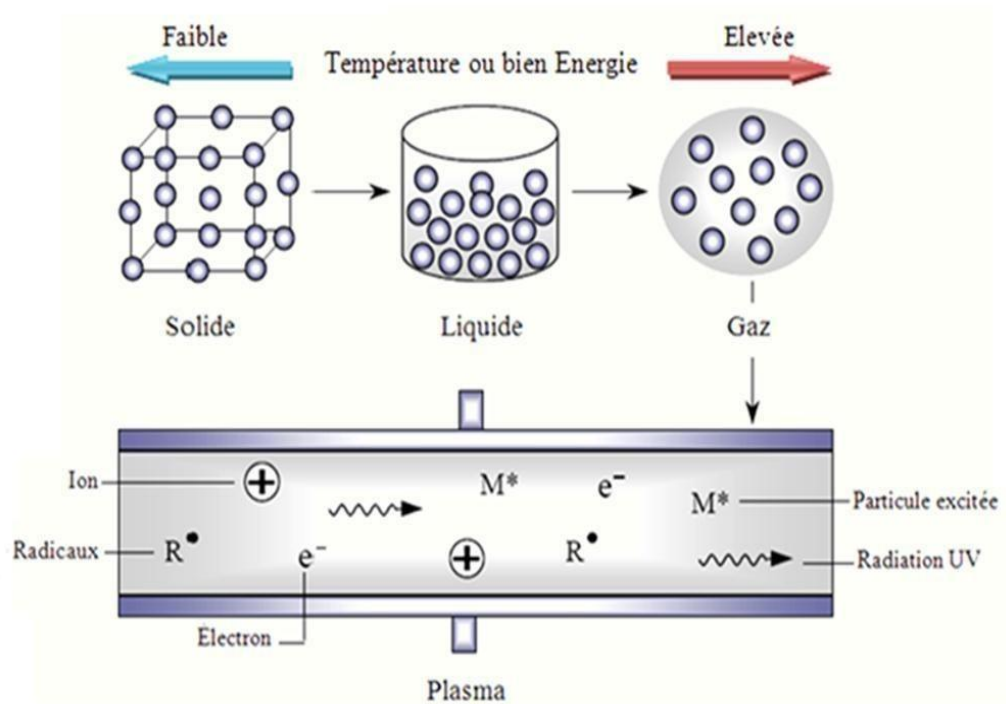


Figure I.1: Représentation schématique des quatre états de la matière [5]

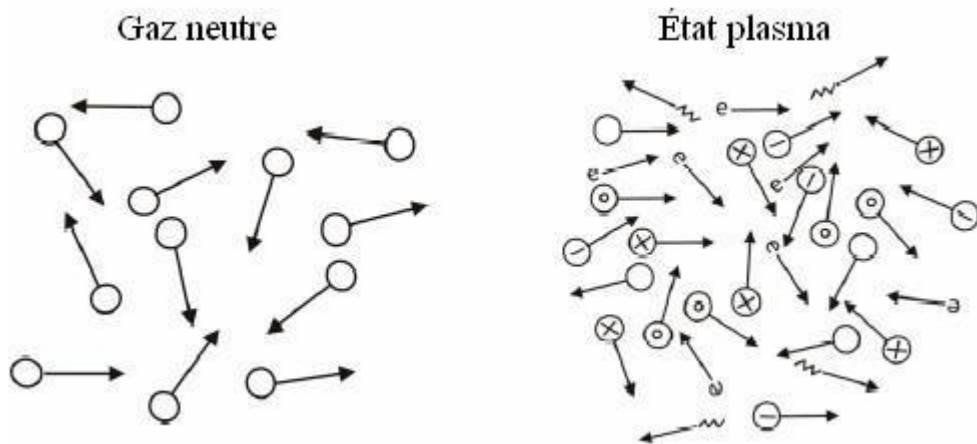


Figure I.2: Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma [6]

Il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, Soleil, intérieur des étoiles, ionosphère), soit en laboratoire produit généralement par une décharge électrique. C'est un gaz qui contient des particules neutres (atomes, molécules, radicaux libres), d'ions positifs ou négatifs et d'électrons[5].



### **I.3. Catégories du plasma:**

Les plasmas ont une variété des caractéristiques qui entraînent des phénomènes complexes et soulignent la nécessité d'une classification des plasmas.

Les plasmas sont classés comme non thermiques (froid) ou thermiques (chauds) en fonction des températures relatives des électrons, des ions et des neutrons.

#### **I.3.1. Plasma froid (hors équilibre):**

Les plasmas hors équilibre ont des températures des ions et des neutres sont proches de la température ambiante, est beaucoup plus inférieure à celle des électrons ( $10^3$ - $10^4$ K). Les électrons sont énergétiques pour induire des collisions inélastiques produisant des radicaux, des ions et des espèces métastables. Donc les électrons peuvent dissocier, d'exciter ou d'ioniser de molécules. Les plasmas non thermique ou plasmas froids peuvent être produits par différentes décharges électriques (décharges couronnes, décharges à barrière diélectrique) [7].

#### **I.3.2 Plasma thermique (Chaud):**

Dans les plasmas thermiques, tous les composants sont à l'équilibre thermodynamique c'est-à-dire que toutes les températures sont égales entre elles (en physique des plasmas, on évalue l'énergie cinétique des électrons ou des ions par leur température distributions de Maxwell ou de Boltzmann [8] :

$$T_{\text{électrons}} = T_{\text{ion}} = T_{\text{vibration}} = T_{\text{rotation}} = T_{\text{translation}}$$

La température des ions et des électrons est supérieure à 10 millions de degrés. Le gaz est complètement ionisé (le soleil, les étoiles, plasma de fusion...) [8].

### **I.4. Ionisation d'un gaz:**

A l'état normal, les gaz sont des isolants électriques. Ils ne contiennent pas de particules chargées libres, mais seulement des molécules neutres. Si on leur applique des champs électriques assez intenses, ils deviennent conducteurs. Les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharges dans les gaz. Le résultat d'une décharge dans un gaz, est la production d'un gaz ionisé contenant des électrons, des ions positifs, des atomes ou des molécules neutres mais le gaz est macroscopiquement neutre [9].

### I.5. Les paramètres caractéristiques d'un plasma:

Parmi les paramètres caractéristiques on peut citer:

#### I.5.1 Le degré d'ionisation:

C'est le rapport:

$$\alpha_i = \frac{n_e}{n_0 + n_e} \quad (\text{I.1})$$

$n_e$  : densité des électrons . $n_0$ :densité des neutres.

Pour  $\alpha_i \leq 10^{-4}$ , le gaz est faiblement ionisé et il est appelé plasma froid.

Pour  $\alpha_i = 1$ , le gaz est complètement ionisé et il est appelé plasma chaud [10].

#### I.5.2. La longueur de Debye:

Donné par la relation [9]:

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 K_B T}{n_e q_e^2} \quad (\text{I.2})$$

En remplaçant les constantes fondamentales par leurs valeurs, la longueur de Debye en CGS est :

$$\lambda = 6.9 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \quad (\text{I.3})$$

T : la température du plasma en (Kelvin).

$n_e$ : la densité des électrons.

#### I.5.3 Température électronique :

La température T caractérisant la distribution de MAXWELL BOLTZMANN des particules s'exprime normalement en kelvin (k). Cependant, en physique des plasmas on indique volontairement la température en électron-volt . $T_e$  c'est-à-dire en unité d'énergie.

On passe d'ailleurs directement de T à  $T_e$  par la relation [7] :

$$T_e = \frac{T * K_B}{e} \quad (\text{I.4})$$

## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique

$e$  : la charge , La température  $T_e$  ne représente que les 2/3 de l'énergie moyenne des particules du plasmas.

Si  $T_e = 1 \text{ ev}$  , la température en Kelvin est d'environ 11600 °K pour une énergie moyenne de 1,5 ev.

### I.5.4. Libre parcours moyen:

le libre parcours moyen  $\lambda$  correspond à la distance moyenne parcourue par une particule chargée entre deux collisions. Il dépend de la vitesse des particules, ainsi que de la probabilité de collision [7]:

$$\lambda = \frac{v \delta t}{n \sigma} = \frac{1}{N \sigma} \quad (\text{I.5})$$

### I.5.5. Fréquence plasma :

Si un volume élémentaire du plasma est écarté de sa neutralité électrique locale (par exemple déplacement des électrons d'un volume élémentaire à un autre), ce volume élémentaire revient à son neutralité en oscillant au voisinage de la fréquence plasma [3]:

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} \quad (\text{I.6}) \quad \text{Avec : } \omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \quad (\text{I.7})$$

où  $e$  : charge élémentaire .

$m_e$  : la masse de l'électron.

$n_e$  : densité d'électrons

$\epsilon_0$ : la permittivité du vide.

### I.6. Formation du plasma:

Il existe une méthode pour générer un plasma est de faire passer le courant électrique à travers un gaz entre deux électrodes métalliques planes parallèles qui les sépare une distance  $d$ . Une forte différence de potentiel est appliqué entre les deux électrodes à travers un gaz qu'il devient ionisé. Si la différence de potentiel dépasse une valeur critique  $V_d$  , elle est appelé tension disruptive ou tension de claquage. Si on mesure l'intensité dans le courant, on remarque une émission lumineuse. Puisque la source ne limite pas le courant, le gaz reste conducteur c'est une décharge électrique autonome.

Ce phénomène est interprété que les charges dans le plasma sont accélérés par le champ électrique, les électrons se dirigent vers l'anode, et les charges positives se dirigent vers la cathode, et par le phénomène d'avalanche se multiplient en produisant une ionisation

partielle du gaz[7].

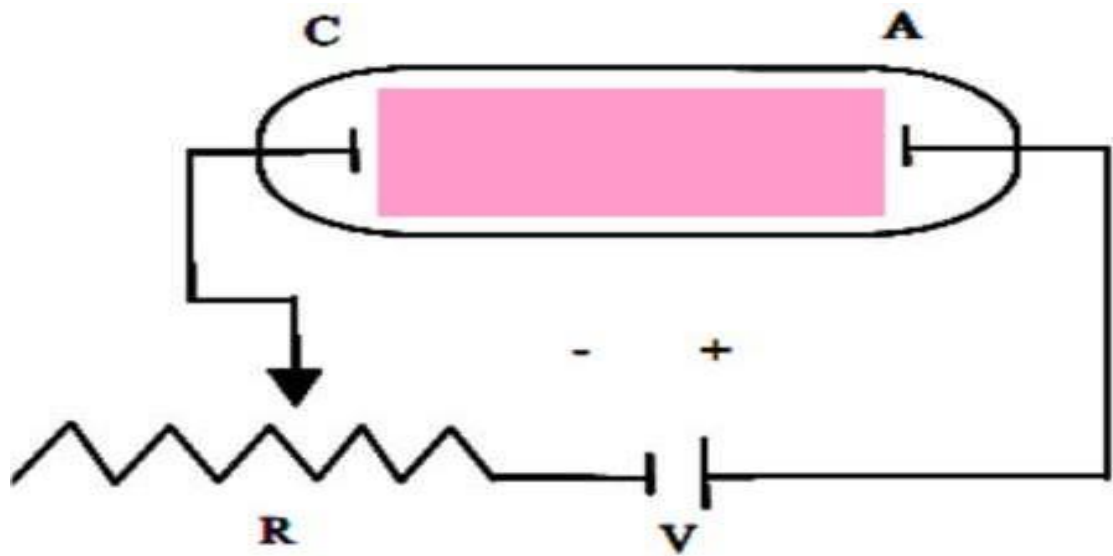


Figure I.3: Configuration initiale du circuit électrique utilisé pour la réalisation et l'étude des décharges électriques par Townsend le circuit est composé d'une source de tension  $V$  d'une résistance variable  $R$  qui permet de contrôler et de limiter le courant [7]

### I.7. Avalanche électronique:

L'avalanche électronique est initiée par un électron unique appelé électron germe. Cet électron est présent à l'origine dans l'intervalle gazeux du fait des rayons cosmiques ou bien de la radioactivité naturelle des matériaux. Comme dans les décharges basse pression, la présence de cet ou de ces électrons germes est indispensable à la formation du plasma.

Lorsqu'il est soumis à un champ électrique, l'électron est attiré vers l'anode et se trouve accéléré sur une distance correspondant au libre parcours moyen. Il va ainsi acquérir assez d'énergie cinétique (dans le cas où le champ appliqué est supérieur au champ de claquage) pour ioniser les molécules du gaz. Chaque collision électronique entraînant l'ionisation va ainsi fournir un électron libre supplémentaire qui à son tour participera à l'ionisation du gaz. Le nombre d'électrons  $N_e$  dans l'avalanche dépendra de  $N_0$  le nombre d'électrons initial (à  $x=0$ ), de  $\alpha$  le coefficient d'ionisation et de  $\eta$  le coefficient d'attachement dans le cas d'un

## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique

gaz électronégatif. Le nombre d'électrons créés après une distance  $x$  parcourue le long de l'axe de propagation du champ électrique sera égal à :

$$N_e = N_0 e^{(\alpha - \eta)x} \quad (I.8)$$

$\alpha$ : coefficient d'ionisation – nombre moyen paires électron/ion créés par impact électronique sur les neutres par unité de longueur ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\eta$ : coefficient d'attachement de Townsend – nombre moyen d'électrons perdus par attachement sur les molécules du gaz par unité de longueur ( $\text{cm}^{-1}$ )[11].

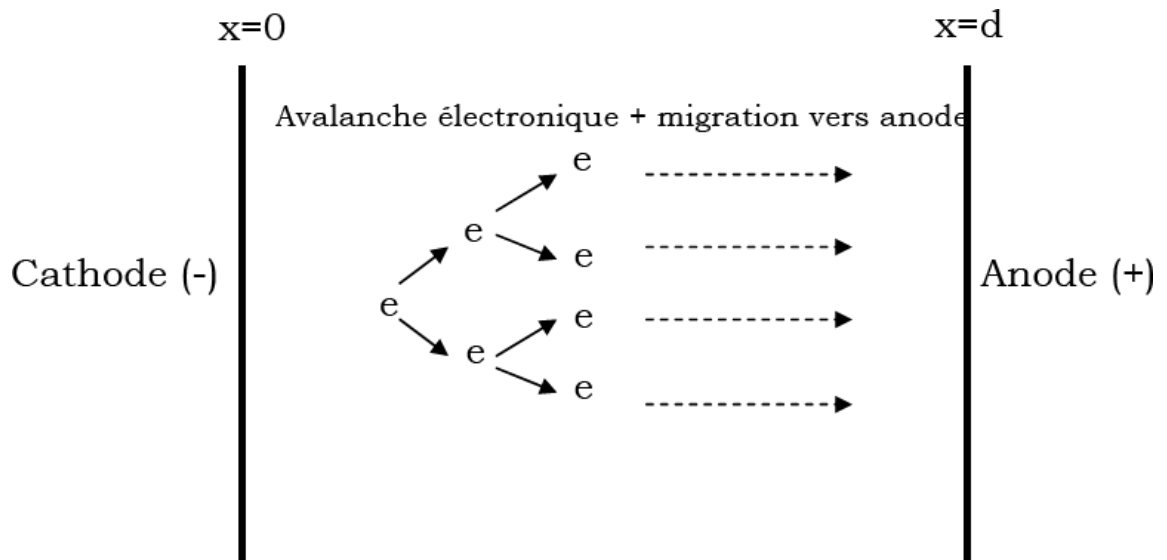


Figure I.4: Schéma de formation d'une avalanche électronique[5]

### I.8. Densité électronique initiale:

La densité est définie comme le nombre de particules par unité de volume, et ce pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). La neutralité du plasma implique  $n_e = n_p$ , en supposant que la densité d'ions négatifs est quasiment nulle[12]. Les densités sont souvent exprimées par  $\text{cm}^{-3}$  ou  $\text{m}^{-3}$ .

