



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique des gaz et plasmas

Par :

**Mr Soheyb fadel**

Sur le thème

---

## **Etude des procédés de traitement des déchets par plasma pour la production de l'Hydrogène.**

---

Soutenu publiquement le 6 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BOUTASTA Amel	Docteur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme SETTOUTI Nadéra	Docteur	Centre Universitaire de Maghnia	Encadrante
Mr LEMERINI Mostefa	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr LIANI Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2020 ~ 2021*

# Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à **ALLAH** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donnée durant toutes ces années d'études.

Je remercie mes parents, mes sœurs et mes frères et particulier mon collègue **WIAM LAID** et toute ma famille, pour leur affection inégalable et leur soutien. Sans leurs encouragements, je n'aurai pu mener à bien ce travail.

Ce travail a été effectué au sein de Laboratoire de Physique des Plasmas, la faculté de science université de **ABOU-BEKR BELKAID TLEMEN**.

Ainsi je dois remercier infiniment mon directeur de thèse le **Mme SETTOUTI Nadéra**, pour les précieux conseils, son soutien et son optimisme à tout crin. Mes remerciements lui sont surtout adressés pour son suivi continué tout le long de la réalisation de cette mémoire de master avec la compétence que chacun de nous lui reconnaît, ainsi que **Mr. LIANI Bachir** professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Tlemcen pour son approbation en tant que co-encadrant sur ce travail.

Je remercie chaleureusement les membres du jury :

**Mme BOUTASTA Amel** maitre de conférences (B) à l'Université de Tlemcen des Sciences et la Technologie de l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant à mon travail et en présidant mon jury de thèse.

**Mr LEMERINI Mostefa** Professeur à l'Université de Tlemcen des Sciences et la Technologie pour avoir accepté de juger le présent travail et de me faire l'honneur de faire partie du jury.

# Table des matières

## Introduction générale

### *Chapitre I : Généralités sur les plasmas, les plasmas froids*

I. Introduction .....	01
I.1. Définition d'un plasma .....	02
I.2. Les éléments d'un plasma .....	02
I.2.1 Les ions .....	02
I.2.2 Les électrons .....	03
I.2.3 Les neutres .....	03
I.2.4 Les photons .....	03
I.3. Grandeurs caractéristiques d'un plasma .....	03
I.3.1 DEGRE D'IONISATION .....	03
I.3.2 Longueur de Debye .....	04
I.3.3 Libre parcours moyen.....	04
I.3.4 Température .....	05
I.3.5 Pression .....	06
I.3.6 Densité.....	07
I.3.7 Neutralité .....	07
I.3.8 Fréquence plasma .....	08
I.3.9 Vitesses des molécules .....	10
I.3.10 Les collisions .....	10
I.3.10-1 Collisions élastiques .....	11
I.3.10-2 Collisions inélastiques .....	11
I.4. Classification des plasmas .....	12
I.4.1 Les plasmas chauds.....	12
I.4.2 les plasmas thermiques : .....	13
I.4.3 Les plasmas froids : .....	13
I.5. Décharge électrique : .....	13
Référence .....	14

### *Chapitre II : Production d'hydrogène par plasmas froids à partir des déchets*

II.1. Introduction.....	16
II.2. La production de l'hydrogène .....	16
II.2.1 Electrolyse de l'eau.....	16
II.2.2. Vaporeformage.....	17
II.2.2.1 Le méthane.....	17

II.2 .2. 2 Vaporeformage du méthane.....	18
II.2.3. L'oxydation partielle (pox).....	19
II.2.4. Gazéification du charbon .....	19
II.2.5. Reformage de la biomasse.....	20
II.3 Stockage d'hydrogène.....	20
II.4.LES APPLICATIONS DE L'HYDROGENE.....	21
II.4.1 Production de gaz de synthèse.....	21
II.4.1.1 Synthèse du méthanol.....	21
II.4.1.2 Synthèse de l'ammoniac.....	21
II.4 .2 La pile à combustible.....	21
II.4.3 Désulfuration des hydrocarbures.....	22
REFERENCE.....	23

## ***Chapitre III : L'application de la production d'hydrogène par plasma froid aux piles d'hydrogène***

III.1 Introduction.....	24
III.2 Les piles à combustible.....	24
III .3 Types de piles à combustible.....	25
III .3.1 La pile alcaline (AFC).....	25
III .3.2 Les piles à carbonate fondu (MCFC).....	26
III .3.3 Les piles à oxydes solides (SOFC).....	26
III .3.4 Les piles à acide phosphorique (PAFC).....	27
III .3.5 Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC).....	27
III .3.6 Les piles à méthanol direct (DMFC).....	27
III .4 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (hydrogène).....	27
III.5 Les grands domaines d'applications de la pile à combustible.....	28
III. 6 Conclusion.....	28
Référence.....	29

## ***Chapitre IV : Résultats et discussion***

IV-1 Introduction .....	30
IV-2 Modèle mathématique .....	30
IV-3 L'équation de Boltzmann .....	30
IV.4 Les sections efficaces .....	31

IV.4.1 Section efficaces différentielles .....	31
IV.4.2 Section efficace totale.....	32
IV-5 Les coefficients de transport.....	37
IV-6. Conclusion.....	38
Reference .....	40
Conclusion général	

# Listes des figures

## Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique des quatre états de la matière.....	02
Figure I.2 : représente la Température électronique $T_e$ , et température du gaz $T_g$ , en fonction de la pression d'un plasma .....	06
Figure 3 : Évolution des températures des électrons $T_e$ et des particules lourdes $T_g$ avec la pression dans un plasma thermique d'arc.....	07
Figure I.4 : Schéma de principe des oscillations plasma .....	09
Figure I.5: représente Le terme de décharge électrique s'applique à tout mécanisme de passage de courant dans un gaz.....	13

## Chapitre II

Figure II.1 : Représentation schématique de la cellule d'électrolyse de l'eau.....	18
Figure II.2 : la structure de méthane.....	19

## Chapitre III

Figure III.1 : la piles à combustible.....	25
--	----

## Chapitre IV

Figure IV.1 : Les section efficaces pour le $CH_4$ en fonction de l'énergie des électrons pour trois niveaux d'excitation.....	33
Figure IV.2 : Les sections efficaces pour le $CH_4$ en fonction de l'énergie des électrons relatives à une collision élastique.....	34
Figure IV.3 : Les sections efficaces pour le $CH_4$ en fonction de l'énergie des électrons relatives à une collision élastique.....	35
Figure IV.4 : Les sections efficaces pour le $CH_4$ en fonction de l'énergie des électrons relatives aux deux niveaux d'ionisation.....	36
Figure IV.5 : Les sections efficaces pour le $CH_4$ en fonction de l'énergie des électrons relatives à une Collision élastique et à deux niveaux d'ionisation.....	37
Figure IV.6 : Les coefficients de transport pour le méthane $CH_4$ , la mobilité en fonction d'en Fonction du champ électrique réduit $E/N$ .....	38
Figure IV.7 : Les coefficients de transport pour le méthane $CH_4$ , le coefficient de Townsend réduit en fonction du champ électrique réduit $E/N$ .....	39

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Selon diverses recherches, les physiciens arrivent à la conclusion que l'hydrogène offre d'excellents moyens de produire de l'énergie sans les effets secondaires de la production de carbone.

L'hydrogène peut être extrait du méthane par vaporeformage [5] à l'aide de plasma froid, il peut être produit par gazéification de biomasse [9] ; et aussi de l'eau en utilisant la méthode d'électrolyse [4]. Cette thèse est structurée en 4 chapitres brièvement décrits ci-dessous.

**Chapitre 1** : Dans lequel nous parlons des composants du plasma (électrons, ions, éléments neutres) qui ont la particularité de neutralité entre eux. On parle aussi des grandeurs caractéristiques du plasma (degré d'ionisation, longueur de Debye, libre parcours moyen, température, densité et pression) qui nous permet de classer le plasma en (plasma thermique, plasma chaud et froid).

**Chapitre 2** : Présente les techniques les plus utilisées dans le but de produire d'hydrogène par plasma froids à partir de méthane par la vaporeformage, à partir de la biomasse par reformage et à partir de l'eau en utilisant l'électrolyse, on parle aussi de l'oxydation partielle du  $\text{CH}_4$  et la gazéification du charbon.

**Chapitre 3** : Concerne la pile à hydrogène, ce chapitre explique le principe de fonctionnement d'une pile à combustible, il décrit également les dispositifs qui construisent la pile combustible et explique la fonction de chacun d'eux. Il mentionne aussi les applications pratiques de cette pile.

**Chapitre 4** : Dans ce chapitre on présente les sections efficaces avec les coefficients de transport du gaz  $\text{CH}_4$ , qu'on a obtenu par la résolution numérique de l'équation de Boltzmann en utilisant le code BOLSIG+, qui est un logiciel



permettant la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons dans un gaz faiblement ionisé et pour un champ uniforme.

### reference

[4] K. Aasberg-petersen, C. S. Nielson, S. L. Jorgensen, "Membrane reforming for hydrogen", Catal. Today, 46 193-201 (1998).

[5] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli «Evaluation of membrane reactor with hydrogen-selective membrane in methane steam reforming» Chem. Eng. Sci. 65 1159-1166 (2010).

[9] T. Alleau, "Le stockage de l'énergie ; la solution de l'hydrogène et les piles à combustibles", Ecole d'été de Physique- Caen- août (2001).

# **Chapitre 01**

## **Généralités sur les plasma, les plasmas froids**

## **I. Introduction :**

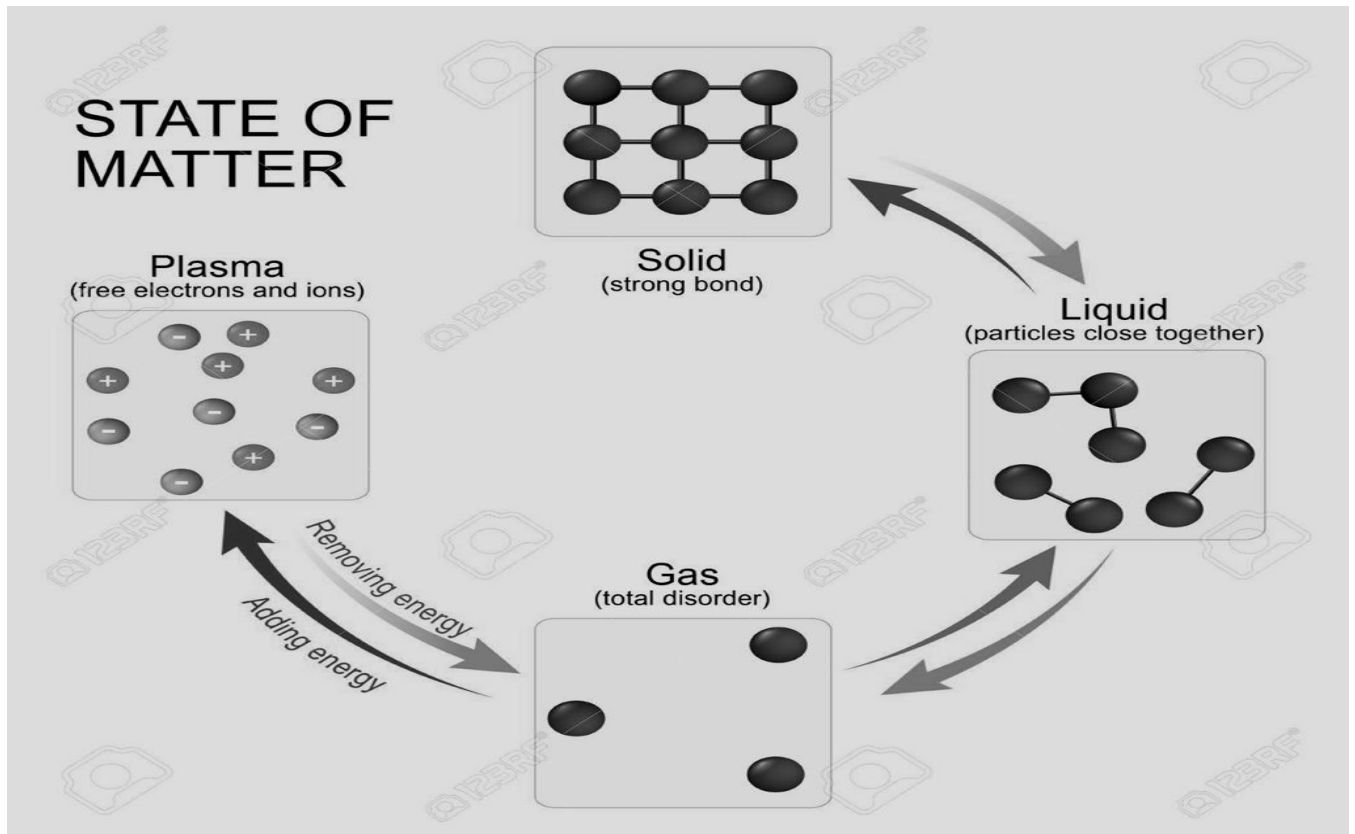
Le terme plasma a été introduit en 1928 par Langmuir et Tonks pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer le plasma le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide et gaz.

