
Caractérisation de la torche plasma sans injection de réactif

Dans un premier temps, l'objectif des essais expérimentaux à blanc est de permettre la caractérisation électrique de la torche plasma, lorsque celle-ci est alimentée par deux sources électriques de technologie différente, la source électrotechnique et la source électronique « hacheur-dévolteur », et d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires tels que la nature et le débit du gaz plasmagène, la géométrie de l'électrode cylindrique. Cette caractérisation détermine le choix de la source électrique utilisée par la suite pour la synthèse de nanoparticules carbonées.

Cette étude permet également de fixer le gaz plasmagène à employer pour la synthèse de nanoparticules carbonées. L'arcal 21, mélange gazeux composé de 92 % d'argon et 8 % de CO₂ et distribué par Air Liquide, est retenu. Les raisons de ce choix seront présentées dans cette partie.

Afin de déterminer l'influence de la présence du CO₂ dans le gaz plasmagène, la réaction de conversion de l'arcal 21 par plasma est étudiée. La seconde partie de ce paragraphe présente donc les résultats de cette étude, notamment la détermination des différentes espèces chimiques formées au cours de la réaction de craquage du CO₂ grâce à l'analyse des gaz de sortie du procédé par chromatographie en phase gazeuse.

I.1. Caractérisation électrique de la torche plasma

L'analyse électrique repose sur des mesures de la tension de la décharge à l'aide d'une sonde haute-tension (Elditest GE3830) et du courant de la décharge à l'aide d'une pince ampère-métrique (LEM, PR 30) avec un oscilloscope numérique (HP-54615B) (figure III.1). Ces mesures sont ensuite enregistrées à l'aide d'un système d'acquisition. Le débit de gaz plasmagène est réglé soit par un débitmètre massique Bronkhorst (F-201C, 0 - 1 Nm³/h pour l'argon), soit par un débitmètre massique Brooks (5831 ES) permettant d'atteindre une large gamme de débit (0 – 4,3 Nm³/h pour l'argon).

Deux géométries de tuyère sont étudiées :

- une tuyère présentant en sortie un convergent-divergent (figure III.2),
- des tuyères cylindriques de 6 mm de diamètre et de longueur L variable : L = 50 mm, 100 mm et 150 mm (figure III.3)

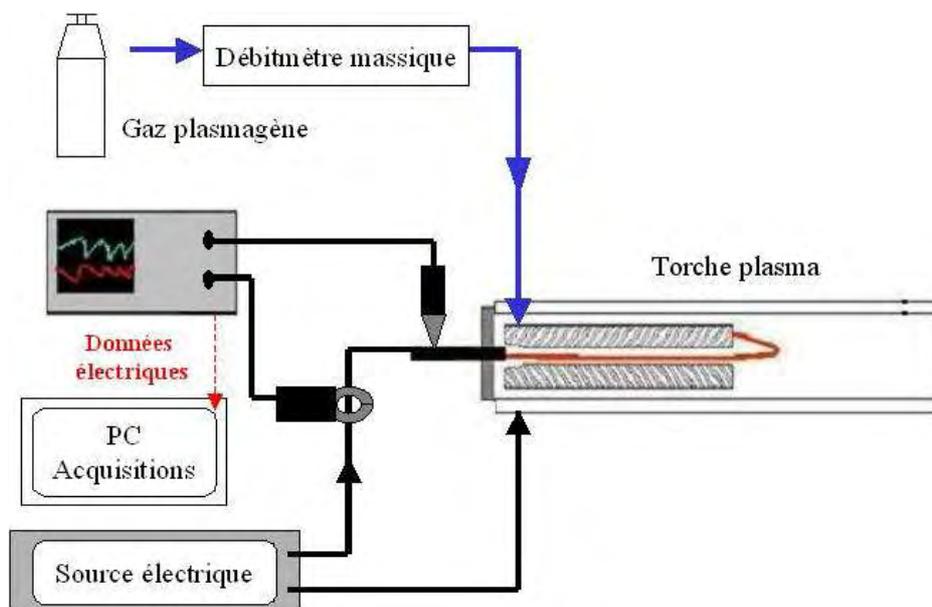


Figure III. 1 : Schéma de principe du banc alimenté en gaz plasmagène pour la caractérisation de la torche plasma.