### I.9. Espèces chargées:

Ce sont des entités chimiques dans laquelle le nombre total d'électrons est supérieur au nombre total de protons.

### I.10. Espèces neutres:

Les neutres sont les espèces majoritaires dans un plasma, ils sont responsables de la formation des dépôts solides. Les collisions électron-neutre dans le plasma peuvent produire des ions, des radicaux ou des espèces excitées. Les neutres peuvent être soit

dans l'état fondamental, ou dans une série d'états excités, leur désexcitation produit des photons[1].

### I.11. Espèces excitées(états vibrationnels ou rotationnels):

Les espèces monoatomiques se retrouvent dans des états électroniques Radiatifs ou métastables. Les états radiatifs se désexcitent vers l'état fondamental par émission de photons ultra-violetes ou visibles et les états métastables ne se désexcitent que lors des collisions avec les parois ou d'autres particules. Les espèces multi-atomique s'occupent des états vibrationnels ou rotationnels, car leur degré de liberté est plus élevé [5].

### I.12. Taux de réaction:

En neutronique, c'est le nombre de réactions nucléaires d'un type donné (capture, fission, etc.) rapporté au volume de matière considérée et à la durée. Il s'obtient par le produit du flux neutronique par la section efficace macroscopique de la réaction considérée[13].

### I.13.Énergie seuil:

Par des considérations cinématiques, l'énergie des neutrinos incidents s'écrit [14] :

$$E_{\nu_e} = T_e^+ - m_p + m_n + m_e + \frac{E}{m_n} \quad (\text{I.9})$$

où  $T_e^+$  est l'énergie cinétique du positron,  $m_n$  la masse du neutron,  $m_p$  celle du proton,  $m_e$  de l'électron. La correction ( $\mathcal{O}$ ) traduit la correction à apporter lorsque l'on tient compte de l'énergie de recul du neutron. Au vu des masses mises en jeu ( $m_n$  et  $m_e$ ) dans l'état final de la réaction (eq.10) on peut considérer le neutron créé au repos et la correction  $\mathcal{O} \frac{E}{m_n}$  comme négligeable. Le positron emporte ainsi l'essentiel de l'énergie des  $\nu_e$  incidents. On définit alors le seuil de la réaction (I.8), comme l'énergie minimale des  $\nu_e$ ,  $E_{\nu_e}^s$ , tel que  $T_e^+ = 0$ . Soit en d'autres termes :

$$E_{\nu_e}^s = m_n - m_p + m_e = 1.804 \text{ MeV} \quad (\text{I.10})$$

### I.14. Champ électrique réduit:

Afin de déterminer la densité plasma et la fréquence de collisions avec les coefficients de transports tirés de BOLSIG+, nous avons vu qu'il est nécessaire de connaître le champ réduit dans la décharge. Dans la colonne positive d'un plasma, le champ électrique réduit ( $E/p$  Torr ou  $E/N$ ) est nécessaire afin de compenser les pertes de charges (diffusion, attachement, recombinaison)

[15].

### I.15. Généralités sur l'hydrogène:

L'hydrogène a été découvert en 1776 par Cavendish [10]. Le nom hydrogène vient des deux mots : hydro = eau, et gène = générateur, donc le mot hydrogène signifie «générateur d'eau », c'est l'élément le plus abondant dans l'univers (Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies.). L'hydrogène est un gaz diatomique, tient la première place dans la classification de Mendeleïev, il possède la plus simple structure atomique (un proton dans son noyau et un électron dans son atome)[16].

#### I.15.1. Caractéristiques de l'hydrogène:

L'hydrogène est un gaz très léger qui possède un pouvoir calorifique très élevé (33,3 kWh/kg). Il est inodore, incolore, non polluant. Il est très abondant sur terre, mais il n'existe pas à l'état naturel il doit donc être d'abord produit. Sa production est essentiellement effectuée par reformage catalytique d'hydrocarbures (principalement du gaz naturel). Une très faible proportion d'hydrogène est produite par électrolyse de l'eau[17].

Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est  $H_2$ . Il est également appelé « molécule d'hydrogène » ou « gaz hydrogène ». Le dihydrogène est un gaz incolore, inodore et non corrosif, et présente l'avantage d'être très énergétique [16].

**Tableau I.1: Caractéristique physico-chimique de l'hydrogène[16]**

Désignations	Caractéristiques
Série chimique	Non-métaux
Groupe; période; bloc	1 ; 1; s
Masse volumique	0,0085 Kg/m <sup>3</sup>
Masse molaire	2,016
Masse atomique	1,008 u
Rayon atomique	0,59°A
Configuration électronique	1s <sup>1</sup>
Structure cristalline	Hexagonale
Densité gazeuse	à 273K: 0,08988 Kg/m <sup>3</sup>
Point de fusion	-259,14°C (dihydrogène)
Point d'ébullition	-252,8°C (dihydrogène)
Energie d'évaporation	445 KJ/Kg

## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique

---

Energie théorique de liquéfaction	14112KJ/Kg
Chaleur spécifique	14,3KJ/Kg.K
Electro négativité	2,1
La solubilité dans l'eau	0,019
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61cm/s

### **I.15.2. Méthodes de production de l'hydrogène à partir de différentes sources:**

L'hydrogène peut être obtenu à partir de diverses sources. Le procédé de fabrication de l'hydrogène est choisi en fonction de plusieurs facteurs (type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, etc.). Voici les méthodes de production actuelles les plus courantes:

#### **I.15.2.1. Les sources fossiles:**

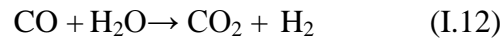
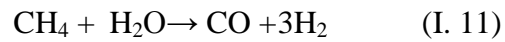
Toutes les énergies dérivées du vivant, qu'elles soient végétales ou animales, sont classées comme combustibles fossiles. Les trois principales familles de combustibles fossiles sont le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ils sont le résultat de la transformation d'une biomasse enfouie depuis des milliers, voire des millions d'années. L'utilisation de ces énergies comme combustibles s'est surtout développée depuis le début de la "révolution industrielle" au 19<sup>ème</sup> siècle. Actuellement, les combustibles fossiles représentent 96 % de la production mondiale d'hydrogène. En effet, les procédés de conversion des combustibles fossiles en hydrogène sont aujourd'hui les plus avancés et les plus rentables. Ils ne pouvaient cependant apporter une solution à long terme au caractère abiotique de ces ressources fossiles. Parmi les technologies de création d'hydrogène à partir de combustibles fossiles, il existe quatre processus: le vapo-reformage, l'oxydation partielle, le reformage auto-therme et la gazéification du charbon.

##### **a. Vaporeformage du méthane:**

Le vaporeformage du méthane ou reformage à la vapeur est le processus par lequel le gaz naturel contient le méthane comme composé principale, mais contient aussi du  $\text{CO}_2$  et du soufre, s'est mis à réagir avec de la vapeur de l'eau en présence d'un catalyseur pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Pour éliminer le soufre, on utilise la désulfuration. Ce processus de vaporeformage, se divise alors en deux réactions :

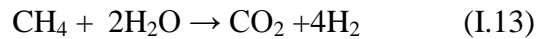


## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique



On utilise un réacteur à base de nickel, d'oxyde de cuivre ou de zinc, ce dernier constitue le carburant et l'eau, tous les deux sous forme gazeuse.

Le bilan des deux réactions est le suivant :



Le procédé de vaporeformage permet d'obtenir l'hydrogène pur à 99.999% [18].

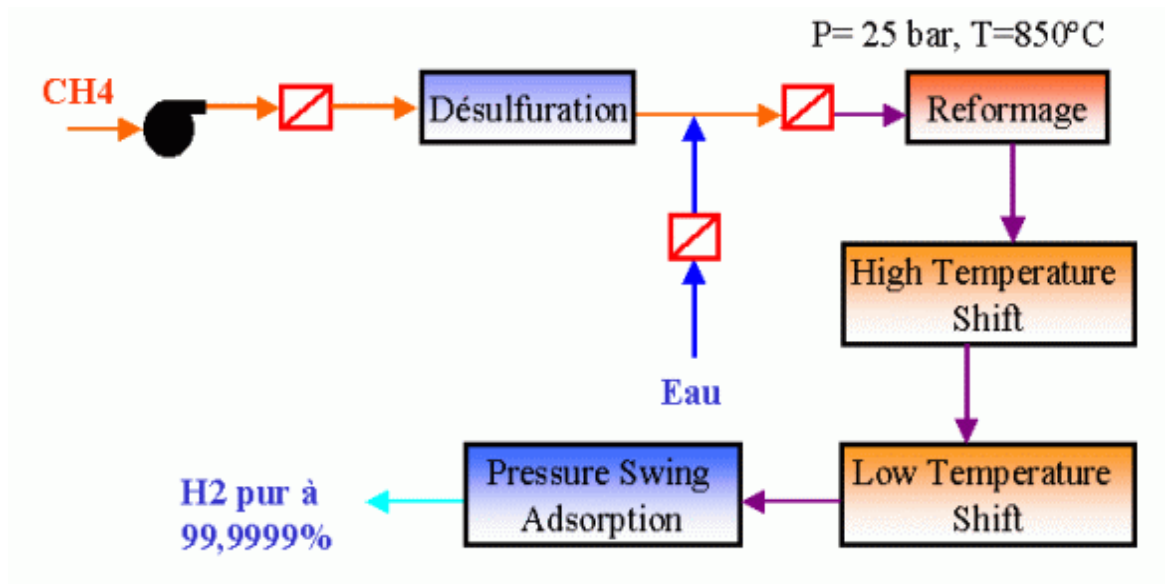


Figure I.5: Schéma de principe de vaporeformage du méthane [18]

### b. La production d'hydrogène par oxydation Partielle:

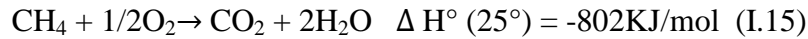
Le procédé d'oxydation partielle du méthane est plus simple à mettre en œuvre que le reforming à la vapeur. Il présente l'avantage d'être exothermique, d'où possibilité de récupération de l'énergie:



Comme pour le reforming, une réaction shift doit être suivie, ainsi qu'une séparation gazeuse. Le principal inconvénient de ce procédé est la nécessité d'utiliser de l'oxygène pur [10]. Le reforming autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau (I.15-16) :

## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique

---



L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique. Le mélange produit doit être purifié du CO grâce aux réactions de water gas shift et aux techniques d'ultime purification. Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être appliqué à plusieurs carburants : le gaz naturel, le méthanol ou les hydrocarbures. C'est ce procédé qui est envisagé dans les applications automobiles pour un reformage embarqué [20].

Les trois principales étapes mises en jeu lors de la production d'hydrogène à partir des ressources fossiles sont :

- Production du gaz de synthèse.
- Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène (Water Gas Shift).
- Purification: obtention d'hydrogène à grande pureté.

### I.15.2.2. La biomasse:

Dans le domaine de l'énergie, le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie qui se renouvellent à la surface de la terre. Les résultats de la gazéification thermique sont un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone que l'on purifie ensuite. Cette voie est très attrayante car la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près la même que celle provenant de la photosynthèse, d'où un écobilan nul.

Il existe d'autres méthodes de production d'hydrogène tels que le craquage du méthanol, la gazéification du charbon ( $\Delta_R H^\circ = +131 \text{ KJ/mole}$ ), à partir de l'énergie nucléaire, par hydrolyse de l'hydrure de magnésium (I.17), ... En 2013, T. Tayeh et al. [33] ont montré que cette dernière méthode pouvait être considérée comme très intéressante (car peu coûteuse). La formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium sur la surface des particules MgH<sub>2</sub> peut rendre cette réaction incomplète. Toutefois, le broyage, l'ajout d'acides, les ultrasons et l'augmentation de la température permettent de résoudre ces problèmes [21].



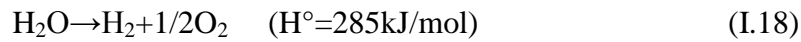
### I.15.2.3. Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau:

## **CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique**

---

L'eau est l'une des ressources d'hydrogène les plus abondantes sur terre. Ce procédé repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en deux éléments constitutifs (l'hydrogène et l'oxygène).

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit selon la réaction (I.18):



Cette décomposition, nécessitant un apport d'énergie électrique, dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Ce la correspond à un potentiel théorique de décomposition de l'ordre de 1,23V/molécule d'eau à 298K. en pratique, le potentiel est plutôt entre 1,7 et 2,3V, Ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85%.

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparé par un électrolyse (milieu conducteur ionique).

L'utilisation des sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental.

Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production [17].