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

### **I.1. Définition d'un plasma :**

Le plasma est un gaz complètement ionisé, il est composé d'électrons, d'ions, d'espèces atomiques ou moléculaires neutres et de photons. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière après l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux ; et constitue environ 99 % de la masse visible de l'univers.[1]

La **figure I.1** montre les différents états de la matière



**Figure I.1** : Représentation schématique des quatre états de la matière

## **I.2. Les éléments d'un plasma :**

Le plasma contient de nombreux véhicules classés par la charge et la masse. On distingue alors :

### **I.2.1 Les ions :**

Les ions sont très divers. Ils sont sous forme d'ions négatifs ou positifs, surtout lorsque la décharge d'une électrode devient très forte. En raison de sa grande masse et de sa faible mobilité, son comportement est très différent des électrons. Et cela dépend de la fréquence du champ de maintenance électrique, de la décharge et de la densité. [2]



### **I .2.2 Les électrons :**

Ils sont responsables des importantes réactions créées dans le plasma et sont les moteurs des chocs électriques et sont considérés comme les molécules les plus rapides en raison de leur faible masse.[2]

### **I.2 .3 Les neutres :**

Ils sont fréquemment trouvés dans le plasma et sont responsables de l'éducation de dépôts solides, ils sont soit dans un état excité ou stable, et la désexcitation de leur état produit des photons. .[2]

### **I.2 .4 les photons :**

Ils sont définis comme une molécule élémentaire, de charge et de masse nulle, Les plasmas sont des sources abondantes de photons émis par la désexcitation des états électroniques, Ces photons sont caractérisés par des longueurs d'ondes dépendant des espèces émissives. [2]

## **I.3 Grandeurs caractéristiques d'un plasma :**

Les plasmas diffèrent selon leurs différentes propriétés et peuvent donc être classés selon les caractéristique suivantes :

### **I.3.1 DEGRE D'IONISATION :**

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par :

$$\alpha = \frac{n_0}{n_0+n} \quad (\text{I.1})$$

Où  $n_0$  : est la densité des électrons (ion positifs).

$n$  : la densité des espèces neutres.

nous distinguons deux cas : si  $\alpha > 10^{-4}$  le plasma est fortement ionisé .

et si  $\alpha < 10^{-4}$  le plasma est faiblement ionisé.

Le mouvement des particules chargées peut être alors dominé par des collisions avec d'autres particules chargées si le plasma est " fortement ionisé " ou par collision avec des neutres s'il est " faiblement ionisé ". [3]

### **I.3.2 Longueur de Debye :**

En raison des différentes forces électrostatiques, le milieu plasmatique maintient sa neutralité électronique à une échelle spatiale déterminée par la longueur Debye. C'est l'intervalle d'écrantage du potentiel d'un ion positif par le nuage des électrons qui l'entourent. Cette longueur définit le seuil au-dessus duquel l'individualité des particules disparaît, et l'ensemble des particules est perçu comme un nuage électronique. La longueur de Debye ne dépend que de la température électronique et de la densité électronique  $n_e$ . Ce paramètre défini par la relation [4] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 K_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

$K_B$  : Constante de Boltzmann.

$T_e$  : température électronique.

$e^2$  : la charge électronique.

$n_e$  : la densité d'électron .

### **I. 3. 3 Libre parcours moyen :**

Lorsqu'une particule (électron, ions et neutre) traverse une distance entre deux collisions, cette distance s'appelle ( $\lambda$ ) le libre parcours moyenne, due à la nature

statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il peut couramment être décrit par l'équation suivante [5] :

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1+r_2)^2 \times N} \quad (\text{I.3})$$

$r_1, r_2$  sont les rayons des particules en collisions.

$N$  est la densité du nombre de la particule.

C'est pourquoi les plasmas se font généralement à basse pression. Cela permet aux particules d'avoir plus de temps pour être accéléré par le champ électrique entre les collisions et ainsi fournir un plus grand transfert d'énergie lors de la collision.

Ceci facilite l'ionisation et l'obtention d'un état plasma stable.

### **I.3 .4 Température :**

Un plasma froid est un milieu de type gazeux hors équilibre thermodynamique. Les énergies des électrons, ions et molécules excitées étant différentes, il n'existe pas de température thermodynamique pour le plasma comme on peut la définir pour un gaz neutre. La valeur des énergies des espèces présentes dans le plasma suit cependant une loi de distribution statistique qui peut être de type Maxwell-Boltzmann et l'on peut ainsi définir la température statistique des différents éléments en utilisant l'équation :

$$E_c = \frac{1}{2} mV^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{I.4})$$

$E_c$  est l'énergie cinétique .

$m$  : la masse de la particule.

$V$  : la vitesse quadratique moyenne.

$T$  : la température en Kelvin.

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

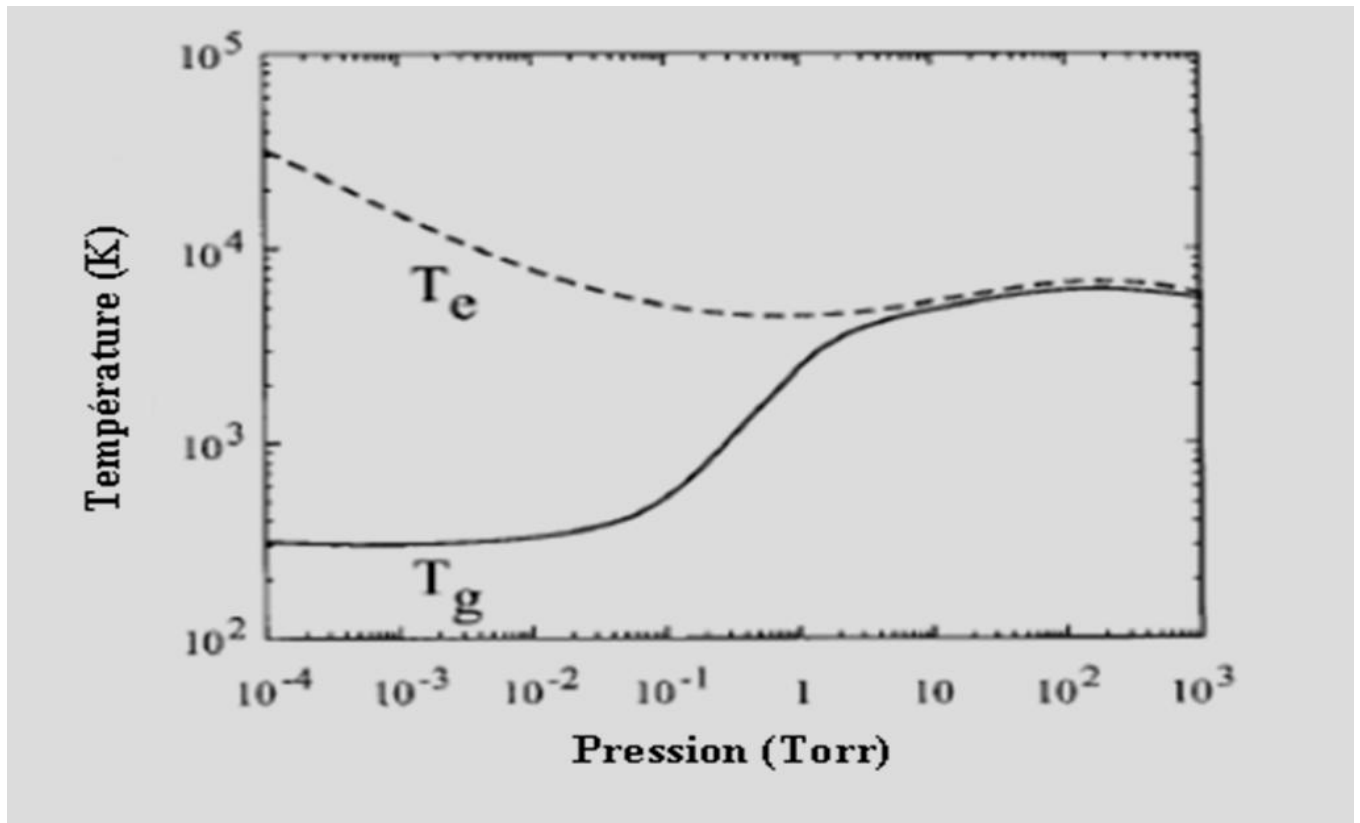
On définit ainsi trois températures :

$T_e$  : pour les électrons.

$T_i$  : pour les ions.



$T_n$  : pour les espèces neutres.



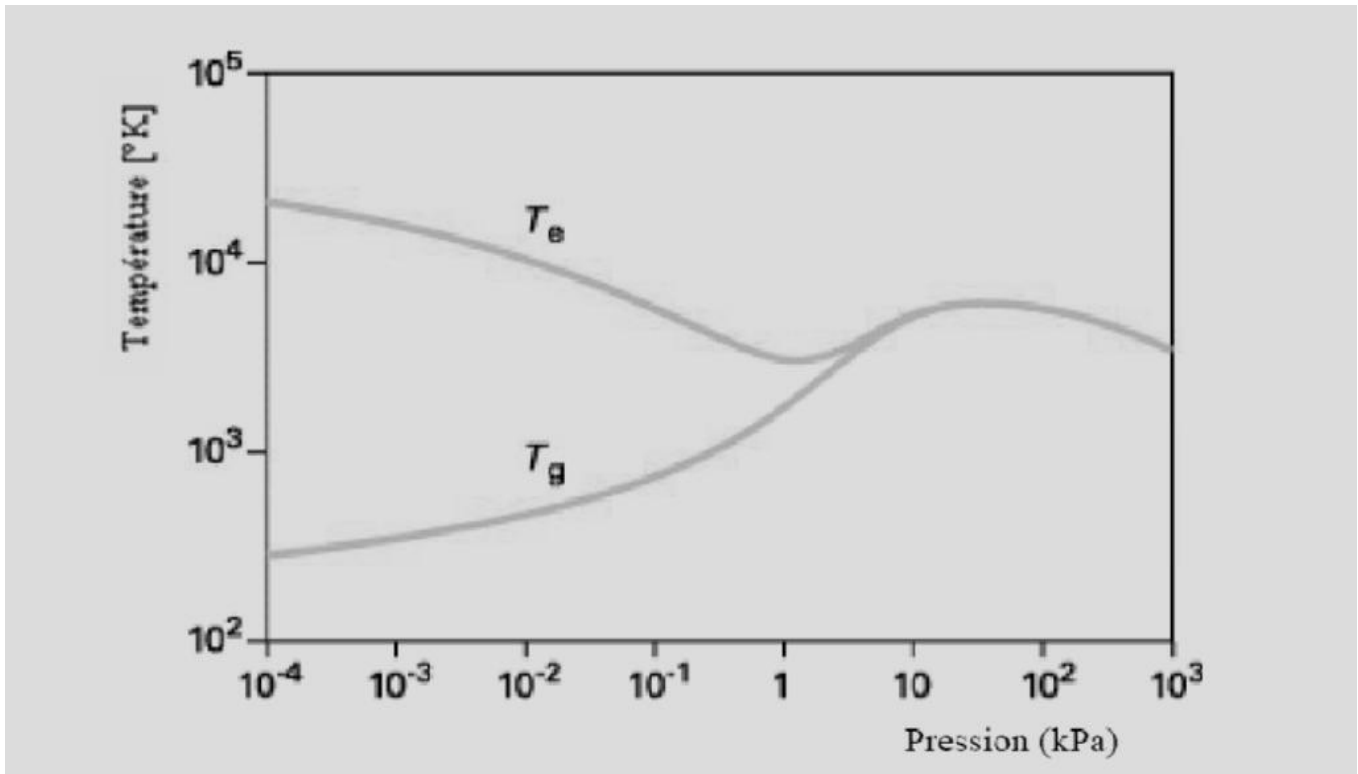
**Figure I.2** : représente la Température électronique  $T_e$ , et température du gaz  $T_g$ , en fonction de la pression d'un plasma

### **I.3.5 Pression** :

Le plasma gazeux fonctionne à haute ou basse pression et est produit par des sources électriques sous une forme ou une autre. Les champs électriques donnent leur énergie complètement aux électrons, qui vont s'échauffer puis transférer leur énergie par collision aux ions et autres particules lourdes. À basse pression, la densité du plasma est faible et donc la collision est faible. Ceci dépend toutefois du taux de transfert d'énergie par collision et du "temps de confinement" des particules. Si les électrons et les ions sont bien confinés, on peut avoir que

$T_e = T_i$  Sans un tel confinement, on a normalement  $T_{ie} \ll T$  à basse pression, tandis que  $T_{ie} = T$  à haute pression.