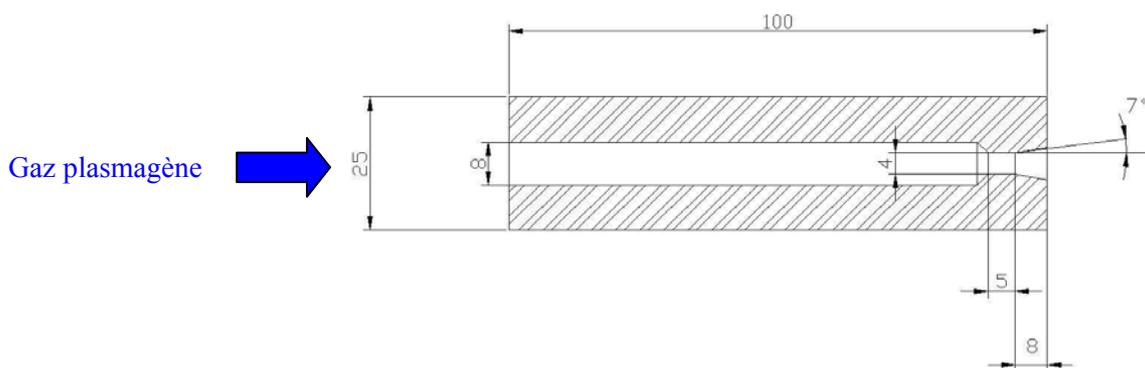


Figure III. 2 : Géométrie de la tuyère avec le convergent-divergent en sortie.

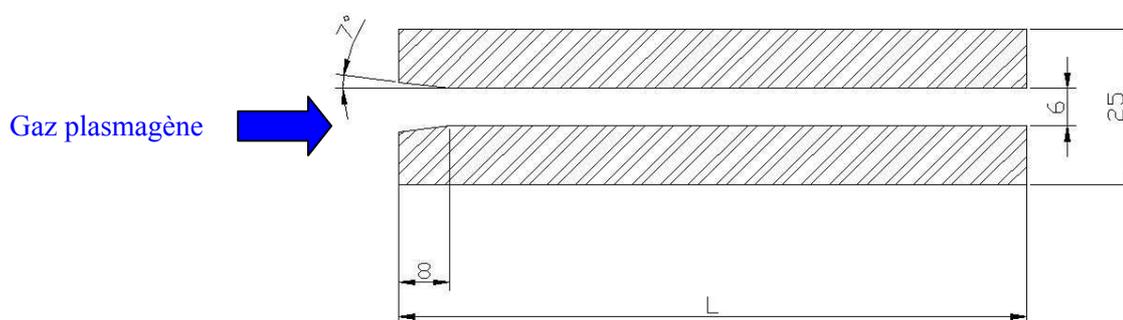


Figure III. 3: Géométrie des tuyères cylindriques testées.

I.1.1. Source électrique « hacheur-dévolteur »

I.1.1.1. Evaluation du courant de décharge

Une étude préliminaire a consisté à vérifier que le courant de consigne imposé à la source correspond au courant moyen de la décharge évalué par intégration numérique des valeurs obtenues à partir de deux méthodes de mesures : une pince ampèremétrique à effet hall et un shunt de mesure de courant avec une résistance de 10Ω . Pour des courants moyens de consigne supérieurs à environ $0,3 \text{ A}$, les valeurs de courants mesurées correspondent aux valeurs de consigne à $\pm 5 \%$. Toutefois, pour des courants moyens de consigne inférieurs à $0,3 \text{ A}$, le signal électrique relatif au courant présente un bruit très important, rendant difficile une intégration numérique. C'est pourquoi, toutes les valeurs de courant relatives à la source hacheur-dévolteur présentées dans cette partie correspondent aux valeurs de consigne.

I.1.1.2. Tuyère avec convergent-divergent

a. Régimes de fonctionnement

En faisant varier le débit de gaz plasmagène et le courant de consigne, trois régimes de décharge sont observés :

- le régime de type filamentaire, rencontré pour de faibles courants,
- le régime de l'arc glissant pour des courants moyens,
- le régime continu pour des courants élevés.

Ces domaines sont délimités par une valeur de courant de transition pour chaque débit. La figure III.4 représente les domaines correspondant aux différents régimes de décharge observés en faisant varier le débit de gaz et le courant de consigne de la source électrique.