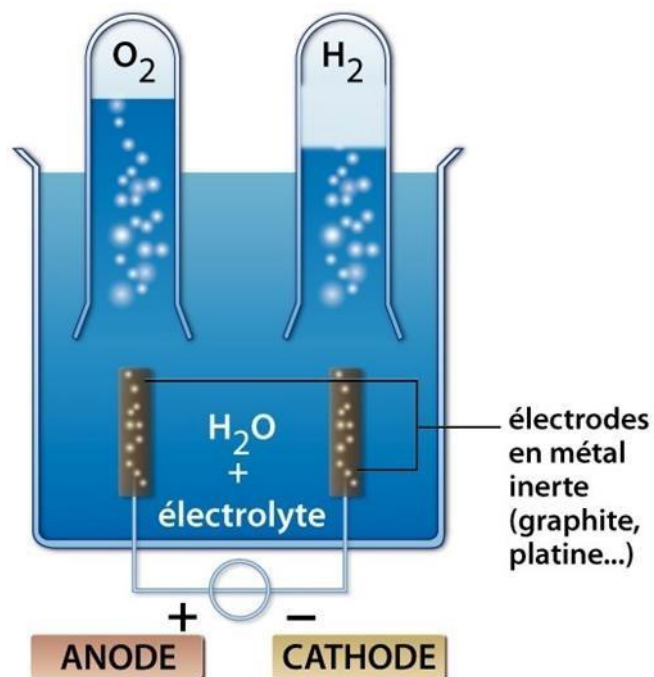


Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur[22]

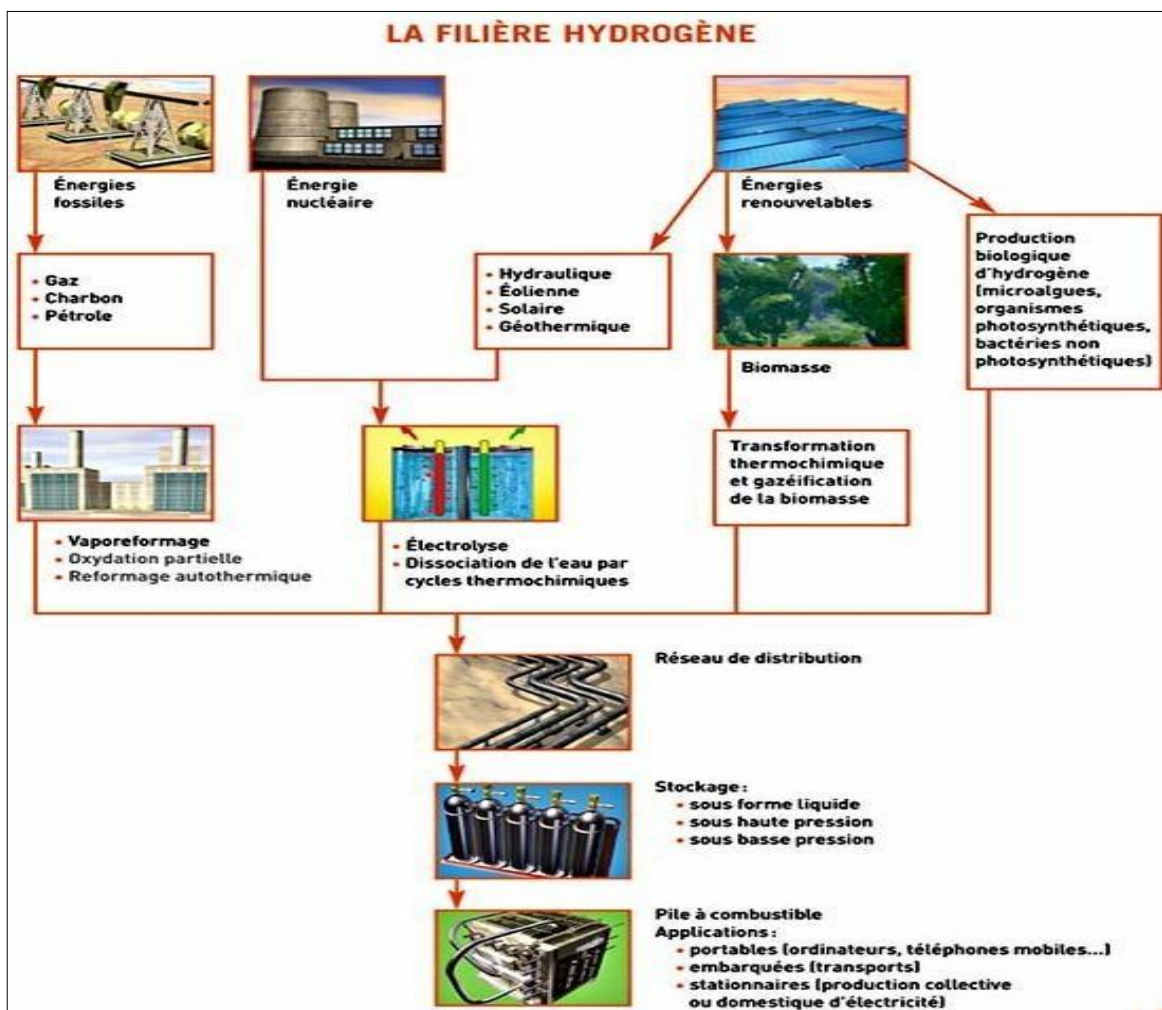


Figure I.7: La filière hydrogène: production, distribution, stockage et utilisations[23]

### I.16 .Utilisations d'hydrogène:

#### I.16.1.Synthèse chimique:

L'hydrogène est une matière de base pour l'industrie chimique. Il est souvent utilisé dans la synthèse d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), les amines, le méthanol, l'eau oxygénée, la fabrication d'engrais, l'hydrogénation des acides gras (graisses alimentaires, savons, etc.)[24].

#### I.16.2. Carburant:

- **Pile à combustible:**

Une pile à combustible est un générateur qui convertit directement en énergie électrique l'énergie chimique issue de la réaction entre un combustible (hydrogène, méthanol...) et un comburant (généralement oxygène ou air). Elle se différencie des autres piles par le fait que la masse des électrodes n'est pas consommée. Elle comprend en général deux électrodes poreuses, l'anode alimentée en combustible et la cathode alimentée en comburant, séparées par un électrolyte (figure I.8).

La molécule d'hydrogène s'ionise à l'anode en formant des protons  $\text{H}^+$  et des électrons selon la réaction de l'équation 6. L'ion  $\text{H}^+$  migre à travers l'électrolyte vers la cathode où il se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la réaction de l'équation 7. Tandis que les électrons parcourent le circuit extérieur en donnant naissance à un courant électrique, l'unique sous-produit de la réaction étant l'eau, il n'y a pas d'émissions polluantes locales avec un rendement supérieur à celui des centrales thermiques [20].

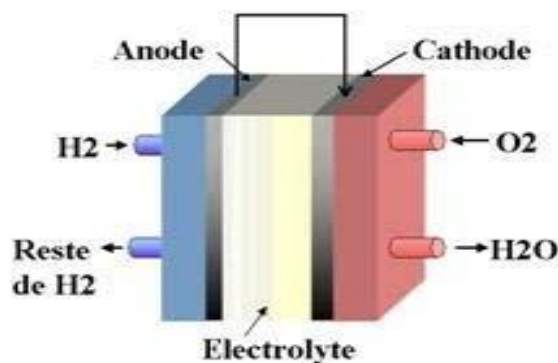


Figure I.8: Fonctionnement d'une pile à combustible

## I.17. Stockage de l'hydrogène:

Il existe différentes méthodes pour le stockage de  $H_2$ :

### I.17.1. Stockage sous pression:

La méthode la plus utilisée est le stockage de l'hydrogène sous forme de gaz comprimé. L'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression de 200 à 700 bars. Plus la pression est élevée, plus la quantité d'hydrogène stocké est grande. L'intérêt de ce mode de stockage réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. En même temps, cette technique présente deux inconvénients:

- i) La faible densité volumique;
- ii) La nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées[26].

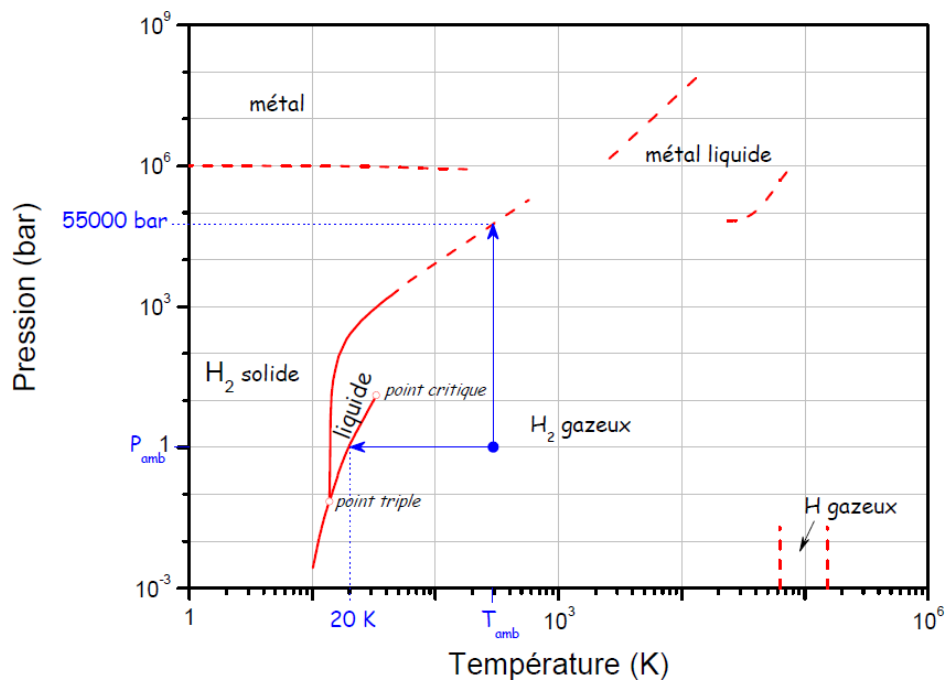


Figure I.9: Diagramme de phases de l'hydrogène[26]

### I.17.2. Le Stockage sous forme liquide:

Une autre solution de stockage de l'hydrogène est la liquéfaction. Comme le montre le diagramme de phases de l'hydrogène de la Figure I.9, le passage de l'état gazeux à l'état liquide nécessite des conditions extrêmes de température ( $-253^{\circ}C$  sous 1 bar de pression). L'avantage de l'hydrogène sous forme liquide est qu'il présente

## **CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique**

---

une plus grande capacité volumique. En comparaison avec l'hydrogène comprimé à 700 bar qui présente une capacité volumique de  $42 \text{ kg.m}^{-3}$ , l'hydrogène liquide possède une capacité massique de  $70 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Cependant le stockage sous forme liquide de l'hydrogène nécessite un réservoir ayant une parfaite isolation thermique ce qui est très difficile et coûteux à mettre en œuvre. Ainsi, une faible quantité d'hydrogène s'évapore constamment augmentant la pression au sein du réservoir. Pour éviter tout risque d'explosion, l'hydrogène doit alors être ventilé par une soupape, induisant une perte non négligeable au cours du temps [22].

### **I.17.3. Stockage solide :**

Le stockage d'hydrogène sous forme solide est plus sécuritaire que les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. Il se fait, généralement sous des pressions de l'ordre de 5 bar, valeur beaucoup plus faible que celle du gaz comprimé et à des températures ambiantes tout en atteignant des densités comparables à celles de l'hydrogène liquide.

- **Physisorption:**

Aussi appelée l'adsorption physique de l'hydrogène gazeux par un solide, implique une liaison de type hydrogène-matériau de Van der Waals. Elle correspond à l'influence des forces intermoléculaires sur l'augmentation de la densité de ce gaz près de la surface du solide. À mesure que la pression du gaz augmente, l'adsorption augmente également, ce qui devient encore plus crucial à mesure que la température baisse. L'hydrogène est généralement absorbé sur des surfaces solides nano structurées comme les nano fibres et les nano tubes de carbone. Il est complètement réversible car il est simplement physique. Lorsque la pression diminue et/ou que la température augmente, elle diminue.

- **Chimiesorption:**

Ou l'absorption chimique est une combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec le solide. Il y a création d'une liaison métallique entre les atomes de l'hydrogène et le matériau. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et alliages métalliques. Les composés solides ainsi formés sont appelés hydrures métalliques [25].

### **I.18. Généralité sur le méthane :**

Le méthane est un composé chimique de formule chimique  $\text{CH}_4$  découvert et isolé par Alessandro Volta entre 1776 et 1778. C'est l'hydrocarbure le plus simple, et le premier

## CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique

terme de la famille des alcanes. Dans les conditions normales de température et de pression, le méthane est un gaz incolore et inodore. Environ deux fois plus léger que l'air, il est explosif en milieu confiné (grisou). En milieu non confiné il se dilue dans l'air et s'échappe vers la haute atmosphère, ou il a moins tendance à former des nuages explosifs que les gaz plus lourds que l'air (propane, butane) ; par contre c'est un gaz à effet de serre.

Le méthane est un combustible qui compose jusqu'à 90% le gaz naturel. Sa température d'auto-inflammation dans l'air est de 540°C.

Formule chimique de méthane:  $\text{CH}_4$

Masse molaire: 16,04g/mol, C=74,87%, H=25,13% [26].

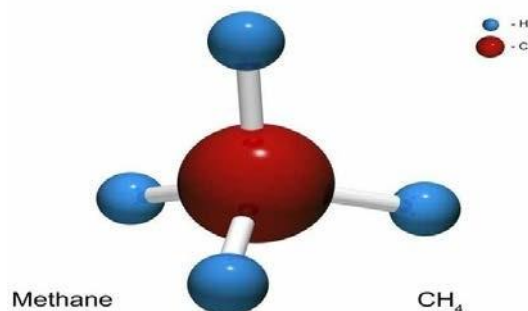


Figure I.10: la structure de méthane [2]

### I.18.1. Caractéristiques du méthane :

Dans les conditions normales de température et de pression, le méthane un gaz incolore et inodore. Environ deux fois plus léger que l'air, il est explosif en milieu confiné (grisou). En milieu non confiné il se dilue dans l'air et s'échappe vers la haute atmosphère,

où il a moins tendance à former des nuages explosifs que les gaz plus lourds que l'air (propane, butane); par contre c'est un gaz à effet de serre. La solubilité du méthane dans l'eau dépend beaucoup de la température et de la pression (il diminue avec l'une et augmente avec l'autre). Ainsi le gris ou minier peut être en partie solubilisé et transporté par de l'eau (qui contient alors aussi du radon ainsi que du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre qui l'acidifient). Selon l'inertie, une eau à 10 °C initialement saturée en gaz de mine sous une pression de 10 bars (équivalente à 100 m de charge hydraulique), va perdre lors de sa détente environ 0,5 m<sup>3</sup> de méthane et 12 de CO<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> d'eau [27].



Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimique de méthane [17]

Propriétés	Méthane
Masse molaire	16.046g.mol <sup>-1</sup>
Température d'ébullition (à 1013hPa)	109.15K
Température de solidification	90.67K
Masse volumique gazeuse à 273K	0.6512kg/m <sup>-3</sup>
Température d'auto inflammation dans l'air	813K
Température de flamme dans l'air à 300K	2148K
Limites d'inflammabilité dans l'air (Vol%)	5.3 - 15
Vitesse de flamme dans l'air	37cm.s <sup>-1</sup>
Vitesse de détonation dans l'air	1.8km/s
Mélange stœchiométrique dans l'air (Vol%)	9.48
Energie explosive	7.03kgTNT/m <sup>3</sup>

### I.18.2. Sources du méthane :

Le méthane est le principal constituant du gaz naturel, et plus précisément, du gaz biogénique. Ce dernier est issu de la fermentation par des bactéries de sédiments organiques.

Les gisements biogéniques sont le plus souvent petits et situés à de faibles profondeurs. Ils représentent à eux seuls 20% des réserves gaz sur notre planète. Le méthane est de ainsi le seul hydrocarbure classique qui peut être obtenu grâce à un processus biologique naturel. Les bactéries productrices de méthane sont qualifiées de méthanogènes. Elles se développent dans les milieux anaérobies, c'est-à-dire dépourvus de dioxygène. En effet, ce gaz peut leur être fatal, même à l'état de trace. Ces conditions strictes sont respectées dans les sédiments des eaux douces et des eaux marines, dans les rizières, dans les sources d'eau chaude d'origine volcanique, dans le tube digestif des animaux, etc... aujourd'hui, plus de 50% du méthane issu de ces bactéries provient des ruminants et des termites des régions tropicales [28].

Les sources anthropiques de méthane proviennent principalement des activités agricoles telles que l'élevage de bétail et la culture du riz. La décomposition de la matière organique au niveau des décharges produit également du méthane. Ces sources anthropiques représentent environ les 2/3 des émissions totales de ce gaz.

anthropiques représentent environ les 2/3 des émissions totales de ce gaz.