La description des plasmas s'inspire de la physique des gaz, et utilise des grandeurs macroscopiques. La figure suivante représente l'effet de la pression sur un type de plasma.



**Figure 3 :** Évolution des températures des électrons  $T_e$  et des particules lourdes  $T_g$  avec la pression dans un plasma thermique d'arc

On remarque, à basses pressions le plasma est caractérisé par deux températures cinétiques, celle des électrons  $T_e$  et celle du gaz  $T_g$  (particules lourdes), c'est le cas des plasmas froids. Cette insuffisance d'équilibre permet d'obtenir un plasma dans lequel la température du gaz peut être voisine de l'ambiante alors que les électrons sont suffisamment énergétiques pour entraîner la rupture des liaisons moléculaires.

Le plasma à haute pression présente une température de l'espèce lourde voisine de la température des électrons ( $T_e = T_g$ ). D'une manière générale [6].

### **I.3.6 Densité :**

La densité  $n$  est le nombre de particules par unité de volume, et ce pour chaque espèce. La neutralité du plasma implique  $n_e = n_p$ , en supposant que la densité d'ions négatifs est quasiment nulle.

On note une très grande variation de la densité et de la température entre les diverses sources plasma.

Les plasmas émettent de la lumière, et ce rayonnement est sous forme de raies et d'un continuum. Les raies sont caractéristiques des atomes, molécules et ions dans les plasmas, et par spectroscopie on peut identifier les espèces constituant le plasma.

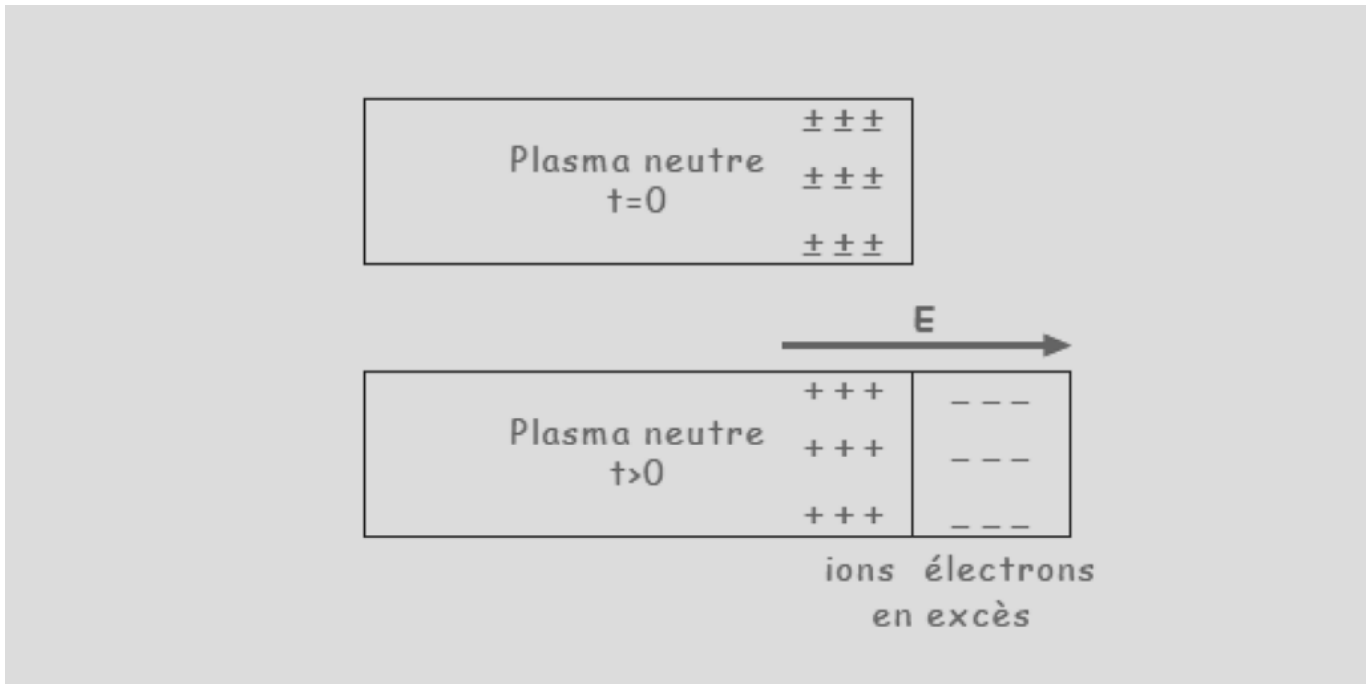
### **I.3.7 Neutralité :**

La première des caractéristiques d'un plasma est d'être quasiment neutre. Cette quasi neutralité est réalisée lorsque la densité des particules chargées est suffisante. Dans ce cas, les molécules se répartissent de façon à neutraliser localement le milieu. Si une particule s'éloigne de sa position, les particules exercent sur elle une force de rappel. Ceci donne naissance à la notion d'oscillation plasma [7].

### **I.3.8 Fréquence plasma :**

Si, dans un plasma initialement neutre, on produit une perturbation locale sous la forme d'un excès de charge électrique positive ou négative, celui-ci va tendre à revenir vers l'état d'équilibre de neutralité. Le comportement des ions et des électrons dans un plasma dépend de la fréquence excitatrice appliquée par le générateur. On définit une fréquence d'oscillation plasma électronique ou ionique comme la fréquence à laquelle oscille un électron autour de sa position d'équilibre lorsqu'il est soumis à une perturbation,

Considérons une densité de charge électronique recouvrant une densité de charge ionique, et supposons que la masse des ions est infinie (ions immobiles), si par une brève perturbation externe nous déplaçons le nuage électronique (figure 4) par rapport au nuage ionique, une charge d'espace négative apparaît.



**Figure I .4** : Schéma de principe des oscillations plasma [8].

Elle crée un champ électrostatique interne s'opposant à la perturbation et pour but de rétablir la quasi-neutralité. Les électrons vont osciller autour de leur position d'équilibre à une fréquence caractéristique appelée la fréquence plasma électronique [9].

$$f_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 8980 \sqrt{n_e} \quad (I.5)$$

Avec  $\omega_{pe}$  (rad/s) la pulsation plasma électronique. Si maintenant nous considérons la masse finie des ions, ils vont aussi osciller à une fréquence caractéristique appelée la fréquence plasma ionique :

$$f_{pi} = \frac{\omega_{pi}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{e^2 n_i}{\epsilon_0 m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 33 \sqrt{n_i} \quad (\text{I.6})$$

Avec  $\omega_{pi}$  (rad/s) la pulsation plasma ionique,  $n_i$  (cm<sup>-3</sup>) la densité ionique et  $m_i$  la masse ionique.

La fréquence plasma est alors la somme des fréquences plasmas électronique et ionique :

$$f_p = \frac{1}{2\pi} (\omega_{pe} + \omega_{pi}) \quad (\text{I.7})$$

### **I.3 .9 Vitesses des molécules :**

La vitesse moyenne de la molécule est obtenue à l'échelle microscopique en calculant la tenue moyenne libre du temps moyen entre les deux chocs et s'exprime par la relation suivante :

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi \times m}} \quad (\text{I.8})$$

$T$  représente la température en Kelvin (K).

$K_B$  est la constante de Boltzmann.

$m$  représente la masse de la molécule.

À la dimension macroscopique, on observe un très grand nombre de molécules d'un gaz. On trouve toujours une molécule dont le vecteur vitesse est opposé à celui d'une autre molécule du groupe. En conséquence, on peut dire que le vecteur vitesse de l'ensemble du groupe est le vecteur nul et la vitesse moyenne de l'ensemble est nulle.

### **I.3.10 Les collisions :**

Lorsque deux particules initialement séparées par une distance  $d$  s'approchent l'une de l'autre, elles commencent à interagir et si, après cette interaction, on dit qu'une collision a eu lieu [10]. C'est de ces collisions que se déroule la formation des espèces réactives de plasma.

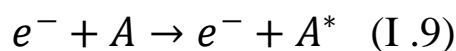
Il existe en réalité plusieurs types de collision [11, 12].

#### **I.3.10-1 Collisions élastiques :**

Lors de ces collisions, l'énergie cinétique et la quantité de mouvement sont conservées. Les particules lourdes convertissent très facilement leur énergie par collision élastique alors que, lors de la collision d'un électron et d'une particule lourde, la fraction d'énergie est très faible. Un électron devra donc subir des milliers de collisions élastiques pour perdre son énergie.

#### **I.3.10-2 Collisions inélastiques :**

Ce sont des collisions où une partie de l'énergie cinétique  $E_{cin}$  est transformée en énergie interne (c'est-à-dire  $\Delta E_{cin} < 0$ ). Il convient cependant que  $\Delta E_{cin}$  doit être au moins égal à l'énergie interne de l'atome ou de la molécule. Les électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique et engendrent des processus d'excitation, de dissociation, d'ionisation et d'attachement. Les collisions inélastiques sont donc la source d'un nombre important de réaction physico-chimique qui vont alors modifier les propriétés macroscopiques de gaz



$A^{*}$  : L'atome excité.

Sur le tableau suivant, nous avons regroupé un ensemble de réactions induites par impact électronique dans une collision inélastique :

Processus	Réaction
Ionisation par impact électronique	$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^*$
Ionisation dissociative	$e^- + AB \rightarrow 2e^- + A + B^+$
Excitation par impact électronique	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
Recombinaison radiative	$e^- + A^* \rightarrow A^* + h\nu$
Recombinaison à trois corps	$e^- + A^* + B \rightarrow B + A^*$
Attachement à trois corps	$e^- + A + B \rightarrow A + B^-$
Détachement par impact électronique	$e^- + A^- \rightarrow 2e^- + A$
Dissociation par impact électronique	$e^- + AB \rightarrow e^- + A + B$

**Tableau I-1** : Ensemble de réactions induites par impact électronique.

#### **I.4. Classification des plasmas :**

Les plasmas ont des caractéristiques qui présentent des phénomènes complexes et l'importance de la classification plasma. Sur la base des températures des électrons, des ions et des neutres, A partir des paramètres ci-dessus, il classifie les différents plasmas :

##### **I.4.1 Les plasmas chauds :**

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...) [12].

##### **I.4 .2 les plasmas thermiques :**

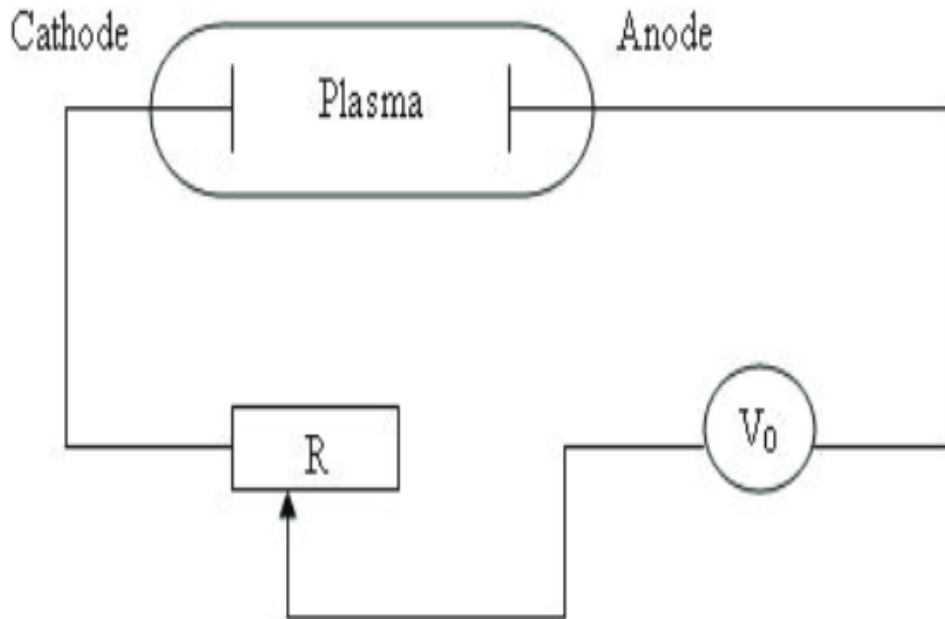
Le gaz est totalement ionisé ce qui engendre un équilibre thermique, dont la pression est comprise entre une et plusieurs atmosphères, la température des électrons, des ions et des neutres étant comprises entre 5.000 K et 50.000 °K [13]. Les spécificités de ce

type de milieu sont utilisées dans de nombreuses applications : synthèse réactive, éclairage, soudure, découpe.

### **I.4.3 Les plasmas froids :**

Les plasmas hors équilibre ont des températures des ions et des neutres sont voisins de la température ambiante, est très inférieur à celle des électrons [14,15]. 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 des molécules. Les plasmas non thermiques ou plasmas froids peuvent être produits par différentes décharges électriques (décharges couronnes, décharges à barrière diélectrique).



**I.5. Décharge électrique :**

**Figure I .5:** Schéma du circuit électrique d'une décharge électrique.

Le terme de décharge électrique s'applique à tout mécanisme de passage de courant dans un gaz. On distingue plusieurs types de décharges électriques autonomes générées par une tension continue à faible pression et courant faible ; cette méthode reste la plus classique pour réaliser une décharge. On observe dans les tubes à gaz une colonne neutre uniforme lumineuse diffuse constituée d'un plasma froid occupant le volume total du tube sauf au voisinage des électrodes, on parle alors de décharge lumineuse ; et pour une pression plus importante proche de la pression atmosphérique et une intensité importante de l'ordre de l'ampère, on obtient une décharge d'arc ou (arc électrique) à partir d'une tension modérée d'une dizaine de volts. Les décharges dans les gaz sont dues à l'apparition d'électrons et d'ions libres

**Les références**

- [1] T. Lehner. « L'état de plasma : le feu de l'univers ». Vuibert, Paris, France. (2004).
- [2] L. Delcroix and A. Bers, « Physique des plasmas », Inter Editions et CNRS Editions, (1994).
- [3] Nabil IKHLEF, Modélisation numérique d'une installation convertisseur – plasma d'induction en vue d'une commande optimale. Thèse de doctorat de l'université de Batna, Algérie, 2010.
- [4] A. B. Petrin, «Electron cyclotron resonance used in low pressure microwave plasma reactors with permanent magnets», Russian Microelectronics, Vol. 34, No 4, (2005).
- [5] J. P Boeuf « A two dimensional model of dc glow discharges», J. Appl. Phys. 63(5), 1342-1349, March (1988).
- [6] A. Gumberidze, M. Trassinelli, N. Adrouche et al, « Electronic temperatures, densities and plasma X-ray emission of a 14.5 GHz Electron-Cyclotron Resonance Ion Source », arXiv:10003.0159v1 [physics.plasma-ph], (2010). ica de Lisboa, (2003).
- [7] J. P. Boeuf and L. C. Pitchford, «Pseudospark discharges via computer simulation», IEEE Trans. on Plasma Science 19 (2), 286, (1991).
- [8] A. B. Petrin, «Electron cyclotron resonance used in low pressure microwave plasma reactors with permanent magnets», Russian Microelectronics, Vol. 34, No 4, (2005).
- [9] J.P. Boeuf, Th. Callegari, C. Punset, and R. Ganter «Modeling as a Tool for Plasma Display Cell Optimization», Université de P. Sabatier, Workshop Digest of the 18<sup>th</sup> International Display Research Conference, Asia Display'98, pp. 209-220 (1998).
- [10] Phelps and coworkers at JILA; Collision data; jila [www.colorado.edu/research/colldata.html](http://www.colorado.edu/research/colldata.html).
- [11] Tiberiu M. Minea, « Simulation particulière d'une décharge magnétron radiofréquence, comparaison à l'expérience », these, Unviversité de Paris-Sud, (1998)
- [12] A. Lieberman, and A. Lichtenberg, « Principles of plasma Discharge and MaterialsProcessing», New York: John Wiley & Sons. 600, (1994).

[13] J.L. Delcroix, A. Bers, « Physique des plasmas », volume I et II, publié dans Inter Editions/CNRS Editions, (1994).

[14] D. Benyoucef, «Modélisation Particulaire et Multidimensionnelle Des Décharges Hors Equilibre A Basse Pression Excitées Par Champs Electromagnétiques », thèse. Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2011).

[15] L. Saidia, «Traitement de Dioxyde et Monoxyde de Carbone par Plasmas Froids dans le Mélange O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>», Mémoire de magister de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, (2014).

# **Chapitre 02**

## **Production d'hydrogène par plasma froid**

## **II.1. Introduction :**

L'hydrogène a été découvert au XVIII<sup>e</sup> siècle, en 1763, par un scientifique britannique du nom de Henry Cavendish à la suite d'une réaction associant le zinc et l'acide chlorhydrique. L'atome d'hydrogène (H) est le premier atome du tableau périodique des éléments. C'est l'élément chimique le plus simple dont l'isotope le plus stable (protium) est constitué seulement d'un proton et d'un électron. L'hydrogène se retrouve essentiellement sur notre planète dans l'eau et dans les hydrocarbures qui sont les sources de l'hydrogène industrielles. Il compose 75% de la masse de toute la matière dans les étoiles et les galaxies. La production de ce gaz nécessite soit la chaleur soit de l'électricité. L'hydrogène est l'élément le plus simple dans l'univers et le plus léger de tous les éléments et de tous les gaz ; il est 14 fois plus léger que l'air.

## **II.2. La production de l'hydrogène :**

La production mondiale d'hydrogène est d'environ 55 millions de tonnes par année, il est généralement produit à partir de différents combustibles fossiles, tels que le gaz naturel (49 %), le pétrole (29 %), le charbon (18 %), et seulement 4 % de la production d'hydrogène est issue de la décomposition de l'eau par électrolyse.[1] Le choix des méthodes de production dépend de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Il existe un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante, telle que l'électrolyse de l'eau et les méthodes biologiques et thermochimiques [2]. Il existe plusieurs technologies de production d'hydrogène qui font appel aux ressources fossiles ou renouvelables.

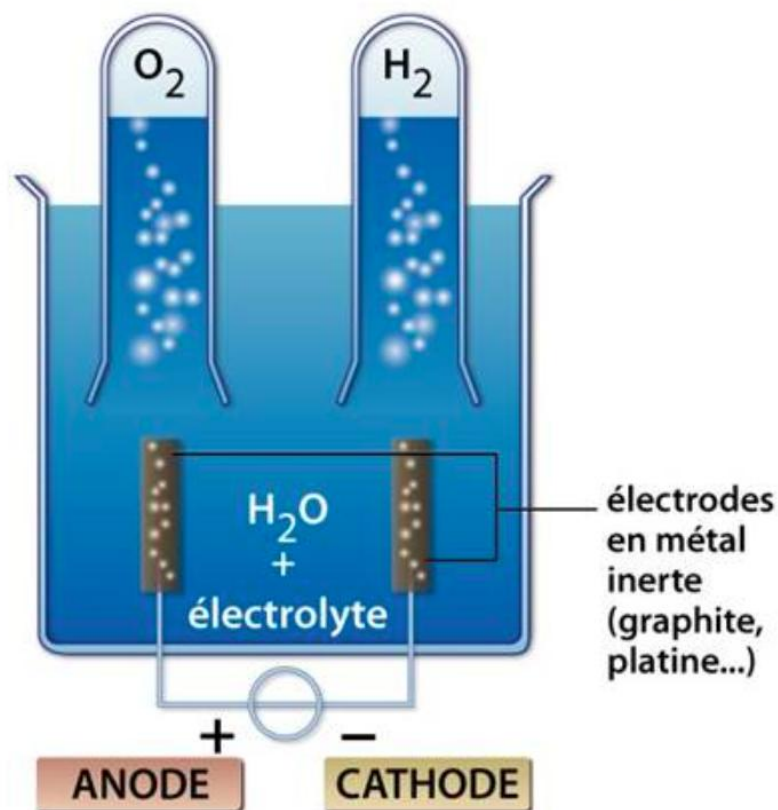
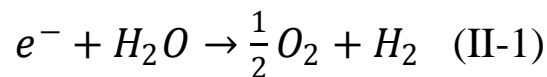
### **II.2.1 Electrolyse de l'eau :**

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants de la planète. Mais, contrairement aux hydrocarbures, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. En effet, cet élément se trouve dans la nature presque systématiquement combinée avec d'autres atomes : l'oxygène dans le cas de l'eau ou le carbone dans le cas du gaz naturel. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, biomasse etc.) et une source d'énergie [3]. La source d'hydrogène et la source d'énergie peuvent se confondre, comme dans le cas d'une production à partir de gaz naturel, ou être

complètement distinctes, comme dans celui de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (la source d'énergie est l'électricité et la source d'hydrogène est l'eau).[4]

L'électrolyse de l'eau est un processus électrochimique de décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène sous l'effet d'un courant électrique continu qui induit et entretient des réactions d'oxydoréduction. L'électrolyseur est constitué de deux électrodes recouvertes de métal séparées par un conducteur ionique (électrolyte), et d'une source de courant continu.

La réaction globale d'électrolyse est :

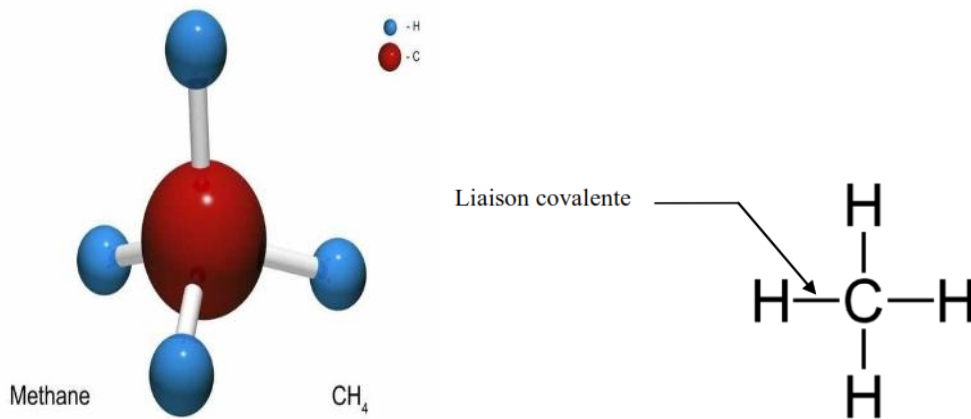


**Figure (II-1) :** Représentation schématique de la cellule d'électrolyse de l'eau.[11]

## **II.2. 2. Vaporeformage :**

### **II.2.2.1 Le méthane :**

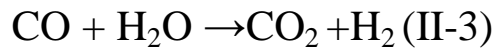
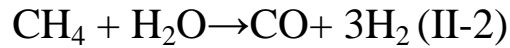
Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) c'est le composant principal du gaz naturel. C'est un hydrocarbure saturé le plus simple des alcanes et possède un atome de carbone et quatre atomes d'hydrogène, le carbone est ainsi au centre d'un tétraèdre régulier. Les longueurs de liaisons C-H sont égales à 1.083 Å et les angles formés entre l'atome C et les différents H sont égaux à 109.47°. Le méthane c'est le principal constituant du biogaz issu de la fermentation de matière organique animale ou végétale en l'absence d'oxygène [5]. Il a été découvert par Volta en 1778. Il est fabriqué par des bactéries méthanogènes qui vivent dans des milieux anaérobiques c'est-à-dire sans oxygène.