Figure 1.11 : Estimation des émissions mondiales de méthane d'origine anthropique selon la source, 2010 [29]

### I.19. Définition de la méthanisation :

La méthanisation, aussi appelée digestion anaérobie, est un processus naturel durant lequel de la matière organique est dégradée en absence d'oxygène par un consortium microbien en un biogaz riche en méthane et un résidu appelé digestat. Le biogaz peut être utilisé pour la production d'électricité et/ou de chaleur, de production de carburant ou injecté dans le réseau de gaz naturel après épuration. Ce procédé offre de nombreux avantages : production de gaz « vert », une énergie renouvelable non fossile et réduction des gaz à effet de serre, valorisation des déchets méthanisables, production d'un engrais naturel à partir du digestat. Au niveau économique, la méthanisation permet de créer des emplois locaux non délocalisables, de favoriser le maintien d'une agriculture française et de proposer une alternative écologique aux carburants traditionnels. Les quatre secteurs les plus favorables au développement de ce procédé sont le secteur agricole, le secteur industriel, le secteur des boues urbaines et celui des déchets ménagers [30].

### I.20. Processus de la méthanisation :

Le processus de méthanisation dans une unité de production est schématisé sur le diagramme de la Figure I-11 :

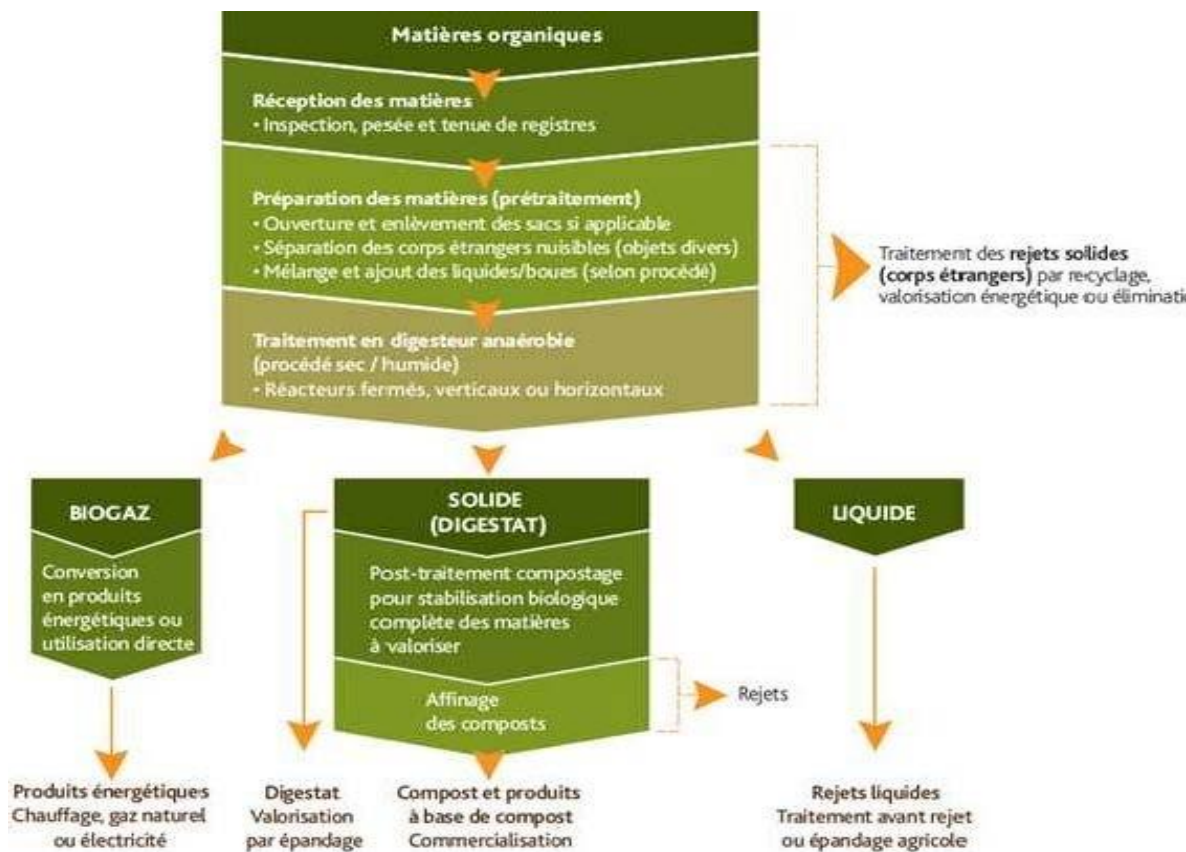


Figure I.12: Etapes du processus de méthanisation dans une unité de production [31]

## I.21. Etapes de méthanisation :

Le processus se déroule en quatre phases distinctes, chacune réalisée par une classe de micro-organismes spécialisés, qui se développe en absence d'oxygène (facultative ou stricte):

### Etape 1 et 2: Hydrolyse et acidogénèse:

Dégradation des polymères en monomères puis acides gras volatiles. C'est une étape limitante qui peut être améliorée par un pré-traitement, mais les blocages sont assez rares en pratique.

### Etape 3: Acétogénèse Transformation des AGV:

De l'hydrogène et du dioxyde de carbone en acide acétique. Cette étape est très rapide par rapport aux autres.

### Etape 4: Méthanogénèse:

Formation de méthane soit par dégradation de l'acide acétique (70% de la production), soit par réduction du  $\text{CO}_2$  par l'hydrogène (30% de la production). C'est une

## **CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique**

---

etape limitante car elle est très sensible aux variations des conditions d'environnement (pH, température, agents toxiques, variation de concentration d'effluents...). C'est en principe cette phase qui est contrôlée. Le mécanisme micro-biologique de la digestion anaérobie est maintenant parfaitement connu. Il a fait l'objet de nombre uses études, articles et ouvrages[32].

# **CHAPITRE II:**



## **Modélisation et simulation numérique**

---

## CHAPITRE II: Modélisation et simulation numérique

### II.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous avons élaboré une liste des réactions chimiques pour calculer numériquement leurs sections efficaces en utilisant une équation analytique trouvée dans la littérature et qui a été programmée à l'aide du logiciel de programmation MATLAB.

Ensuite, pour le calcul des densités des espèces qui seront présentées dans le chapitre trois, nous avons élaboré un modèle de la cinétique chimique pour la production d'hydrogène qui a été par la suite introduit dans le code ZDPlasKin pour la résolution temporelle des densités des espèces.

### II.2. Cinétique chimique et l'ensemble des réactions produites dans un réacteur de méthane pur:

Dans le tableau suivant, nous avons sélectionné une liste des réactions chimiques qui contrôlent la production de dihydrogène et d'autres hydrocarbures dans le cas du méthane pur. L'ensemble des réactions chimiques dans le méthane prises en compte dans cette liste est détaillé dans le tableau (II.1). Ces réactions ont été obtenues grâce à une série de recherches. Nous avons rassemblé un ensemble des réactions chimiques qui explique la création d'hydrogène de manière satisfaisante.

**Tableau II.1: Liste des réactions utilisées pour le modèle cinétique**

N°	Réaction
R(1)	$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e^-$
R(2)	$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e^-$
R(3)	$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$
R(4)	$\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + 2e^-$
R(5)	$\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}_3^+ + 2e^-$
R(6)	$\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} + 2e^-$
R(7)	$\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + 2e^-$
R(8)	$\text{CH}_2 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^+ + 2e^-$
R(9)	$\text{CH}_2 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H} + 2e^-$
R(10)	$\text{CH} + e^- \rightarrow \text{CH}^+ + 2e^-$
R(11)	$\text{C}_2\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + 2e^-$

## CHAPITRE II: Modélisation et simulation numérique

---

R(12)	$C_2H_4 + e^- \rightarrow C_2H^+ + 2e^+$
R(13)	$C_2H_5 + e^- \rightarrow C_2H^+ + 2e^+$
R(14)	$C_2H_6 + e^- \rightarrow C_2H^+ + 2e^+$

### II.3. Calcul des sections efficaces:

Chaque processus inélastique est associé à une section efficace. Cette grandeur est définie comme étant le rapport du nombre de particules incidentes pouvant subir la réaction, sur le produit du nombre de particules cibles par l'épaisseur de la tranche de plasma traversée. La section efficace dépend de l'énergie des particules incidentes ainsi que de la nature des particules entrant en jeu. Toutefois, avec le matériel disponible actuellement, il est possible d'obtenir expérimentalement ces grandeurs. La gamme d'erreur reste tout de même élevée et il est souvent préférable de chercher à obtenir une grandeur qui nous permet d'avoir une description de la réaction au niveau macroscopique. Ces grandeurs sont les taux de réaction[2].

Le programme qui a été élaboré dans ce travail pour calculer les sections efficaces a été fait à l'aide de MATLAB sous la fonction analytique suivante, obtenue à la base de plusieurs travaux de recherche[1]:

$$\sigma = \frac{10^{-13}}{E I_p} \left[ B_1 \ln\left(\frac{E}{I_p}\right) + \sum_{i=1}^{N-1} B_{i+1} \left(1 - \frac{I_p}{E}\right) \right] \text{ (cm}^2\text{)} \quad \text{(II-1)}$$

Où  $I_p$  est un paramètre proche (mais pas toujours égal) du potentiel d'ionisation ou d'apparition pour un canal d'ionisation donné (exprimé en eV),  $E$  est l'énergie de collision (exprimée en eV).

$B_i$  ( $i = 1 - N$ ) : sont des coefficients d'ajustement. Ces coefficients ont été déterminés en ajustant l'expression (15) à l'ensemble sélectionné de données de section efficace et leur nombre  $N$  déterminé à partir de la condition d'obtention d'une valeur efficace[9].

**Tableau II.2: Valeurs des coefficients d'ajustement pour les sections efficaces d'ionisation totale dans les collisions  $C_xH_y+e[1]$**

Processus	N	$I_p$	$B_i$
R(1)	6	12.630	1.3541;-1.4665;1.6787E-01; 6.1801;-1.5638E+01;1.0767E+01
R(2)	6	16.200	1.6252E-01;-1.0708E-01;-3.2252E-01, 8.7125E-01;-1.8747E-02; 1.3071E-01
R(3)	6	14.010	1.6074;-1.4713;-2.7386E-01; 1.9556E-01;1.1343E-01;9.0166E-03
R(04)	6	22.200	-1.2458E-01;1.6287E-01;-3.3395E-01; 3.5738;-5.0472;2.8240
R(05)	6	9.8000	1.9725;-2.1011;1.0593; -6.3438;8.0140;-4.2440
R(06)	6	14.000	1.2824;-1.3906 ;6.2993E-01; 9.4521E-01;-5.3629;4.3087
R(07)	6	16.000	1.1666E-01;-1.1254E-01;1.5594E-01; -7.3177E-02;-2.1307E-01;5.5290E-01
R(8)	6	10.400	1.7159;-1.7164;-6.5529E-01 ;2.1724; -5.4186; 3.1616
R(9)	6	15.530	8.1919E-01;-7.5016E-01;-3.8063E-03; 1.4065;-3.6447;2.6220
R(10)	6	11.300	1.4439;-1.2724;-2.2221; 9.2822;-1.5506E+01;8.2778
R(11)	6	15.400	4.2151;-1.4139;-1.5703E+01; 6.1345E+01;-1.0070E+02;5.6335E <sup>+01</sup>
R(12)	6	11.000	2.1339;-2.1027;-1.4991; 7.6831;-1.8586E+01;1.3248E+01
R(13)	6	9.2900	1.0396;-1.0585;-7.8373E-01; 4.4709;-1.0590E+01;7.2951
R(14)	6	11.600	8.2615E-01;-8.2021E-01;-5.6633E-02; -2.1538E-01;-3.3404E-01;-2.2170E-01



II.4. Résultats de la résolution numérique de l'équation(II.1):

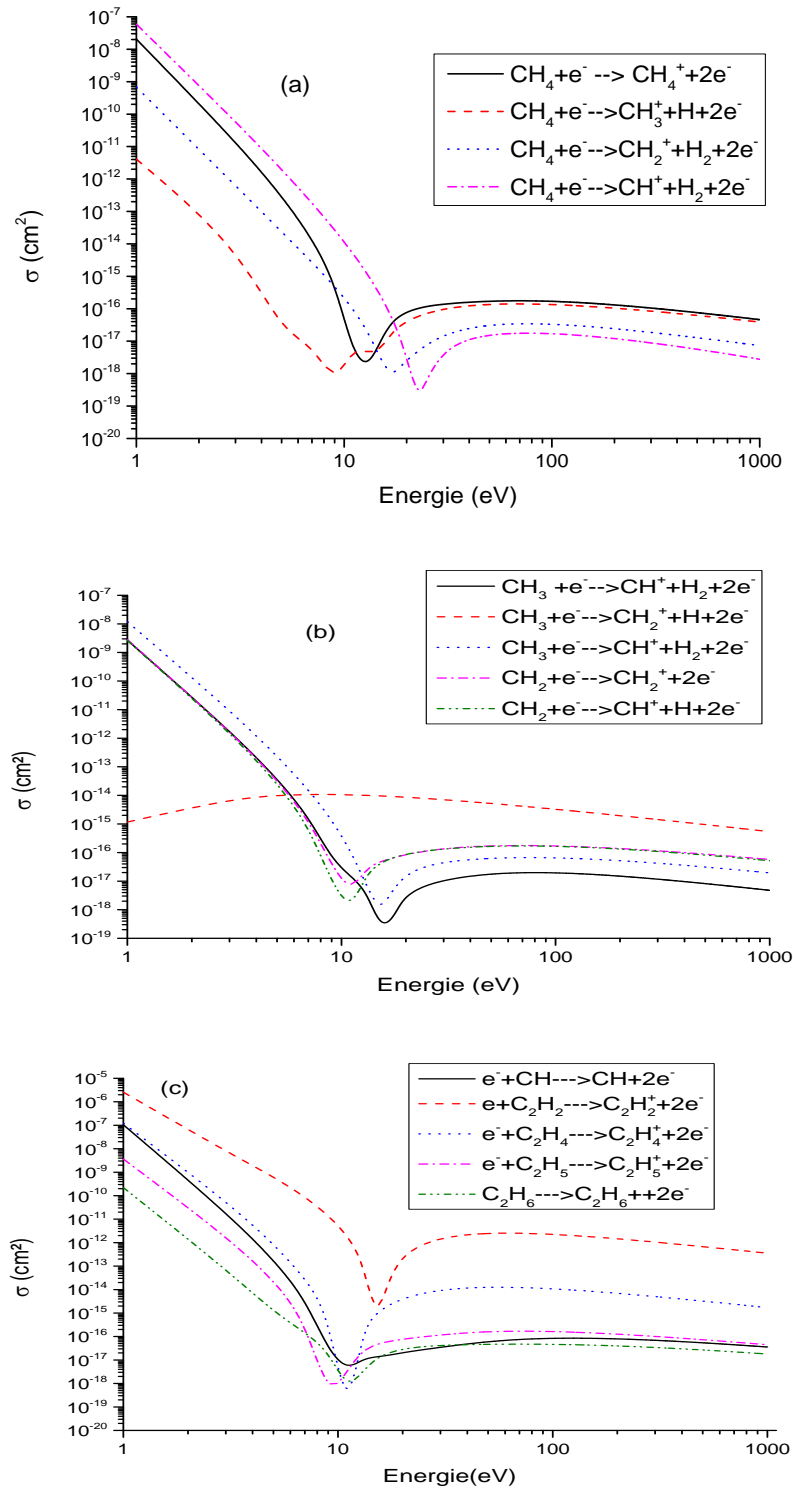


Figure II.1 : Sections efficaces de collision électron- molécule en fonction de l'énergie de collision

### II.5 .Données de base pour la modélisation d'un réacteur de méthane pur:

La modélisation du réacteur à plasma et l'analyse numérique des résultats obtenus permettent d'avoir une notion précise de l'effet des facteurs de fonctionnement tels que le type de champ électrique appliqué, la composition et la pression du gaz.