**Figure II-2 :** la structure de méthane [10]

### **II.2 .2. 2 Vaporeformage du méthane :**

Le vaporeformage est la méthode de production la plus utilisée. Le vaporeformage ou reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) par réaction catalytique avec la vapeur d'eau [6]. Cette transformation a lieu à haute température (800 à 1000°C) et à pression modérée (de l'ordre de 5 à 25bar) 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. [7] Ce processus de vaporeformage se divise alors en deux réactions :



Les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont : la Production de gaz de synthèse (réaction II-2) à température entre 800 et 900 °C et sous une pression de 25 bar et la conversion du CO (réaction II-3) pour cela on utilise des températures élevées et de basses températures (environ 400 et 200°C). [8]

L'efficacité peut être légèrement inférieure, avec des sources de méthane qui comprennent du soufre ou d'autres impuretés qui nécessitent une étape de nettoyage avant traitement pour éliminer les impuretés et maximiser la production d'hydrogène.

Reaction bilan :

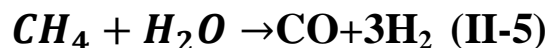


La réaction globale (II-4) est généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 900 à 1200K et à des pressions de 5 à 25bars.

### **II.2.3. L'oxydation partielle (pox) :**

Basée sur la conversion exothermique d'hydrocarbures principalement lourds s'effectue à l'aide d'oxygène. L'oxydation partielle a lieu sous haute pression et à des températures élevées allant de 1250 °C à 1400 °C environ.

La grande différence par rapport au reformage à la vapeur est que l'on utilise l'oxygène au lieu de la vapeur d'eau comme oxydant.



L'oxydation partielle est moins efficace que le reformage à la vapeur. Par contre, elle possède l'avantage de pouvoir convertir une plus grande variété de matière première, plutôt que de dépendre d'hydrocarbures légers. [13]



### **II.2.4. Gazéification du charbon :**

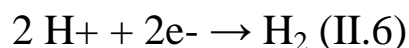
Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est plus aujourd'hui qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Son principe repose sur le mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène.

### **II.2.5. Reformage de la biomasse :**

La production de l'hydrogène est actuellement une voie très prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse moderne. Cette valorisation, bien qu'elle soit techniquement et technologiquement complexe, lève un défi dans notre contexte énergétique. L'hydrogène peut être produit à partir de ressources de biomasse telles que le bois, les résidus agricoles, les déchets de consommation ou les cultures spécifiquement destinées à l'énergie. Les technologies actuelles de conversion de la biomasse en molécules [9]. Aujourd'hui, il existe de multiples procédés et voies de conversion de l'énergie chimique contenue dans la biomasse, en "biocombustibles"; le biogaz, le bioalcool et le biohydrogène.

La production d'hydrogène à partir de la biomasse par voie biologique peut se scinder en deux types de procédé à savoir :

**Procédés directs** : la production de l'hydrogène se fait, grâce à des activités microbiologiques, directement à partir de la biomasse (sans sous-produits intermédiaires). Les procédés biologiques directs de production de l'hydrogène dépendent de la présence des enzymes producteurs d'hydrogène. Cet enzyme catalyse la réaction chimique (Equation II.6) (Hallenbeck et Bene Mann, 2002 ; Manish et Banerjee, 2007):



Les enzymes producteurs d'hydrogène contiennent des complexes métallo-clusters comme sites actifs.

**Procédés indirects** : fait intervenir un bioproduit intermédiaire (bioéthanol, biométhanol, biogaz...) qui doit être, par en second lieu, traité pour la production d'hydrogène.

### **II.3 Stockage d'hydrogène :**

L'hydrogène produit doit être comprimé pour être stocker ou distribuer. L'hydrogène peut être stocké sous forme de liquide, de gaz ou de solide. Le stockage gazeux est le mode de stockage le plus répandu, car l'hydrogène une fois produit se présente sous la forme gazeuse à la pression et température ambiante. L'hydrogène peut également être stocké sous forme liquide, ce qui exige notamment de le refroidir en dessous de 20.3 K (ou -252.8 °C) à la pression atmosphérique. À cette température, l'hydrogène est « 800 fois plus dense qu'à la température ambiante et peut être stocké de façon plus compacte et moins lourde que dans les réservoirs à haute pression ». Stockage solide Ce mode de stockage permet de piéger les atomes d'hydrogène dans la maille cristalline d'un matériau absorbant solide, comme les hydrures, à « basse pression (moins de 3 MPa) et à température ambiante ou légèrement supérieure ». [10]

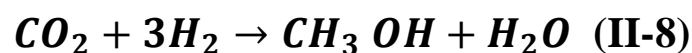
### **II.4.LES APPLICATIONS DE L'HYDROGENE :**

L'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique. Selon les statistiques établies par 50% de la demande mondiale est dirigée vers la production d'ammoniac, qui est une matière première utilisée dans la fabrication d'engrais et est également utilisé dans les raffineries pour produire des produits chimiques tels que le méthanol. L'hydrogène ne génère pas de polluants ou de composants à effet de serre, car il produit de l'électricité, etc.

#### **II.4.1 Production de gaz de synthèse :**

##### **II.4.1.1 Synthèse du méthanol :**

Le procédé de synthèse du méthanol s'effectue selon les deux réactions suivantes[14]



##### **II.4.1.2 Synthèse de l'ammoniac :**

L'ammoniac est le produit de base pour la production des engrais azotés, utilisés dans l'agriculture.

Même s'ils sont source de pollution par les nitrates, leur utilisation n'a guère diminué. Ainsi en 1994, la production annuelle d'ammoniac (environ 90 millions de tonnes) consomme plus de 20 millions de tonnes d'hydrogène.

#### **II.4 .2 La pile à combustible :**

La pile à combustible produit de l'électricité grâce à la réaction d'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réaction de réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air. Chaque pile à combustible possède aussi un électrolyte solide ou liquide, qui transporte les ions d'une électrode à l'autre, et un catalyseur qui accélère les réactions au niveau des électrodes. L'électrolyte joue un rôle clé, car il ne doit laisser passer que les ions appropriés entre les électrodes. Si des électrons libres ou d'autres substances circulent à travers l'électrolyte, ils perturbent la réaction chimique et diminuent l'efficacité de la cellule.

#### **II.4.3 Désulfuration des hydrocarbures :**

Pour former de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs très sensibles pour empoisonner le soufre ,de sorte que tous les composés soufrés de la charge d'hydrocarbures doivent être éliminés. [12]

**Références :**

- [1] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, X. Jin, G. Xiong, "Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC applications", *Fuel Processing Technol.*, 87 971- 978 (2006).
- [2] F. Gallucci, M. Van Sintannaland, J. A. M. Kuipers, "Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming", *Int. J. Hydrogen Energy* 35 7142-7150 (2010).
- [3] J. Shu, A. Grandjean, S. Kaliaguine, "Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors", *Appl. Catal. A: Gen.*, 119 305-325 (1994).
- [4] K. Aasberg-petersen, C. S. Nielson, S. L. Jorgensen, "Membrane reforming for hydrogen", *Catal. Today*, 46 193-201 (1998).
- [5] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli «Evaluation of membrane reactor with hydrogen-selective membrane in methane steam reforming»*Chem. Eng. Sci.* 65 1159-1166 (2010).
- [6] Y. Ming Lin, M. Hon Rie «Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor» *Catal. Today*
- [7] K. Khodja and A. Belasri, Etude d'une DBD pour lampes à excimères dans un gaz dexénon, *Algerian Journal of Technology, AJOT*, an International Publication of Engineering Science, (2009), p.12, série B, Numéro special, ISSN 1111-357X
- [8] Oscar Loko Kouamy Akamel, USAGE DE L'HYDROGÈNE POUR L'ALIMENTATION DES VÉHICULES AU QUÉBEC DANS UN CONTEXTE DE DÉVELOPPEMENT DURABLE, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Février 2019
- [9] T. Alleau, "Le stockage de l'énergie ; la solution de l'hydrogène et les piles à combustibles", *Ecole d'été de Physique- Caen- août* (2001).
- [10] Chinedu Justin Umeozor, Computer simulation of the methane plasma enhanced deposition of carbon film (2013).
- [11] <http://mdevmd.accesmad.org>
- [12] J. P. Jonchère «Production de l'hydrogène à partir des combustibles fossiles», *Mémento de l'hydrogène*, fichier 3,1( 2003).
- [13] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher «Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review», *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 1121-1140 (2007).
- [14] T. Alleau «Le stockage de l'énergie; la solution de l'hydrogène et les piles combustibles»*Ecole d'été de Physique- Caen- (2001).*

# **Chapitre 3**

**L'application de la production d'Hydrogène par Plasma Froid  
aux Piles d'Hydrogène**

### **III.1 Introduction :**

Le développement de la filière hydrogène repose en grande partie sur la technologie de la pile à combustible (PAC), son principe n'est pas nouveau, puisqu'il fut découvert dès 1839 par W. Grove. À l'époque, cet avocat anglais, chercheur amateur en électrochimie, constate qu'en recombinant du dihydrogène et du dioxygène, il est possible de créer simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. C'est F.T. Bacon, ingénieur américain, qui réalise, en 1953, le premier prototype industriel de puissance notable (de l'ordre du kW), mais seule la NASA exploitera, dans les années 60, cette technologie pour fournir en électricité deux de ses vaisseaux, Gemini et Apollo, car, si le principe de la PAC paraît simple, sa mise en œuvre est complexe et coûteuse, ce qui interdisait jusqu'alors sa diffusion vers le grand public. Aujourd'hui, des progrès ont été réalisés et les applications envisageables sont nombreuses.

### **III.2 Les piles à combustible :**

Une pile à combustible est un générateur d'énergie électrique, elle transforme directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, c'est un système qui ne produit pratiquement pas de nuisances sonores, puisqu'il ne comporte pas de composants mécaniques en mouvement, comme les turbines et les moteurs, mais elles sont toutes basées sur un design central (figure 1), une unité de pile à combustible est composée d'un certain nombre de cellules, chaque cellule comporte deux électrodes, l'une positive appelée cathode et l'autre négative appelée anode. La pile à combustible produit de l'électricité grâce à la réaction d'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réaction de réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air (Figure 1). Chaque pile à combustible possède aussi un électrolyte solide ou liquide, qui transporte les ions d'une électrode à l'autre, et un catalyseur qui accélère les réactions au niveau des électrodes, l'électrolyte joue un rôle clé, car il ne doit laisser passer que les ions appropriés entre les électrodes, si des électrons libres ou d'autres substances circulent à travers l'électrolyte, ils perturbent la réaction chimique et diminuent l'efficacité de la cellule. Contrairement aux batteries, une pile à combustible génère de l'électricité en continu tant qu'elle est alimentée par une source d'hydrogène et une source d'oxygène, la source d'hydrogène est généralement désignée sous le nom de combustible, ce qui donne son nom à la pile à combustible, bien qu'il n'y ait pas de combustion, l'oxydation de l'hydrogène se fait plutôt électro-chimiquement de manière efficace, pendant l'oxydation, les atomes d'hydrogène

réagissent avec les atomes d'oxygène pour former de l'eau et générer de la chaleur, dans ce processus, les électrons sont libérés et circulent dans un circuit externe sous forme de courant électrique [1].

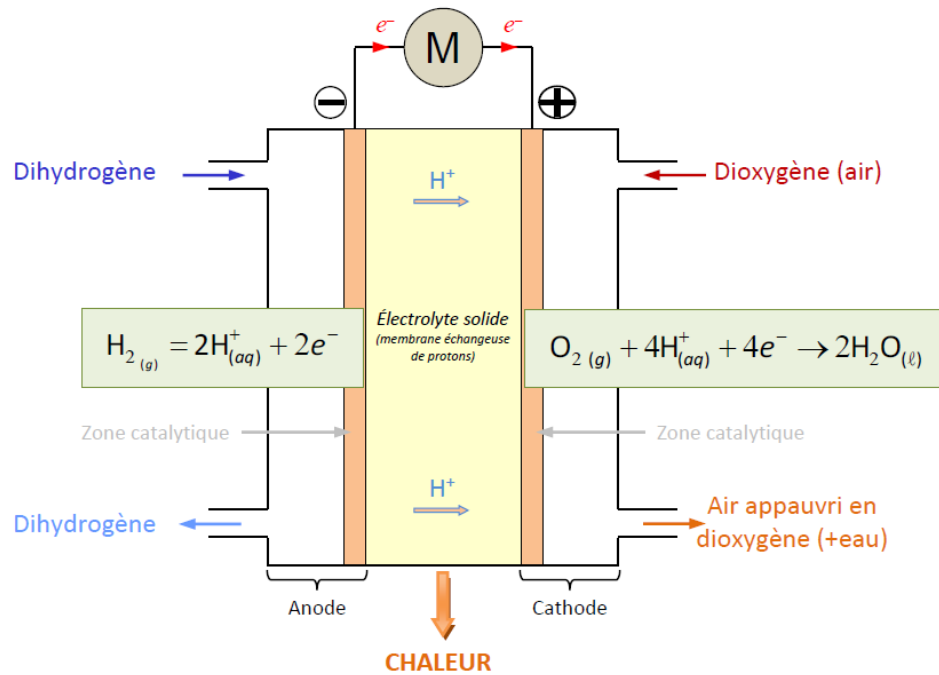


Figure III.1 : Schéma de fonctionnement de la pile à combustible [2].

### III .3 Types de piles à combustible :

La classification des piles à combustible se fait généralement selon la nature de l'électrolyte car celui-ci détermine, d'une part, la température à laquelle la pile fonctionne et, d'autre part, le type d'ion assurant la conduction ionique. La classification repose essentiellement sur :

- La nature de la membrane : liquide ou solide.
- La température de fonctionnement de la pile.

Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient entre elles par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte donnant son nom à la pile, telles que

#### III .3.1 La pile alcaline (AFC) :

Cette pile est la plus anciennement développée, elle a été utilisée pour les programmes spatiaux de la NASA, elle travaille à basse température (60 à 80 °C), à pression

atmosphérique et elle nécessite la présence de catalyseurs « nobles » à la cathode, mais peuvent s'en passer à l'anode. L'électrolyte est composé de potasse sous forme aqueuse et la pile doit être alimentée en gaz réactifs ne contenant ni CO, ni CO<sub>2</sub>, pour éviter toute consommation de l'électrolyte par précipitation des carbonates, cependant, son coût et son poids plus faibles que ceux des solutions acides laissent présager de bonnes potentialités pour les applications statiques. [4]

### **III .3.2 Les piles à carbonate fondu (MCFC) :**

Ces piles ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus, elles fonctionnent à haute température (entre 600 et 700 °C sous 1 à 6 atmosphères) et elles ont l'avantage d'avoir des rendements théoriques élevés, et de pouvoir transformer directement un composé hydrogéné (reformage interne) tel qu'un hydrocarbure, elles sont insensibles aux polluants, et peuvent même consommer du CO comme carburant, elles permettent de récupérer de la chaleur à un haut niveau de température, pour des applications industrielles. Leurs principaux inconvénients sont aussi liés à la température et se répertorient suivant des critères qui sont la tenue et le coût des matériaux. La longue montée en température est assurée par des moyens auxiliaires. [5]

### **III .3.3 Les piles à oxydes solides (SOFC) :**

Ce sont celles qui travaillent à la plus haute température (de 850 °C à 1000 °C), cette température est obligatoire pour permettre à l'électrolyte composé d'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub> et d'Ytterbium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de posséder une conductivité protonique suffisante. Actuellement, les efforts de développement se concentrent sur la baisse de température de fonctionnement en dopant l'électrolyte avec d'autres composés. Les catalyseurs utilisés sont à base de nickel et d'oxydes et les combustibles admis sont très variés avec possibilité ou non de reformage interne. Les plus gros efforts de recherche sont destinés à cette pile car il est envisageable d'avoir des densités de puissance élevées et des rendements proches de 60 % en génération d'électricité, de plus, la chaleur dégagée peut être récupérée à un niveau de température suffisant pour envisager des utilisations industrielles et domestiques suffisantes, les prototypes les plus puissants sont actuellement de 250 kW mais des projets à 2 MW sont à l'étude. [5]



### **III .3.4 Les piles à acide phosphorique (PAFC) :**

Avec un électrolyte sous forme gélifiée, elles fonctionnent à une température égale à 210 °C, pour des pressions allant jusqu'à 6 atmosphères. La PAFC est peu sensible au CO : la pile admet jusqu'à 1% en volume. Le combustible le plus souvent utilisé est un mélange riche en hydrogène, issu du reformage du gaz naturel, au moyen de techniques conventionnelles. Cette pile apparaît comme la plus utilisée pour des applications commerciales, et près de 200 installations de ce type (d'environ 200 kW) sont en fonctionnement dans diverses parties du monde (USA : 70 unités, Japon : 100 unités, Europe : 23 unités).[5]

### **III .3.5 Les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC) :**

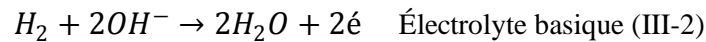
Ce sont des piles à électrolyte polymère solide, parfois appelées SPFC (Solid Polymer Fuel Cell), fonctionnant dès la température ambiante, mais avec des conditions optimales autour de 80 °C pour des pressions de 1 à 4 atmosphères, elles sont très sensibles à la présence de CO qui doit être limitée à quelques ppm. De nombreux prototypes pour le domaine des transports ont été développés, et il commence à y avoir des installations de cogénération basées sur des PEMFC, jusqu'à 250 kW, leurs principaux avantages sont des temps de démarrage quasiment instantanés à température ambiante, près des deux tiers de la puissance nominale en quelques secondes, ce qui les rend compatibles avec les besoins des véhicules de transport. De plus, elles mettent en œuvre des technologies moins délicates et faciles à développer dans le cadre des séries industrielles, le combustible le plus utilisé est l'hydrogène, sous une forme très pure, nécessitant un reformage externe très poussé des carburants classiques (gaz naturel, méthanol...). [5]

### **III .3.6 Les piles à méthanol direct (DMFC) :**

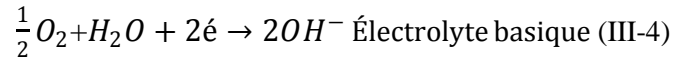
Ces piles ont été objet de recherches afin qu'elles soient adaptables au méthanol (sans reformage), si de telles piles s'avéraient techniquement réalisables, elles seraient économiquement viables pour les applications embarquées sur un véhicule. Pour ces raisons, ces piles pourraient être utilisables pour la traction automobile, mais pour l'instant, les densités de courant obtenues restent faibles. [5]

### **III .4 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (hydrogène) :**

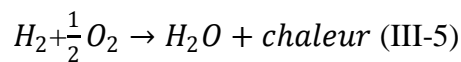
Dans le cas d'une pile hydrogène-oxygène, on a oxydation de l'hydrogène à l'anode selon :



Il s'agit d'une réaction catalysée. L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons, qui circulent dans le circuit électrique qui relie l'anode à la cathode. A la cathode, on assiste à la réduction cathodique (également catalysée) de l'oxygène selon :



Le bilan donne donc :



### **III.5 Les grands domaines d'applications de la pile à combustible :**

Il y a aujourd'hui deux grands domaines dans lesquels on promet un brillant avenir à la pile à combustible : le portable, le transport.

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

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents types de piles à combustible, et leur principe de fonctionnement qui utilise l'hydrogène comme combustible ainsi que les grands domaines d'applications de la pile à combustible qui montrent que l'hydrogène est l'énergie du futur.

L'hydrogène est un porteur d'énergie prometteur qui ne produit pas de carbone [6]. Vous numérotez cette référence quand vous ordonnez les références.

**Références :**

- [1] Hydrogen Energy and Fuel Cells: A vision of our future, final report of the high-level group,
- [2] European Commission, (2005).
- [3] U. S. D. O. ENERGY, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan", E. E. a. R. Energy, Ed., ed. USA, 2016,
- [4] Energy.GOV, "Quadrennial technology review ", U. S. D. O. Energy, Ed., ed, 2015
- [5] Zhiming ZHANG, "Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible », UNIVERSITÉ D'ÉVRY-VAL D'ESSONNE, novembre 2010.
- [6]üttel A, Borg Schulte A and Schlapbach L, Hydrogen as a Future Energy Carrier (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. GaA) (2007).

# **Chapitre 04**

**Résultats et discussions**

### IV-1 Introduction :

Dans ce chapitre on présente les sections efficaces avec les coefficients de transport du gaz CH<sub>4</sub>, qu'on a obtenu par la résolution numérique de l'équation de Boltzmann en utilisant le code BOLSIG, qui est un logiciel permettant la résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons dans un gaz faiblement ionisé et pour un champ uniforme [1].

### IV-2 Modèle mathématique :

L'équation de Boltzmann (1872) est une équation intégro-différentielle de la théorie cinétique qui décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors équilibre. Elle permet notamment d'étudier la relaxation du gaz d'un état d'équilibre local vers l'équilibre global caractérisé par la distribution de Maxwell des vitesses [2].

### IV-3 L'équation de Boltzmann :

La modélisation mathématique d'une décharge électrique est relativement complexe à cause des nombreux phénomènes mis en jeu et de leur fort couplage, par exemple celui entre la variation des densités de particules chargée et celle du champ électrique. Dans les conditions de décharge luminescente, le degré d'ionisation est inférieur à quelque 10<sup>5</sup>.

L'importance relative de chaque interaction est directement proportionnelle au produit des densités des particules entrant en jeu. Le degré d'ionisation étant très faible, les collisions entre particules chargées peuvent être négligées. Il est évidemment impossible de décrire dans une décharge luminescente le mouvement de chaque particule. pour éviter cela on introduit la notion de fonction de distribution pour chaque espèce, celle-ci étant obtenue on résolvant l'équation de Boltzmann :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{\nabla}_r + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_v\right) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (\text{IV.1})$$

Où  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  est la fonction de distribution pour les électrons à l'instant  $t$  à la position  $\mathbf{r}$  et la vitesse  $\mathbf{v}$  se trouvant dans l'élément de volume ( $d^3r d^3v$ ) autour de point  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  au temps  $t$ .

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 :

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

Où  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  est la fonction de distribution spatiale de densité des particules et  $d\vec{r} d\vec{v}$  est l'élément de volume de l'espace centré sur  $\vec{r}$  et  $\vec{v}$ . L'équation de Boltzmann, décrit le comportement statistique d'un système thermodynamique qui n'est pas dans l'équilibre thermodynamique. Cette équation peut également être utilisée pour déterminer la variation des grandeurs physiques, telles que la chaleur et le moment d'inertie. La forme la plus générale est la suivante :

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + v \frac{\partial f_s}{\partial \vec{r}} + a \frac{\partial f_s}{\partial \vec{v}} = \left\{ \frac{\partial f_s}{\partial t} \right\}_{coll} \quad (IV.3)$$

C'est l'équation d'évolution de la fonction de distribution des ions ou des électrons. Les différents termes peuvent être explicités de la façon suivante :

$\frac{\partial f_s}{\partial t}$  : Représente la variation temporelle de  $f$  au point  $(r, v)$ .

$v \frac{\partial f_s}{\partial \vec{r}}$  : la variation de  $f$  par suite de la diffusion des ions ou des électrons.

$a \frac{\partial f_s}{\partial \vec{v}}$  : la variation de  $f$  sous l'action des forces extérieures,  $\vec{a}$  étant l'accélération des forces extérieures dues à l'effet des champs électrique et magnétique.