L'expérimentation sur les plasmas coûtant cher, et du fait de la complexité des problèmes rencontrés dans la physique des plasmas, il est indispensable de développer des modèles numériques de simulation des mécanismes rencontrés lors d'une décharge. En effet, la modélisation joue un rôle assez important dans le développement de la théorie des plasmas de par la pertinence des résultats numériques prédits par ces simulations [3].

L'étude des plasmas peut être abordée suivant deux angles distincts qui sont la description sous forme de fluide ou l'aspect cinétique. De façon générale, ces modèles permettent la détermination:

- ❖ Des paramètres électriques de la décharge, c'est-à-dire les variations spatio-temporelles du champ électrique, du courant et du potentiel et également la détermination de puissance dissipée et du déphasage tension-courant.
- ❖ Des profils de densités et des fonctions de distribution en énergie des espèces chargées, avec les variations spatio-temporelles correspondantes.
- ❖ Des taux (ou fréquences) des divers processus de collision tels l'ionisation, l'attachement, l'excitation ou la dissociation. [4]

Il existe de nombreux modèles mathématiques adaptés aux différents types de plasmas. Le modèle utilisé dans ce travail est basé sur l'équation de Boltzmann.

Chaque particule du gaz est définie par un vecteur position  $\vec{r}$  et par un vecteur de vitesse  $\vec{v}$ . A un instant  $t$ , le nombre de particules  $dn(\vec{r}, \vec{v}, t)$  est défini par [5]:

$$dn(\vec{r}, \vec{v}, t) = d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (\text{II-2})$$

Où  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  est la fonction de distribution spatiale de densité des particules et  $d\vec{r} d\vec{v}$  l'élément de volume de l'espace centré sur  $\vec{r}$  et  $\vec{v}$ .

Le mouvement des particules est décrit dans le cas général, par l'équation de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{v \frac{\partial f}{\partial r}}_{(a)} + \underbrace{\gamma \frac{\partial f}{\partial v}}_{(b)} = \underbrace{\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{(c)}}_{(d)} \quad (\text{II-3})$$

Ou :

$v$  : Champ de vitesses des particules.

$r$ : Position.

$\gamma$ : Champ des accélérations des particules (forces extérieures)

$f(r, v, t)$  : fonction de distribution des vitesses des particules.

Cette équation exprime le fait que la fonction de distribution évolue temporellement

(a) en raison du mouvement des particules (b), des variations de vitesse des particules sous l'effet de forces extérieures le champ électrique (c), et des différentes collisions entre les particules du plasma (d) [6].

Pour résoudre l'équation de Boltzmann pour , on utilise le code BOLSIG, c'est un code rapide, précis et assez facile.

La densité des électrons est obtenue par la résolution de l'équation de continuité de type:

$$\frac{dn_e}{dt} = S_e^+[E/N] - S_e^-[E/N] \quad (\text{II.4})$$

Où  $S_e^+[E/N] - S_e^-[E/N]$  est le terme source de l'équation de continuité qui tient compte de tous les processus de création et de perte des électrons par unité de volume et unité de temps, sous l'effet des collisions avec les différentes espèces. L'équation de continuité électronique est couplée à un ensemble d'équations cinétiques pour les espèces excitées. Ces équations s'écrivent d'une manière générale sous la forme de :

$$\frac{d[X]_i}{dt} = S_i^+ - S_i^- \quad (\text{II.5})$$

Avec  $[X_i]$  est la concentration de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$ ,  $S_i^+$  et  $S_i^-$  sont respectivement les taux de production et de disparition de cette espèce. A chaque élément du plasma est donc associé un ensemble d'équations cinétiques [7].

Donc le calcul des densités des espèces fait comme suit :

$$\frac{d[ne]}{dt} = (K1 + K2 + K3 + K4)[CH_4][ne] + (K5 + K6 + K7)[CH_3][ne] + (K8 + K9)[CH_2][ne] +$$

$$K10[CH][ne] + K11[C_2H_2][ne] + K12[C_2H_4][ne] + K13[C_2H_5][ne] + K14[C_2H_6][ne] - K15[CH_4^+][ne] - K16[CH_4^+][ne] - K17[CH_4^+][ne] - K18[CH_3^+][ne]$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -(K1 + K2 + K3 + K4)[CH_4][ne] - K19[CH_4][CH] - K20[CH_4][H] - K21[CH_4][CH_3]$$

$$\frac{d[CH_4^+]}{dt} = K1[CH_4][ne] - (K15 + K16 + K17)[CH_4^+][ne]$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = (K15[CH_4^+][ne] + K20[CH_4][H]) - (K5 + K6 + K7)[CH_3][ne] - (K22 + K23)[CH_3]^2 -$$

$$K24[CH_3][CH_2] - K26[CH_3][H]$$

$$\frac{d[CH_3^+]}{dt} = K2[CH_4^+][ne] + K5[CH_3][ne] - K18[CH_3^+][ne]$$

$$\frac{d[CH_2]}{dt} = K16[CH_4^+][ne] + K26[CH_3][H] - (K8 + K9)[CH_2^+][ne] - K24[CH_3][CH_2] - K25[CH_3]^2$$

$$\frac{d[CH_2^+]}{dt} = K3[CH_4][ne] + K6[CH_3][ne] + K8[CH_2][ne]$$

## CHAPITRE II: Modélisation et simulation numérique

---

$$\frac{d[\text{CH}]}{dt} = K17[\text{CH}_4^+][\text{ne}] + K18[\text{CH}_3^+][\text{ne}] - K10[\text{CH}][\text{ne}] - K19[\text{CH}_4][\text{CH}]$$

$$\frac{d[\text{CH}^+]}{dt} = K4[\text{CH}_4][\text{ne}] + K7[\text{CH}_3][\text{ne}] + K10[\text{CH}][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} = K25[\text{C}_2\text{H}_2]^2 - K11[\text{C}_2\text{H}_2][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_2^+]}{dt} = K11[\text{C}_2\text{H}_2][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = K19[\text{CH}_4][\text{CH}] + K24[\text{CH}_3][\text{CH}_2] - K12[\text{C}_2\text{H}_4][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4^+]}{dt} = K12[\text{C}_2\text{H}_4][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = K22[\text{CH}_3]^2 + K27[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}] - K13[\text{C}_2\text{H}_5][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^+]}{dt} = K13[\text{C}_2\text{H}_5][\text{ne}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = K21[\text{CH}_4][\text{CH}_3] + K23[\text{CH}_3]^2 - K27[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6^+]}{dt} = K14[\text{C}_2\text{H}_6][\text{ne}]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} = & (K2+K4)[\text{CH}_4][\text{ne}] + K6[\text{CH}_3][\text{ne}] + K9[\text{CH}_2][\text{ne}] + (K15+K17)[\text{CH}_4^+][\text{ne}] + K19[\text{CH}_4 \\ & ][\text{CH}] + K21[\text{CH}_4][\text{CH}_3] + K22[\text{CH}_3]^2 + K24[\text{CH}_3][\text{CH}_2] - K20[\text{CH}_4][\text{H}] - K26[\text{CH}_3][\text{H}] - \\ & K27[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = & (K3+K4)[\text{CH}_4][\text{ne}] + K7[\text{CH}_3][\text{ne}] + K17[\text{CH}_4^+][\text{ne}] + K18[\text{CH}_3^+][\text{ne}] + \\ & K25[\text{CH}_2]^2 + K26[\text{CH}_3][\text{H}] + K27[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}] \end{aligned}$$

### II.5.1. Calcul de la concentration initiale de CH<sub>4</sub>:

On suppose que le gaz du méthane se comporte comme un gaz parfait, d'où la loi qui détermine la concentration initiale c'est :

$$PV = nRT \text{ (II.6)}$$

Avec P: pression du gaz (Pascale);

V: volume occupé par le gaz (m<sup>3</sup>);

n: nombre de mole;

R : constante des gaz parfaits ( $R \approx 8.316 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ );

T: température en Kelvin ;

$n = \frac{\text{nombre de molécules } n_m}{\text{nombre d'Avogadro } N}$ , avec  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  entités/mol.

L'équation (II.5) peut être écrite sous la forme:

$$n = \left( \frac{n_m R}{V N} \right) T \Rightarrow P = [X]_0 \times k \times T$$

$$\Rightarrow [X]_0 = \frac{p}{k \times T}$$

Avec  $[X]_0$ : est la concentration de l'espèce X à t = 0s.

K: la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

D'où les concentrations initiales du gaz CH<sub>4</sub> et des électrons à T=300°K et P=1.0135x10<sup>5</sup>

Pa:

$$[X]_0 = \frac{p}{k \times T} = 2.44 \times 10^{19} \text{ molécule/cm}^3$$

$$[ne]_0 = 10^9 \text{ électron/cm}^3$$

### II.5.2. Calcul des taux de réactions :

La section efficace dépend de l'énergie des particules incidentes ainsi que de la nature des particules entrant en jeu. Il est possible d'obtenir expérimentalement ces grandeurs. La gamme d'erreur reste tout de même élevée et il est souvent préférable de chercher à obtenir une grandeur qui nous permette d'avoir une description de la réaction au niveau macroscopique. Ces grandeurs sont les taux de réaction [8].

En fonction du rapport  $E/N$ , les taux des réactions suivantes (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 et R14) sont tabulés à l'aide du code de calcul BOLSIG qui utilise les section efficaces pour les calculés.

### II.6. Description du Code ZDPlasKin:

Le solveur Zero-Dimensional Plasma Kinetics (ZDPlasKin) est un module Fortran90 conçu pour suivre l'évolution temporelle des densités d'espèces et de la température des gaz dans un plasma non-thermique avec une chimie arbitrairement complexe. Le fichier de chimie du plasma d'entrée est dans un format texte convivial.

ZDPlasKin intègre le solveur BOLSIG+ et sa sortie est compatible avec d'autres packages développés indépendamment QTPlasKin, PumpKin et OriginLab [9].

#### II.6.1. BOLSIG+:

BOLSIG+ est une application Windows conviviale pour la solution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons dans les gaz faiblement ionisés dans des champs électriques uniformes, conditions qui apparaissent généralement dans la masse des plasmas collisionnels à basses températures. Dans ces conditions, la distribution d'énergie des électrons est déterminée par l'équilibre entre l'accélération dans le champ électrique et la quantité de mouvement et la perte d'énergie lors des collisions avec des particules de gaz neutre [11].

#### II.6.2. Modèle physique du code ZDPlasKin:

L'évolution dans le temps des densités d'espèces dans un plasma peut être formulée comme un ensemble d'équations de vitesse couplées. Dans ZDPlasKin, l'évolution temporelle de  $[N_i]$ , densité d'espèces  $i = 1 \dots i_{\max}$ , comme représenté dans l'éq. (1), est déterminée par l'intégration numérique, en partant de quelques conditions initiales définies par l'utilisateur. Les termes sources  $Q_{ij}$  correspondant aux contributions des différents processus  $j=1 \dots j_{\max}$  sont construits automatiquement à partir des informations fournies par l'utilisateur dans le fichier de données d'entrée. Les termes sources correspondant à la réaction (2), par exemple, sont construits en utilisant avec la vitesse de réaction  $R_j$  (3). Les termes sources sont indiqués explicitement dans l'équation (4) [11].



$$\frac{d[N_i]}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{max}} Q_{ij}(t) \quad (1)$$



$$R_j = k_j[A]^a[B]^b \quad (3)$$

$$Q_A = (a' - a)R, \quad Q_B = -bR, \quad Q_C = cR \quad (4)$$

$$\frac{N_{gas}}{\gamma - 1} \frac{dT_{gas}}{dt} = \sum_{j=1}^{j_{max}} \pm \delta\varepsilon_j \cdot R_j + P_{elast} \cdot [N_e] + Q_{src} \quad (5)$$

Figure II.2: Modèle physique du code ZDPlasKin [11]

L'évolution de la température des gaz est éventuellement prise en compte. Lorsqu'il est inclus, il est déterminé à partir de la solution de l'équation de transport de chaleur sous la forme donnée dans l'éq(5) (approximation isométrique adiabatique) avec un rapport de chaleur de gaz spécifique connu  $\gamma$ . Le deuxième terme du côté droit est l'échauffement Joule dû au courant d'électrons et correspond à des collisions élastiques électives neutres. Il est calculé à l'aide du solveur BOLSIG+. L'échauffement Joule dû aux courants ioniques est supposé négligeable, cependant, il peut être facilement implémenté dans le code maître de l'utilisateur. Le terme de source de chaleur  $Q_{src}$  peut être éventuellement spécifié par l'utilisateur [11].

### II.6.3. Structure générale du code ZDPlasKin:

Une structure en deux étapes a été choisie pour minimiser les temps de calcul et améliorer la vitesse d'exécution.

**Étape I :** Le préprocesseur convertit le fichier texte d'entrée en un module Fortran personnalisé avec les données d'entrée fournies par l'utilisateur pour la chimie du plasma incorporées directement dans le code.

**Étape II :** L'utilisateur doit fournir un code maître court pour appeler les routines de la bibliothèque ZDPlasKin qui effectuent l'intégration temporelle et mettent à jour les coefficients de transport et de taux des réactions électroniques à l'aide de BOLSIG+. Les fichiers de sortie sont écrits et les routines de diagnostic sont appelées à partir du code maître. Le code maître doit être compilé et lié aux routines ZDPlasKin en Fortran [11].