$\left\{ \frac{\partial f_s}{\partial t} \right\}_{coll}$  : la variation de  $f$  suite aux collisions [2].

#### **IV.4 Les sections efficaces :**

Dans ce travail on a calculé les sections efficaces de collision de la molécule du gaz de méthane  $CH_4$ , en résolvant l'équation de Boltzmann pour les électrons, pour cela on a employé le code BOLSIG, qui est un code rapide et doté de précision, où on considère que le champ électrique constant (dimension 0D). Les sections efficaces de collisions électron neutre représentent des données d'entrées nécessaires à BOLSIG.

Les sections efficaces sont généralement définies en termes de faisceau de particules identiques qui arrivent sur une cible à symétrie sphérique. Le potentiel d'interaction est le même pour toutes les particules du faisceau.

### **IV.4.1 Section efficaces différentielles :**

La section efficace différentielle  $\sigma$  appelée parfois fonction de distribution angulaire est définie comme le nombre de particules déviées par unité de temps, par unité de flux incident  $T$  et par unité d'angle solide faisant un angle avec l'axe des  $z$ . La formule mathématique dégagée de cette définition est donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = \sigma(\chi, \epsilon) \Gamma d\Omega \quad (\text{IV.4})$$

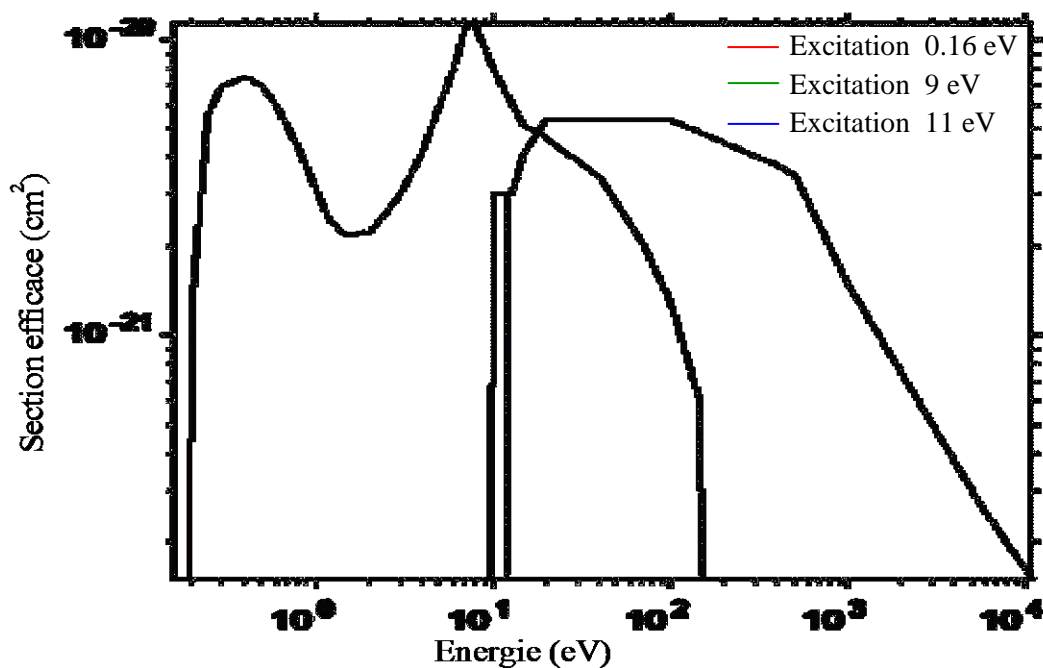
**IV.4.2 Section efficace totale :** La section efficace totale est définie comme le nombre de particules déviées par unité de temps et par unité de flux de particules incidentes dans toutes les directions ou orientations par rapport au centre diffuseur (cible). En intégrant la section efficace différentielle sur tout l'angle solide on obtient la formule relative à la section efficace totale :

$$\sigma_t = \int_0^{2\pi} d\epsilon \int_0^\pi \sigma(\chi, \epsilon) \sin \chi d\chi \quad (\text{IV.5})$$

La section efficace est définie comme étant le rapport du nombre de particules incidentes pouvant être soumis à la réaction sur le produit du nombre de particules ciblé par l'épaisseur de la tranche de plasma, elle dépend de l'énergie des particules incidentes ainsi que de la nature des particules impliquées.

$$k = \langle \sigma v \rangle = \int_{\vec{v}} v f_0(v) \sigma(v) d^3 \vec{v} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $f_0$  représente la partie isotrope de la fonction de distribution de l'énergie électronique et  $\sigma$  est la section efficace totale qui caractérise le processus inélastique [3].

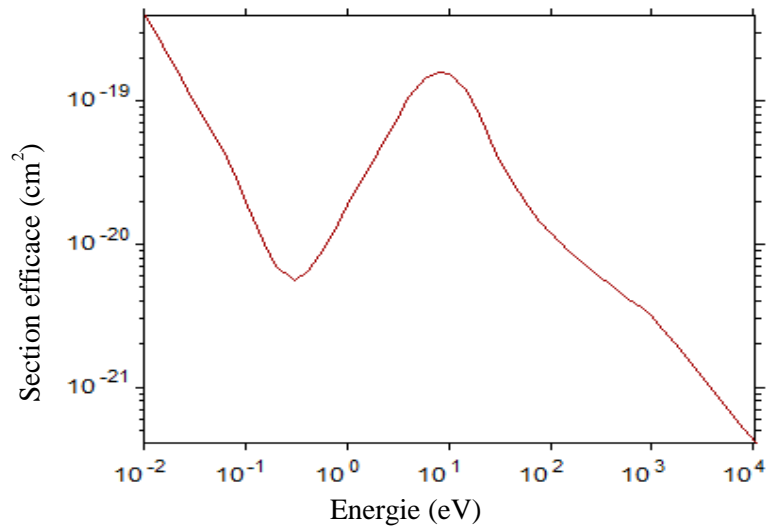


**Figure IV.1 :** Les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des électrons pour trois niveaux d'excitation.

D'après la figure IV.1 on remarque pour le niveau d'excitation (0.16 eV) deux pics d'énergie pour lesquels la section efficace est maximale, le premier pour 0.4 eV et le second pour 9 eV.

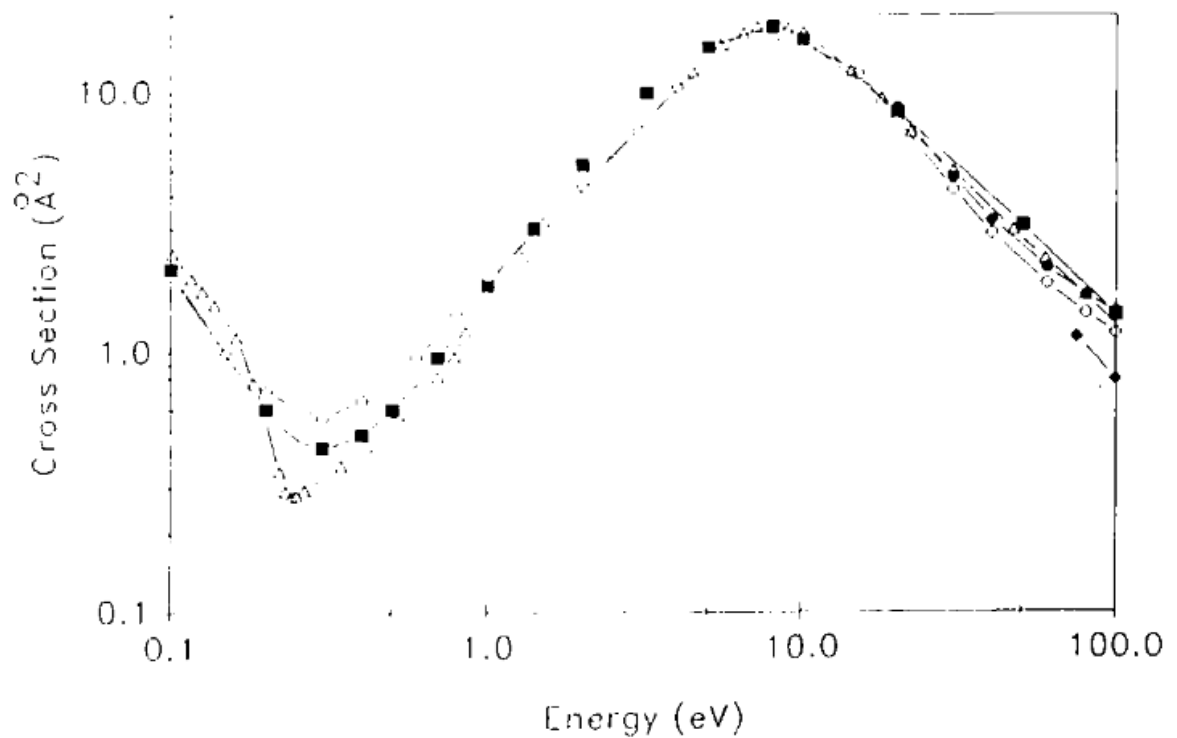
Tandis que pour le niveau d'excitation (9 eV) la section efficace est maximale et constante pour l'intervalle d'énergie entre 10.2 eV et 200 eV, enfin pour le niveau d'excitation (11 eV) la section efficace a une seule valeur, et elle est constante pour la valeur d'énergie 10eV.





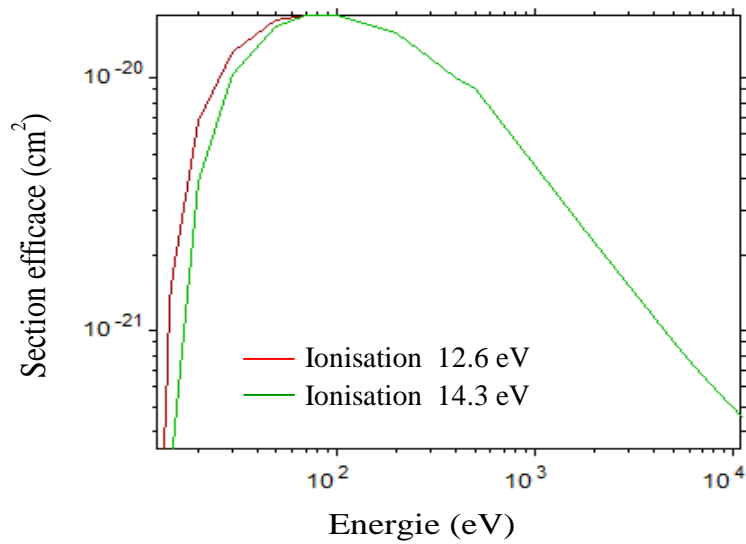
**Figure IV.2 :** Les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des électrons relatives à une collision élastique.

On remarque que les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> diminuent pour l'intervalle d'énergie entre 10<sup>-2</sup> eV et 10<sup>-1</sup> eV, et augmentent pour l'intervalle d'énergie entre 10<sup>-1</sup> eV et 10 eV.



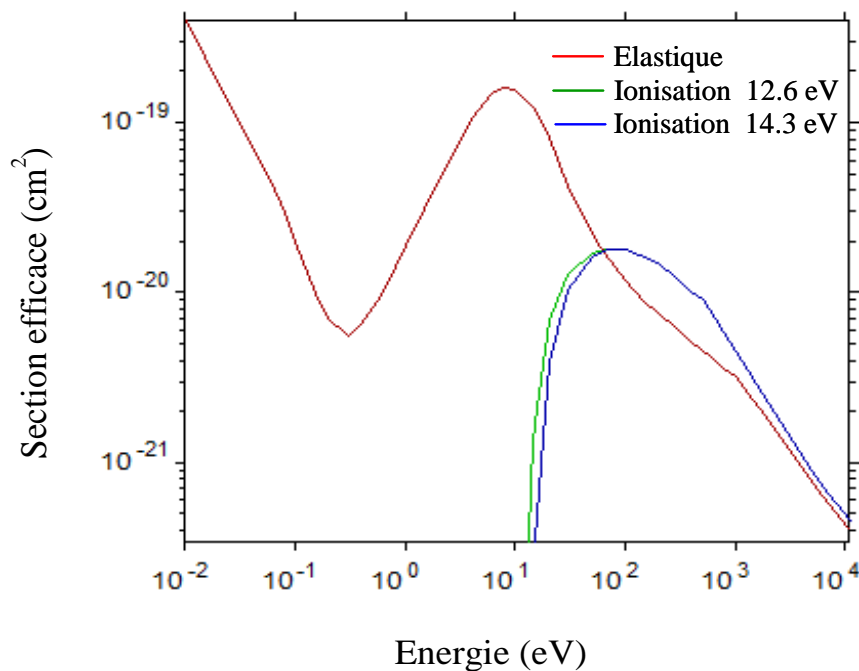
**Figure IV.3 :** Les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des électrons relatives à une collision élastique, obtenus par Ohmori et al Nakamura , peres et al, and Sakae [4].