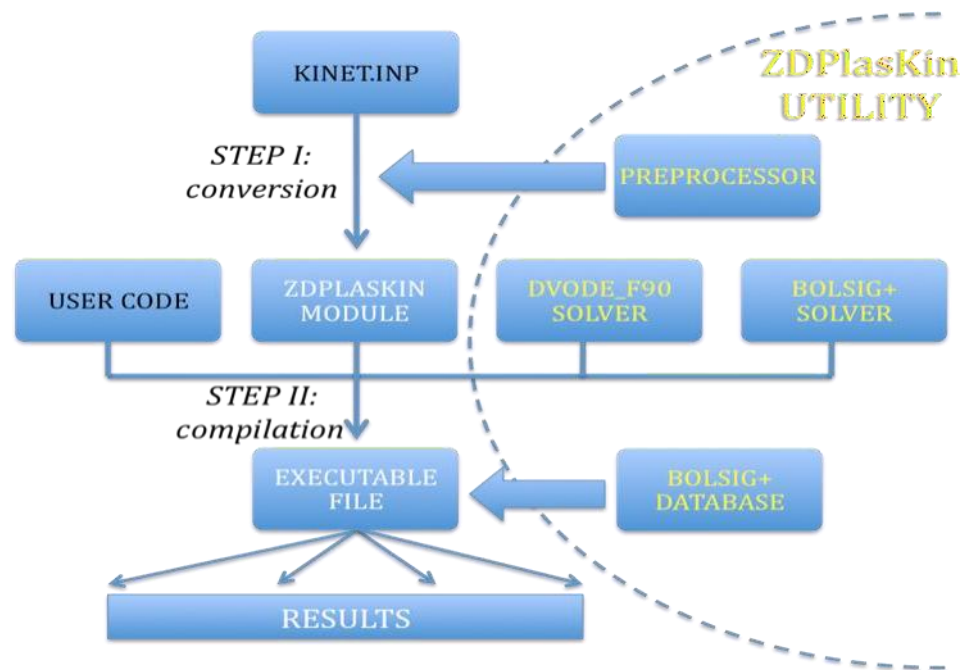
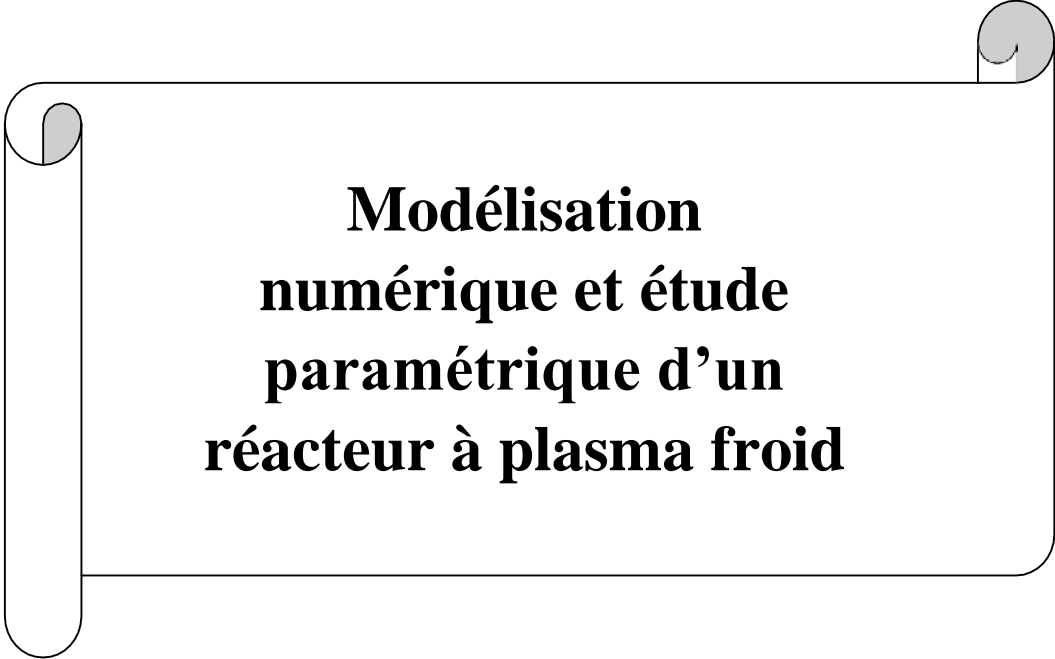


Figure II.3: Structure générale du code ZDPlasKin[11]

### II.7. Conclusion:

Ce chapitre a fourni un aperçu de la modélisation d'un réacteur à méthane pur dans le contexte de la génération d'hydrogène et d'autres espèces d'hydrocarbures. La cinétique chimique a été développée pour un ensemble de 14 réactions impliquant 19 espèces chimiques différentes. Grâce au programme MATLAB que nous avons élaboré, nous avons pu calculer les sections efficaces de la liste des réactions chimiques que nous avons choisies. Le code ZDPlasKin décrit l'évolution des propriétés cinétiques dans le temps. Dans le chapitre suivant, les résultats de ce code seront décrits en détail.

## **CHAPITRE III:**



### **Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid**

## CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un Réacteur à plasma froid

---

### III.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous avons fait une étude paramétrique qui décrit l'évolution temporelle de densité de toutes les espèces chargées et neutres présentes dans le volume plasma, l'influence des paramètres tels que le champ électrique réduit, la pression et la température sur la densité, le rendement de production d'hydrogène et la conversion du méthane par le plasma non thermique.

### III.2. Réacteur à plasma froids:

La modélisation est réalisée pour un réacteur de décharge plasma montré sur la (Figure III.1). Ce réacteur est alimenté par un champ électrique pour l'amorçage de la décharge. Le  $\text{CH}_4$  est utilisé comme gaz d'alimentation et injecté dans la zone de décharge depuis l'amont du réacteur.

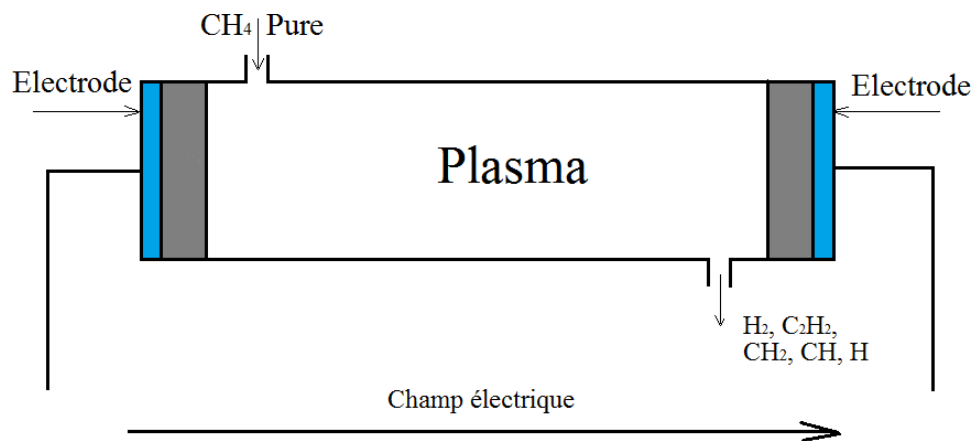


Figure III.1: Schéma du réacteur à plasma froid de  $\text{CH}_4$  pur pour la production de  $\text{H}_2$ . Pour la réaction de conversion du méthane assistée par plasma, le taux de conversion du  $\text{CH}_4$  est défini comme [1]:

$$Conv_{\text{CH}_4} = \frac{\text{Densité de } \text{CH}_4 \text{ Convertis}}{\text{Densité de } \text{CH}_4 \text{ input}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Le rendement de l'hydrogène produit peut être calculé avec la formule suivante:

$$R_{\text{H}_2}(\%) = \frac{\text{densité } \text{H}_2 \text{ output}}{2 \times \text{densité } \text{CH}_4 \text{ input}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

## CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

### III.3. Cinétique chimique du méthane pur:

Dans notre réacteur plasma, de nombreuses réactions chimiques augmentent la production d'hydrogène par dissociation des espèces hydrocarbures. Les réactions responsables de la formation de  $H_2$  sont entre électron-molécule, ion-molécule et molécule-molécule (voir figure III.2).

Dans le schéma cinétique  $CH_4$  pur, les réactions cinétiques sont aux nombres de 13, faites pour 14 espèces chimiques différentes.

- Les espèces neutres:  $CH_4, C_2H_2, CH_2, CH, H_2, H$
- Les espèces chargées :  $e^-, CH_4^+, C_2H_5^+, C_2H_4^+, C_2H_3^+, CH_3^+, CH^+, H^+$

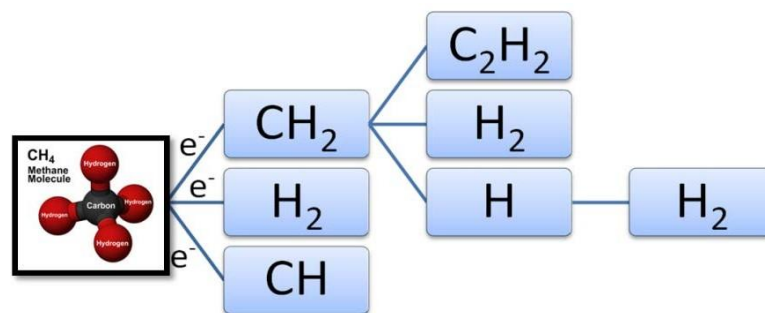


Figure III.2 : Diagramme cinétique des différentes réactions prises en compte dans notre réacteur à plasma froid. Pour plus de clarté, les ions ne sont pas représentés.

### III.4. Résultats et discussion de la modélisation numérique:

Nous discutons, dans cette section, les résultats obtenus à partir du code ZDPlasKin qui modélise un réacteur à plasma froid pour différents paramètres physiques. Ce code utilisé dans ce travail est basé sur le moment de l'équation de Boltzmann et la chimie du plasma. Il a été développé pour décrire les caractéristiques cinétiques d'un gaz ionisé.

#### III.4.1. Conditions de calcul :

Les calculs présentés dans ce chapitre ont été faits dans les conditions suivantes (tableau III.1):

# CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

Tableau III.1: Conditions de calcul

Les paramètres	Les valeurs
Gaz Méthane(CH <sub>4</sub> )	100%
Pression du gaz	P=400 torr
Température du gaz	T <sub>g</sub> =300K
Champ électrique réduit	E/N=55Td

## III.4.2. Evolution temporelle des densités des espèces:

### III.4.2.1. Les espèces neutres:

Dans la figure(III.3) nous avons tracé l'évolution temporelle de la densité des espèces neutres qui comprend H<sub>2</sub>, H, CH, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La première espèce dominante est l'hydrogène H<sub>2</sub> qui atteint une densité maximale de  $1.93 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La seconde espèce dominante est le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ayant une valeur maximale de  $6.43 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les espèces CH et H atteignent des densités constantes au cours du temps de  $1.29 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $3.36 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  respectivement. Elles sont moins importantes. Par contre la densité du méthane CH<sub>4</sub> diminue au cours du temps car il est dissocié complètement pour produit de l'hydrogène ainsi que la densité des autres espèces.

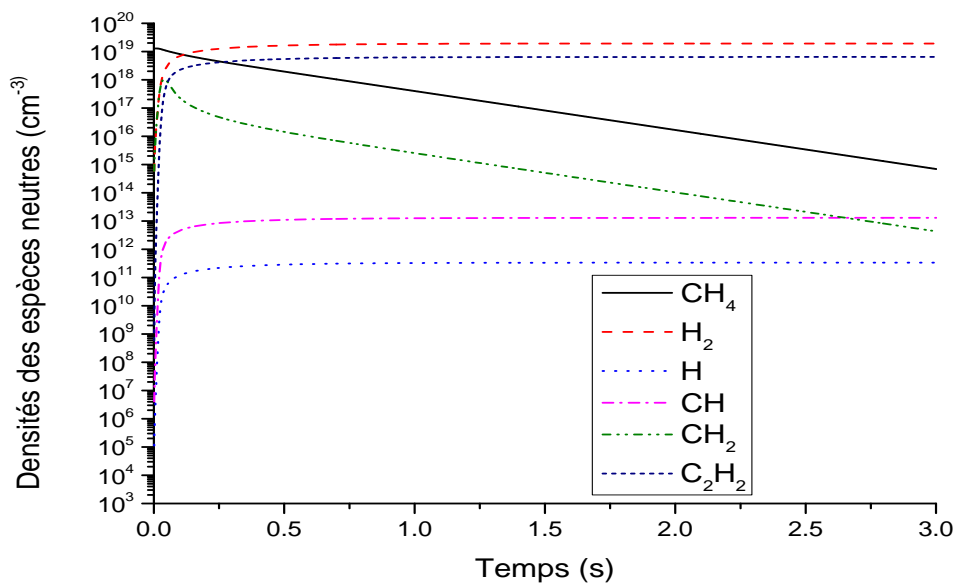


Figure III.3: Evolution temporelle de la densité des particules neutres

### III.4.2.2. Les espèces chargées:

Les figures (III.4.a) et (III.4.b) montrent l'évolution temporelle des densités des particules chargées qui comprennent les électrons,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ . L'espèce dominante dans le volume plasma est l'électron qui atteint une densité maximale de l'ordre de  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ . La seconde espèce chargée dominante est le  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  ayant la même valeur de densité que l'électron. Les densités  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  atteignent respectivement les valeurs de  $8.84 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ ,  $1.52 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$  et  $3.71 \times 10^1 \text{cm}^{-3}$ , au même temps. De plus, la densité de l'ion  $\text{H}^+$  est la moins élevée, cette dernière augmente de façon lente au cours du temps.

# CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

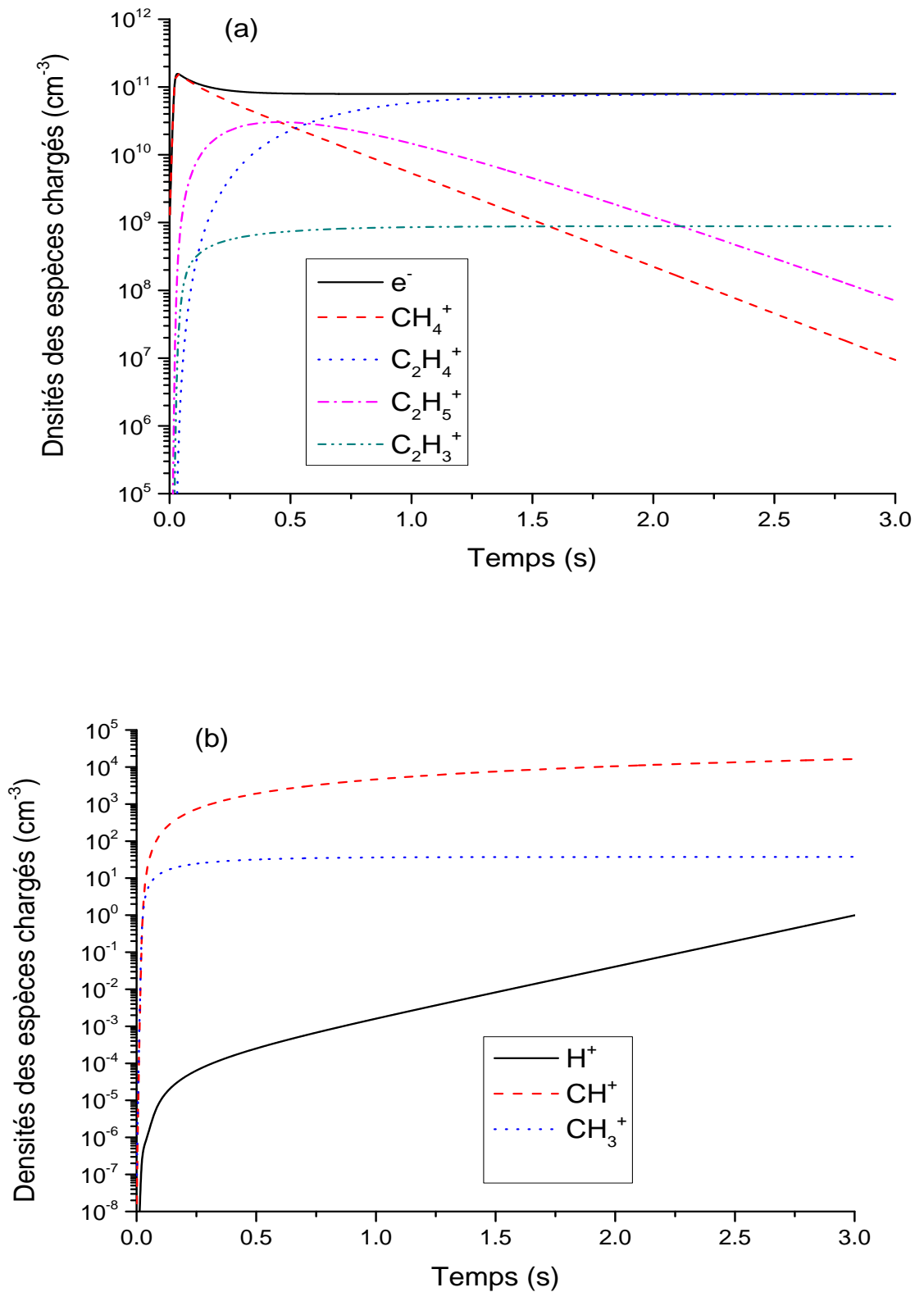


Figure III.4: Evolution temporelle de la densité des particules chargées



### III.4.2.3. Evolution temporelle de la conversion du CH<sub>4</sub> et le rendement du H<sub>2</sub>:

La figure(III.5) montre l'évolution temporelle de la conversion du méthane et le rendement de production de H<sub>2</sub>. Ils augmentent rapidement pour atteindre 100% et 75% respectivement. Ceci est dû à la dissociation complète du méthane par collision molécule-atome, ion-molécule qui ont synthétisé les différentes espèces d'hydrocarbures.

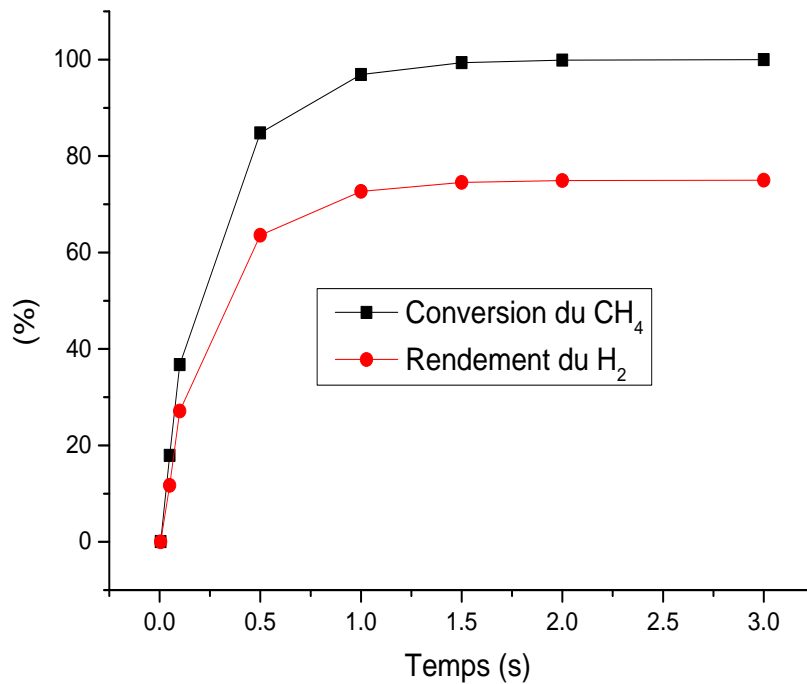


Figure III.5: Evolution temporelle de la conversion du CH<sub>4</sub> et le rendement du H<sub>2</sub>

## **CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid**

---

### **III.5. Résultats et discussion de l'étude paramétrique:**

Dans cette section nous avons fait une étude de l'influence de différents paramètres tels que la température, la pression et le champ électrique réduit sur la densité de production de H<sub>2</sub>, la conversion et le rendement de H<sub>2</sub>.

#### **III.5.1. Effet du champ électrique réduit (E/N):**

Dans cette deuxième partie d'étude, nous avons fait varier le champ électrique réduit (E/N) pour voir son influence sur la densité de production de l'hydrogène, la conversion de CH<sub>4</sub>, et le rendement du H<sub>2</sub> et les autres paramètres sont fixés .

**Tableau III.2: Condition de calcul pour l'effet de E/N**

<b>Les paramètres</b>	<b>Le svaleurs</b>
Gaz Méthane(CH <sub>4</sub> )	100%
Pression du gaz	P=400 torr
Température du gaz	T=300K
Champ électrique réduit	E/N=45,50, 55,60Td

## CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

La figure (III.6.a) montre le rôle et l'importance du champ électrique réduit sur la croissance de la densité. Elles atteignent les valeurs de  $2.69 \times 10^{17}$ ,  $5.68 \times 10^{18}$ ,  $4.1 \times 10^{18}$ ,  $1.93 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour 45, 50, 55, 60 Td respectivement.

La variation de la conversion de méthane et le rendement de  $\text{H}_2$  en fonction de champ électrique réduit sont également représentées graphiquement sur la figure (III.6.b). Ils augmentent de 1.72% à 100% pour la conversion et de 1.04% à 75% pour le rendement. On peut conclure que le champ électrique réduit joue un grand rôle pour la production de l'hydrogène.

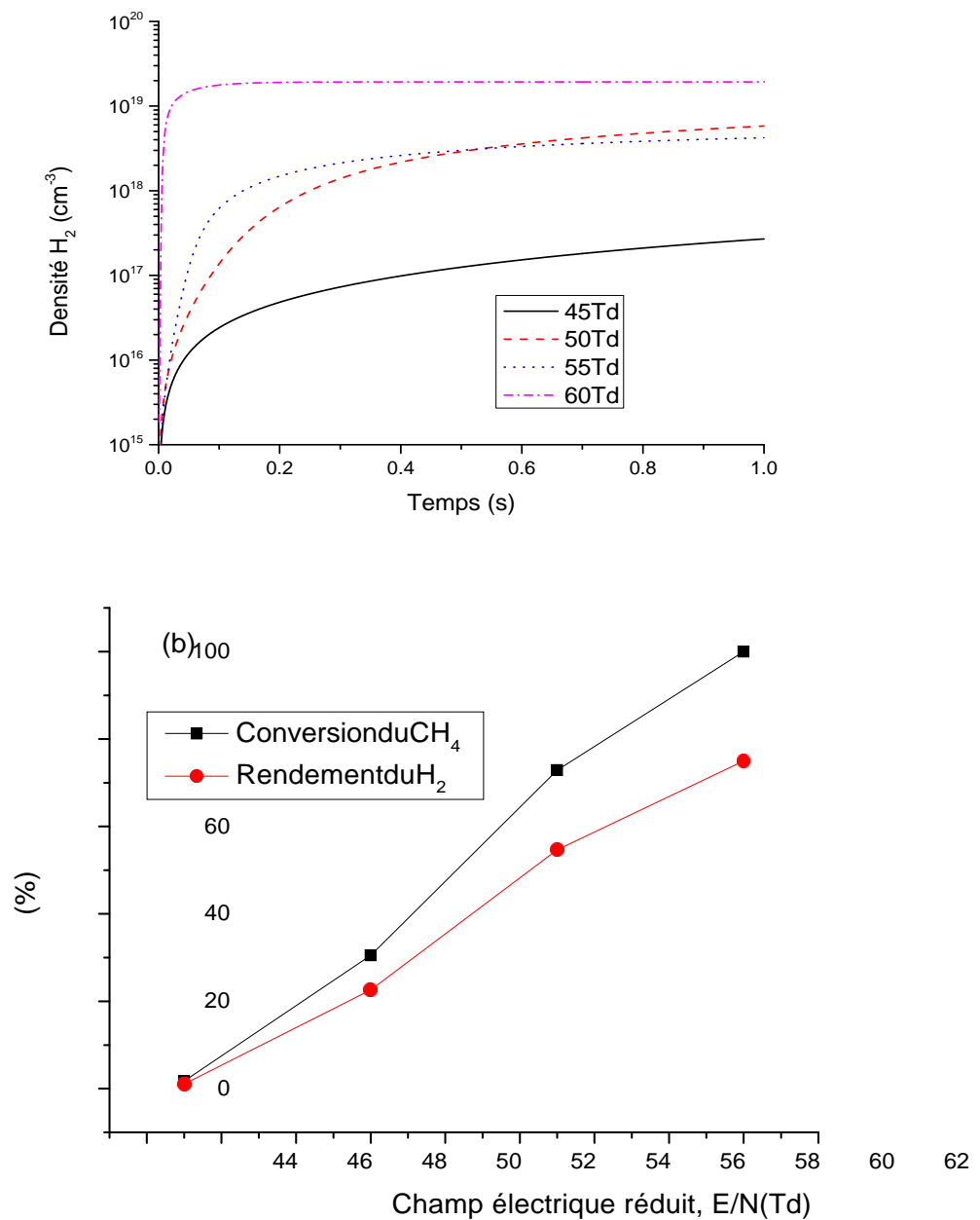


Figure III.6: Effet du champ électrique réduit (a) sur la densité du  $\text{H}_2$ , (b) la

## **CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid**

---

conversion du  $\text{CH}_4$  et le rendement de  $\text{H}_2$

### **III.5.2. Effet de la température:**

Dans cette partie d'étude nous avons fait varier la température pour voir son influence sur la densité de l'hydrogène, la conversion de  $\text{CH}_4$  et le rendement de  $\text{H}_2$  et les autres paramètres sont fixés.

**Tableau III.3: Condition de calcul pour l'effet de  $T_{\text{gas}}$**

Les paramètres	Les valeurs
Gaz Méthane( $\text{CH}_4$ )	100%
Pression du gaz	$P=400$ torr
Température du gaz	$T=50, 300, 500, 1000$ K
Champ électrique réduit	$E/N=55$ Td

Sur la figure (III.7.a), nous avons tracé l'évolution temporelle de la densité de production d'hydrogène pour différentes valeurs de température appliquées et nous trouvons que la densité de production de  $\text{H}_2$  augmente avec la diminution de la température.

La figure (III.7.b) représente la conversion de  $\text{CH}_4$  et le rendement de  $\text{H}_2$  par rapport à la température du gaz dans la gamme entre 50 K et 1000 K. Nous avons remarqué qu'une

## CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

élévation de la température du gaz conduit à la diminution de la conversion du  $\text{CH}_4$  et le rendement de production d'hydrogène, elles passent de 100% à 72% et de 75% à 54% respectivement. Nous avons noté que la température du gaz a un effet considérable sur ces derniers.

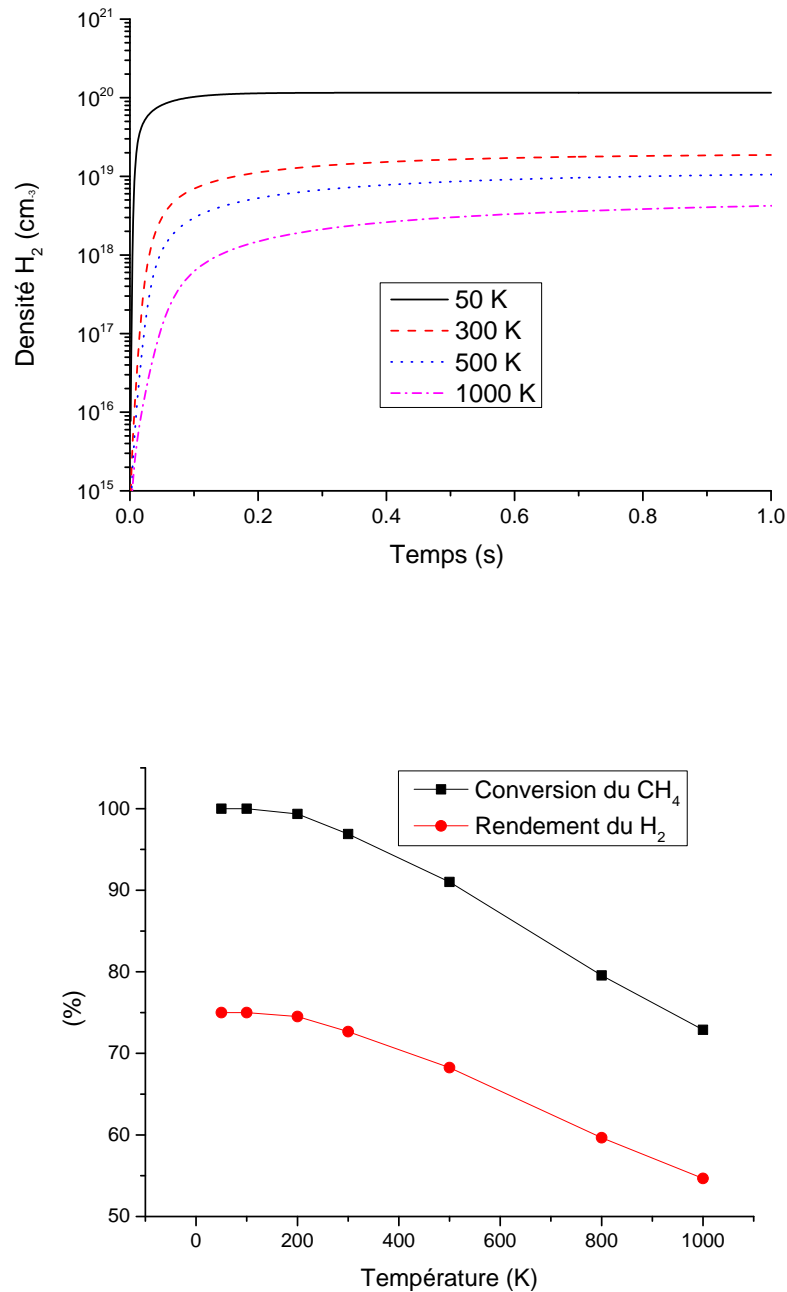


Figure III.7: Effet de la température sur(a) la densité du  $\text{H}_2$ , (b) la conversion du  $\text{CH}_4$  et le rendement de  $\text{H}_2$

## **CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid**

---

### **III.5.3. Effet de la pression (P):**

Dans cette partie d'étude, nous avons fait varier la pression du gaz pour voir son influence sur la densité de production de l'hydrogène, la conversion de CH<sub>4</sub> et le rendement de H<sub>2</sub> et les autres paramètres sont fixés.