En comparant nos résultats dans la figure IV.2 avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques dans la figure IV.3, on déduit que les résultats sont presque identiques, ce qui indique la validité de nos résultats.



**Figure IV.4 :** Les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des électrons relatives aux deux niveaux d'ionisation.

La figure IV.4 Indique que les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> relatives aux deux niveaux d'ionisation sont presque identiques.



**Figure IV.5 :** Les sections efficaces pour le CH<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des électrons relatives à une Collision élastique et à deux niveaux d'ionisation.

#### **IV-5 Les coefficients de transport :**

La résolution numérique de l'équation de Boltzmann pour les électrons d'un gaz faiblement ionisé, dans le cas stationnaire et d'un champ électrique uniforme, en tenant compte de tous les processus de collision possibles : collisions super -élastique, collision électron-électron et collision électron -ion, La connaissance des fonctions de distribution électroniques nous permet de calculer les coefficients de transport électronique.

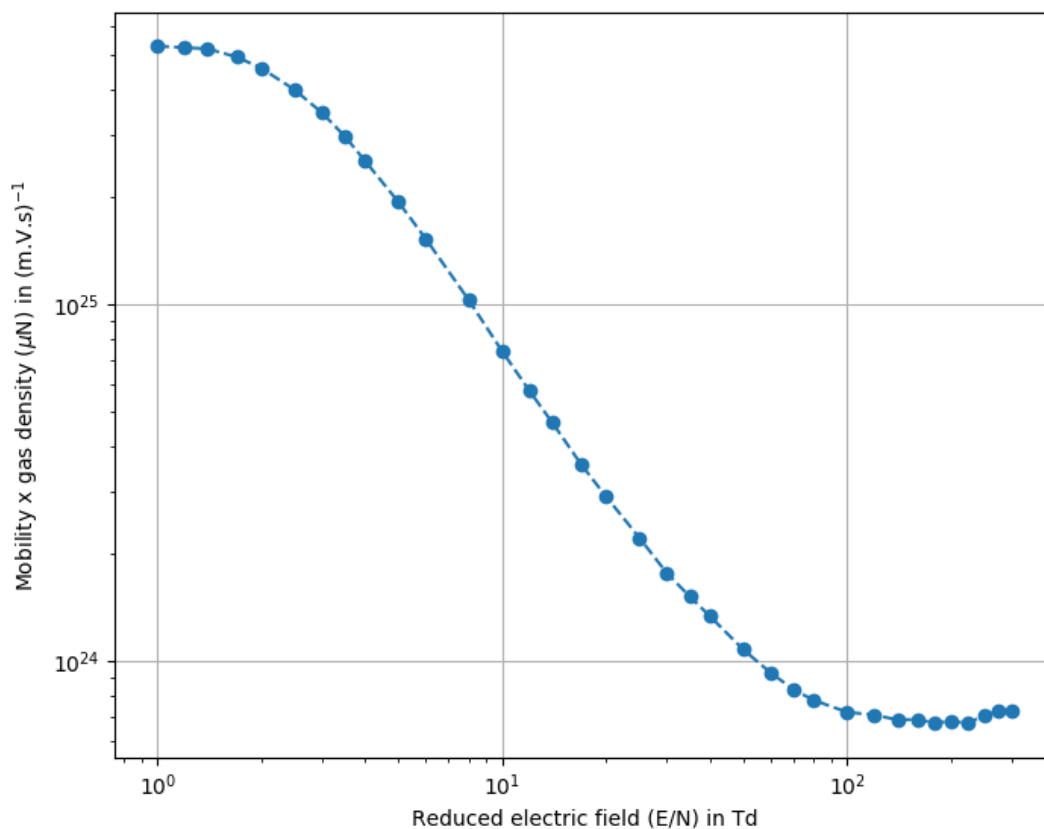
Le traitement rigoureux de la théorie cinétique des gaz est basé sur la détermination de la fonction de distribution, solution de l'équation de Boltzmann. La solution de l'équation de Boltzmann décrivant un système hors équilibre a été déterminée par Chapman-Enskog par la méthode de perturbation qui admet une expansion de la fonction de distribution autour de la

distribution de Maxwell-Boltzmann. [2]. Les coefficients de transport, en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ , sont calculés en résolvant l'équation de Boltzmann dans le méthane pur  $\text{CH}_4$ , en utilisant le Bolsig+ solver [1].

### IV-6. Conclusion :

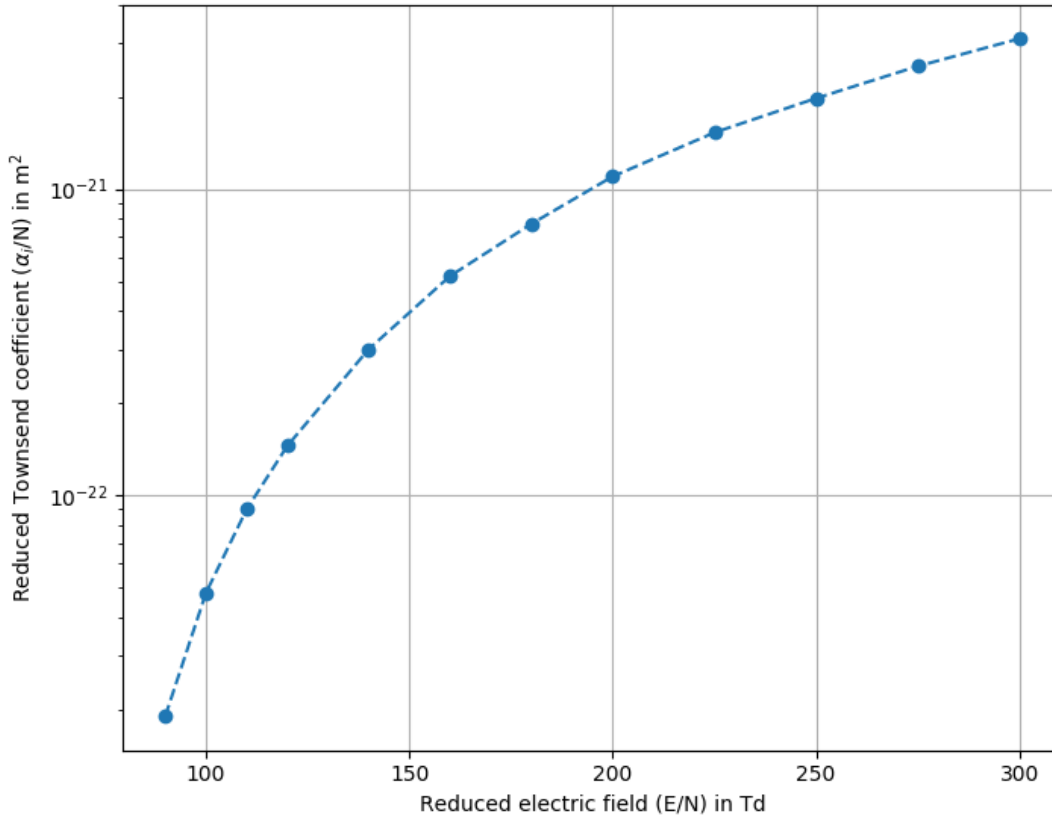
La résolution de l'équation de Boltzmann en utilisant le logiciel Bolsig nous a permis de calculer les sections efficaces et les coefficients de transport pour le gaz méthane  $\text{CH}_4$  qui ont un rapport avec la production de l'hydrogène  $\text{H}_2$ .

Les résultats obtenus par notre modèle sont proches des résultats de la littérature scientifique.



**Figure IV.6 :** Les coefficients de transport pour le méthane  $\text{CH}_4$ , la mobilité en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ .

D'après la figure IV.6 la mobilité est maximale pour une valeur du champ électrique réduit  $E/N$  égale à 1Td.



**Figure IV.7 :** Les coefficients de transport pour le méthane  $\text{CH}_4$ , le coefficient de Townsend réduit en fonction du champ électrique réduit  $E/N$ .

La figure IV.7 indique le coefficient de Townsend réduit est maximal pour une valeur du champ électrique réduit  $E/N$  égale à 300Td.

**Références :**

- [1] [www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr](http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr).
- [2] C.K. Birdsall, Particle-in-Cell Charged -Particle Simulations, Plus Monte Carlo Collisions With Neutral Atoms, PIC-MCC, IEEE Trans. On Plasma Sci. 19 (2), p. 65-85, (1991).
- [3] K. Khodja, H. Sisabeur And A. Belasri, One-Dimensional Modeling of a Dielectric Barrier Discharge In NeXe Mixture, Application To Excimer Lamps, Advanced Materials Research Vol. 227 Pp 101-104(2011).
- [4] WL Morgan, "A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 12, 477 (1992).

## *Conclusion générale*



### ***Conclusion générale***

Le but de ce mémoire de Master, a été d'étudier des procédés de traitement des déchets par plasma pour la production de l'Hydrogène.

Dans ce travail, nous avons calculé les sections efficaces et les coefficients de transport pour le gaz méthane à partir de l'équation de Boltzmann [2], ces calculs peuvent avoir des applications pour la détermination de production de l'hydrogéné.

Nous avons utilisé la programme Bolsig + [1] qui nous a permis d'obtenir toutes les données concernant les sections efficaces et les coefficients de transport du méthane lors de toutes les collisions [3].

Les différents types de piles à combustible, utilisent l'hydrogène comme combustible ainsi que d'autres grands domaines qui montrent que l'hydrogène est l'énergie du futur.

L'hydrogène est un porteur d'énergie prometteur qui ne produit pas de carbone [4].

### **Référence**

[1] [www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr](http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr).

[2] C.K. Birdsall, Particle-in-Cell Charged-Particle Simulations, Plus Monte Carlo Collisions With Neutral Atoms, PIC-MCC, IEEE Trans. On Plasma Sci. 19 (2), p. 65-85, (1991).

[3] [www.dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/programme%20origine.fr-fr](http://www.dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/programme%20origine.fr-fr).

[4]üttel A, Borg Schulte A and Schlapbach L, Hydrogen as a Future Energy Carrier (Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. GaA) (2007).

## Résumé

Génération d'hydrogène par plasma froid à partir de divers déchets, en utilisant certaines technologies modernes, telles que vaporeformage du méthane et électrolyse de l'eau, les techniques uniques de génération d'hydrogène en grande quantité. Elle garantit la production d'hydrogène à meilleur coût.

L'objectif de ce travail est d'extraire l'hydrogène par l'étude et l'analyse de méthane.

**Mots clés :** plasma froid, hydrogène, gaz de méthane.

---

## Abstract

Cold plasma hydrogen generation from various wastes, using some modern technologies, such as methane steam reforming and water electrolysis, the unique techniques of generating large quantities of hydrogen. It guarantees the production of hydrogen at a lower cost.

The objective of this work is to extract hydrogen by studying and analyzing methane.

**Keywords:** cold plasma, hydrogen, methane gas.

---

## ملخص

توليد الهيدروجين بالبلازما الباردة من النفايات المختلفة، باستخدام بعض التقنيات الحديثة، مثل إصلاح بخار الميثان والتحليل الكهربائي للماء، وهي التقنيات الفريدة لتوليد كميات كبيرة من الهيدروجين. يتضمن إنتاج الهيدروجين بتكلفة أقل.

الهدف من هذا العمل هو استخراج الهيدروجين من خلال دراسة وتحليل الميثان.

**الكلمات المفتاحية:** بلازما باردة، هيدروجين، غاز الميثان.