**Tableau III.4: Condition de calcul pour l'effet de P**

<b>Les paramètres</b>	<b>Les valeurs</b>
Gaz Méthane(CH <sub>4</sub> )	100%
Pression du gaz	P=200, 400, 600, 800 torr
Température du gaz	T=300K
Champ électrique réduit	E/N=55Td

Comme on peut le voir sur la figure (III.8.a), l'augmentation de la pression exerce un léger effet sur la densité de production d'hydrogène. Elle augmente de  $8.12 \times 10^{18}$  à  $3.85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La figure (III.8.b) nous montre que la pression a un effet significatif sur la conversion du méthane et le rendement du H<sub>2</sub>. En effet, ils varient de 85% et de 63.66% pour atteindre une valeur constante de 100% et 75% respectivement avec l'augmentation de la pression de gaz. Ceci est dû aux réactions prises en compte dans notre travail qui ne concernent que la création de l'hydrogène.

### CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid

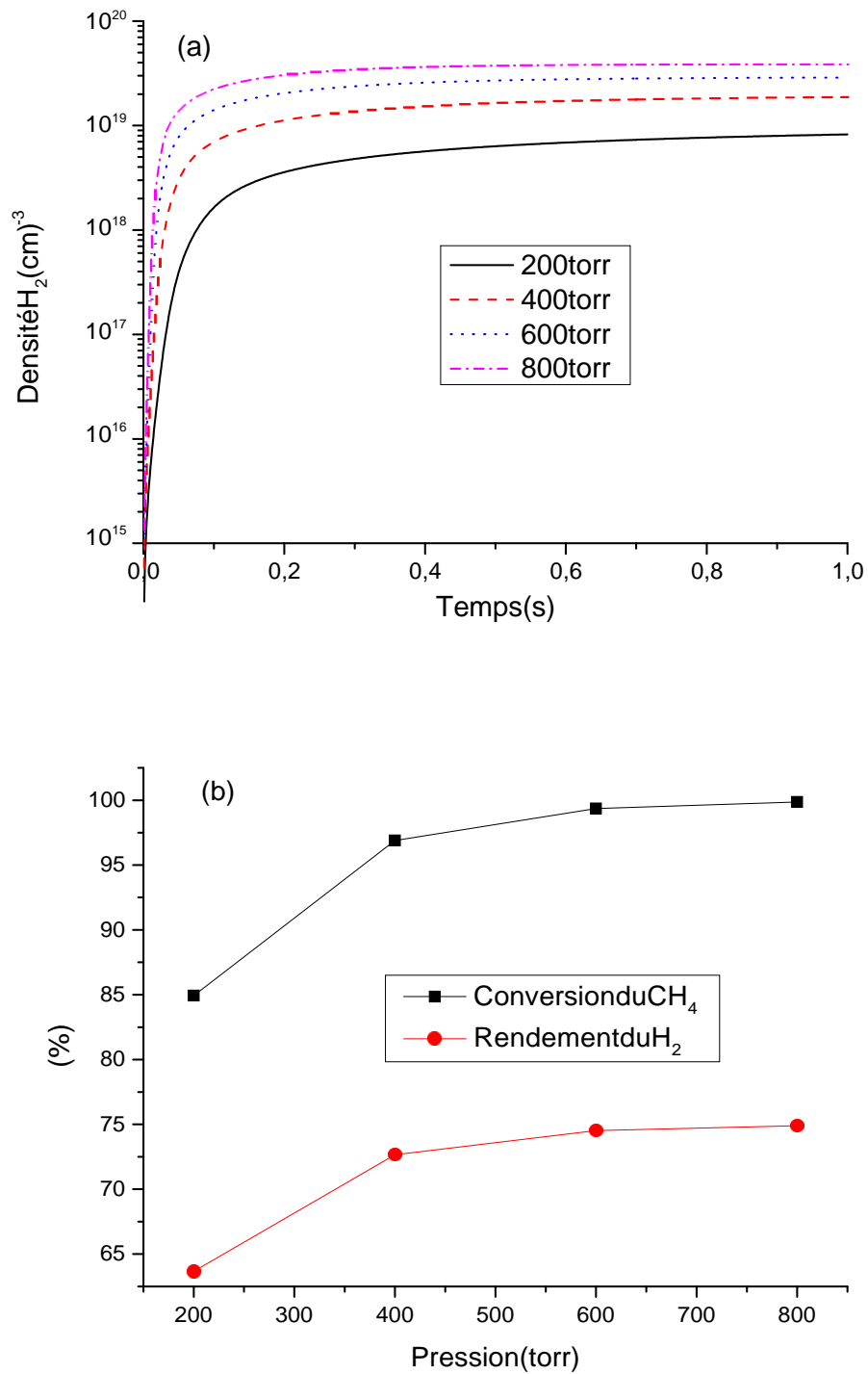


Figure III 8: Effet de la pression, (a) sur la densité du  $H_2$ , (b) la conversion du  $CH_4$  et le rendement de  $H_2$

## **CHAPITRE III: Modélisation numérique et étude paramétrique d'un réacteur à plasma froid**

---

### **III.6. Conclusion:**

Dans ce chapitre ,nous avons donné les caractéristiques cinétiques de volume plasmatique tels que la concentration des électrons, des particules chargées, des particules neutres sans oublier la production d'hydrogène par la détermination de la conversion du CH<sub>4</sub> et le rendement H<sub>2</sub>.

Les résultats de l'étude de l'influence des paramètres étudiés sur l'évolution temporelle de la densité de H<sub>2</sub>, du rendement et de la conversion, montre que le champs électriques réduit et la pression ont des impacts significatifs sur l'augmentation de ces derniers. Ceci est du aux réactions prisent en compte dans notre travail dont la plupart ne concernent que la création de l'hydrogène. Par contre, une augmentation de la température conduit à leur diminution.



# Conclusion Générale

Ce travail a été consacré à l'étude d'un réacteur à plasma froid rempli au méthane pour la production d'hydrogène à l'aide du code ZDPlasKin.

Dans la première partie de notre travail, nous avons choisi une liste de quatorze (14)réactions chimiques pour un ensemble de dix neuf (19) espèces chimiques, pour les quelles nous avons calculé les sections efficaces grâce à une équation trouvée dans la littérature [2]. Nous avons élaboré un programme en MATLAB pour le calcul des sections efficaces de chaque réaction chimique dans la liste. Ces sections efficaces ont été par la suite introduites dans le code ZDPlasKin pour qu'il puisse calculer les taux de réaction et par la suite calculer les densités des espèces produites par le réacteur à plasma.

La deuxième partie de notre travail concerne la modélisation du réacteur à plasma à l'aide du code ZDPlasKin dans le quel est inclus BOLSIG+, le solveur numérique de l'équation de Boltzmann. C'est un code simple conçu pour suivre l'évolution temporelle des densités d'espèces en appliquant un champ électrique réduit.

Les résultats présentés dans cette partie du travail concernant la variation temporelle des différentes paramètres tel que la densité des espèces chargés et neutres, la conversion du méthane et, le rendement de la production de l'hydrogène. On remarque que la conversion et le rendement atteignent la valeur de 100% et 75% respectivement à partir de 1.5 secondes.

L'étude paramétrique nous a permis de déduire que le champ électrique réduit  $E/N$  et la pression appliquée ont un impact significatif sur la conversion du méthane et le rendement de l'hydrogène, car ces derniers augmentent avec l'augmentation des deux premiers. De plus, nos résultats suggèrent que pour maximiser la production de l'hydrogène, il faut augmenter le champ électrique réduit et la pression appliqués. La température possède un effet contraire, en effet car quand elle augmente, la production d'hydrogène diminue.

# Références bibliographiques

## Références du CHAPITRE I:

- [1] B. FOUZI, Contribution à la Modélisation des Plasmas de Dépôt Basse Pression, thèse à l'université de Constantine 1 (2013) .
- [2] N. Khadir, Production d'Hydrogène par Plasma Froid riche en Hydrocarbure, Application aux Piles d'Hydrogène, thèse à l'université d'Oran (juin 2018) .
- [3] D. Benyoucef, Modélisation Particulaire et Multidimensionnelle Des Décharges Hors Equilibre à Basse Pression Excitées Par Champs Electromagnétiques ,,thèse Université de Toulouse III– Paul Sabatier (2011).
- [4] G. ARNAUDBAZIN, Analyse de procédés de traitement plasma des résines photosensibles à 193 nm pour le développement de technologies CMOS sub-65 nm, thèse pour de docteur de l'institut polytechnique, université **Joseph Fourier** ,P39(septembre 2009).
- [5] M. TADJINE , Modélisation dimensionnelle d'une décharge à barrière diélectrique dans l'oxygène pour la production de l'ozone, mémoire de à l'université Mohamed Boudiaf, p14, Oran (2016).
- [6] S. Christian, Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux .mémoire à l'université Laval Québec ( 2007).
- [7] L. Saidia, Traitement de Dioxyde et Monoxyde de Carbone par Plasmas Froids dans le mélange O<sub>2</sub>/CO, thèse à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, P14-15 (2014).
- [8] A. MOUSSALEM, Etude et développement d'un réacteur plasma en phase liquide pour la conversion sélective des alcools en aldéhydes, thèse Pour l'obtention du titre docteur de l'université de Paris, p9, Paris .
- [9] O. BABAHANI , Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD, université de Ouargla (2004) .
- [10] R. Mameri , étude théorique de la formation des gaines électrostatiques dans un plasma froid , mémoire fin d'étude à université Akli Mohand Oulhadj de Bouira (2019) .

- [11] M.B.Nicolas, recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils a pression atmosphérique, thèse école doctorale(2012) .
- [12] H,Bahouh, Contribution à la modélisation d'une décharge continue d'un gaz moléculaire, mémoire à l'université de Constantine, p6(2010) .
- [13] <http://www.ceq.fr/lexique>
- [14] <https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/45609/filename/node51.html>
- [15] Etude de la reconfigurabilité d'une structure à bande interdite électromagnétique (BIE° métallique par plasma de décharge ,112-115.
- [16] F. KORBAA , Etude de l'influence de la température d'hydrogène sur la tension de la pile à combustible(PAC). mémoire à l'Université Mohamed Elbachir L'Ibrahim–BordjBouArreridj(2019).
- [17] A.Bilal ,M.Chaouki ,Simulation numérique de la Combustion Non Prémélanée Méthane Hydrogène dans l'air: Application dans une Chambre de Combustion Cylindrique, mémoire à l'université Echahid Hamma Lakhdar El-Oued,P13(2017).
- [18] H. LOUKIL , Description Electrique d'une Décharge à Barrières Diélectriques pour Lampe à Xénon Pur ,thèse Université d'Oran des Sciences et de la Technologie (USTO-MB),p72,(2014).
- [19] D .Halima , etude d'un système de production d'hydrogène par voie solaire application à l'électrolyse de la vapeur d'eau a haute temperature ,thèse université des sciences et de la technologie houari Boumediene (2005) .
- [20] M. Halouane .Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. Mémoire de magistère à l'université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou(2011).
- [21] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>
- [22] J.BENOIT.DENIS étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe, thèse à l'université Paris-Est(2016).

- [23] M. Viseur, Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie, Mémoire de master à l'université libre de bruxelle (2008).
- [24] A.BENKARAACHE. production de l'hydrogène par un procédé d'électrosynthèse microbienne (ESM), Mémoire université du québec(2017).
- [25] A. KHADRAOUI. Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique TiFe, thèse à l'université Badji Mokhtar Annaba(juin 2018) .
- [26] Z.BOUDEB .Étude de la Combustion du Méthane enrichi à l'Hydrogène à l'aide du code de simulation CHEMKIN-PRO, Mémoire de master à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El-Bouaghi, 2017/2018.
- [27] M. BOUARICHA , Simulation d'un moteur à combustion interne HCCI avec méthane comme carburant , Mémoire à l'université Badji Mokhtar Annaba(2017).
- [28] A.AOUADI, Impact du contenu phénolique extrait de margines issues de deux modes de trituration sur la méthanogène ruminale, thèse à Université de Tébessa(2012).
- [29] [www.globalmethane.org](http://www.globalmethane.org)
- [30] C.Arnaud, Conception de réacteurs de laboratoire et développement d'approches numériques pour l'optimisation du procédé de méthanisation en voies solide et discontinu: plans d'expériences mixtes et bootstrapping, modélisation couplée hydrodynamique et biochimique, thèse à l'université de technologie Compiègne(2021).
- [31] R. Ait-Brahim, A. Amazigh et H.Mahach, Digestion à biogaz, Université Ibn Zohr, Ouarzazate, Maroc, (2013).
- [32] Ch. Couturier, Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse, Etude record n°07-0226/1A-p.253/253 (février 2009).
- [33] T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhl, M. Zakhour, J.F. Silvain, J.L. Bobet, Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 39(2014)3109-3117.

## Références du CHAPITRE II:

- [1] R.K. Janev, J.G. Wang, I. Murakami and T. Kato , Cross Sections and Rate Coefficients for Electron-Impact Ionization of Hydrocarbon Molecules, NIFS-DATA-68 (oct 2001).
- [2] H. LOUKIL , Description Electrique d'une Décharge à Barrières Diélectriques pour Lampe à Xénon Pur , Thèse à l'Université d'Oran (2014) .
- [3] S. KOBBI , Etude des mélanges gazeux pour le calcul des propriétés électriques de plasmas à plusieurs composantes ioniques dans un pulvérisateur cathodique en régime RF , Mémoire à l'université Kasdi Merbah Ouargla (2017).

- [4] H.Bahouh, Contribution à la modélisation d'une décharge continue d'un gaz moléculaire, Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Electronique, Université de Constantine(2010).
- [5] N,Khadir ,Production d'Hydrogène par Plasma Froid riche en Hydrocarbure ,Application aux Piles d'Hydrogène, thèse à l'université USTO-MB(2018).
- [6] F.Bouanaka , Contribution à la Modélisation des Plasmas de Dépôt Basse Pression ,thèse à l'université de Constantine(2013).
- [7] N. LARBI DAHO , Modélisation des Propriétés Electriques et Cinétique d'une Décharge à Barrières Diélectrique pour Lampe à Kr/Cl<sub>2</sub> ,Thèse à l'universite d'oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf(2013).
- [8] L. Saidia , Traitement de Dioxyde et Monoxyde de Carbone par Plasmas Froids dans leMélangeO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, mémoire de Magistère à l'université USTO-MB,(2014).
- [9] S.Pancheshnyi,B.Eismann,G.J.M.Hagelaar,L.C.Pitchford,ComputercodeZDPlasKintlse.fr(UniversityofToulouse,LAPLACE,CNRS-UPS-INP,Toulouse,France,2008).
- [10] F.J.Gordillo.VÁSquez.J.Sánchez.A.LuqueEstepa.M.PassasVar.D.GuiradoRodriguezTra nisent plasma in planetaryAtmosphere.
- [11] <http://www.zdplaskin.laplace.univ-tlse.fr/>

### **References du CHAPITRE III:**

- [1] Chao Xu, Xin Tu , Plasma-assisted methane conversion in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge reactor, Journal of Energy Chemistry 22(2013)420–425.
- [2] R.K. Janev, J.G. Wang, I. Murakami and T. Kato. Cross Sections and Rate Coefficients for Electron-Impact Ionization of Hydrocarbon Molecules (Oct. 2001).