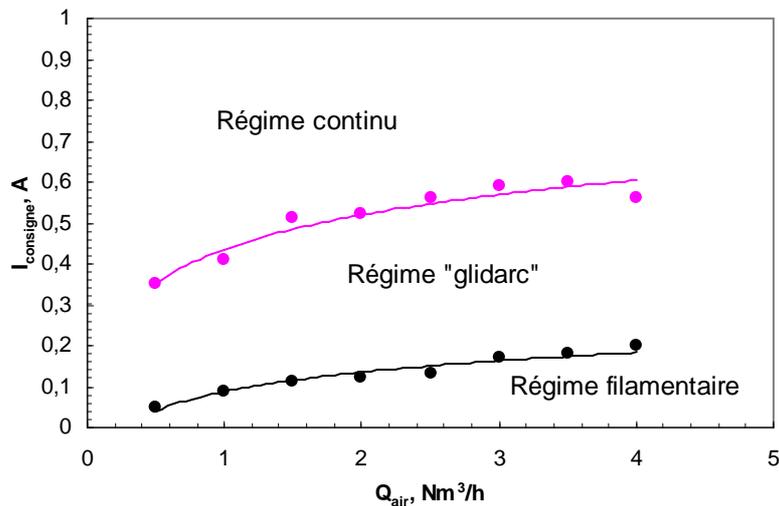


Figure III. 4 : Régimes de décharge en fonction du débit d'air et du courant de consigne. Tuyère avec convergent-divergent.

D'une manière générale, il apparaît que les courants de transition augmentent avec le débit de gaz injecté. Ainsi par exemple, pour un débit d'air de $1 Nm^3/h$, les courants de transition entre les régimes filamentaire - arc glissant et entre les régimes arc glissant - continu sont respectivement égaux à 90 mA et 410 mA. Pour un débit d'air de $4 Nm^3/h$, ces mêmes transitions sont respectivement obtenues pour des courants de 200 mA et 560 mA.

- **Régime filamentaire**

La figure III.5 représente l'évolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire. Ce régime est caractéristique des faibles courants de consigne et présente un signal de fréquence très élevée d'environ 6000 Hz correspondant à la fréquence de régulation du courant par la source

électrique. L'arc est confiné à l'intérieur de la tuyère au voisinage de l'électrode centrale (figure III.6). Expérimentalement, ce régime est facilement identifiable au bruit périodique lié à la haute fréquence du signal et aux amorçages successifs de l'arc.

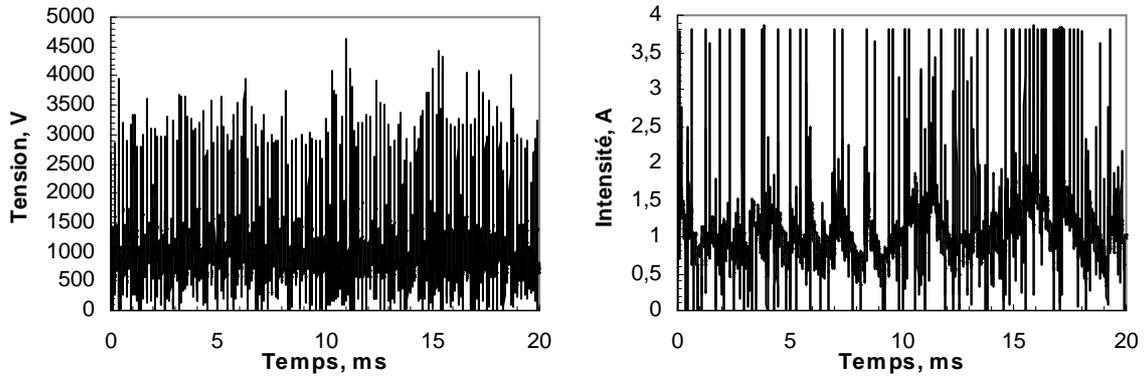


Figure III. 5 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime filamentaire pour $Q_{air} = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et un courant de consigne de 100 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

La figure III.7 présentant l'évolution de la tension et du courant sur une durée de 0,5 ms fait apparaître deux phénomènes (zones 1 et 2) à l'origine du régime filamentaire. Ainsi, dans un premier temps (zone 1), une forte impulsion de courant permet d'amorcer l'arc puis dans un second temps (zone 2), on peut constater que le tension augmente linéairement tandis que le courant diminue jusqu'à s'annuler. Ceci conduit à l'amorçage d'un nouvel arc.

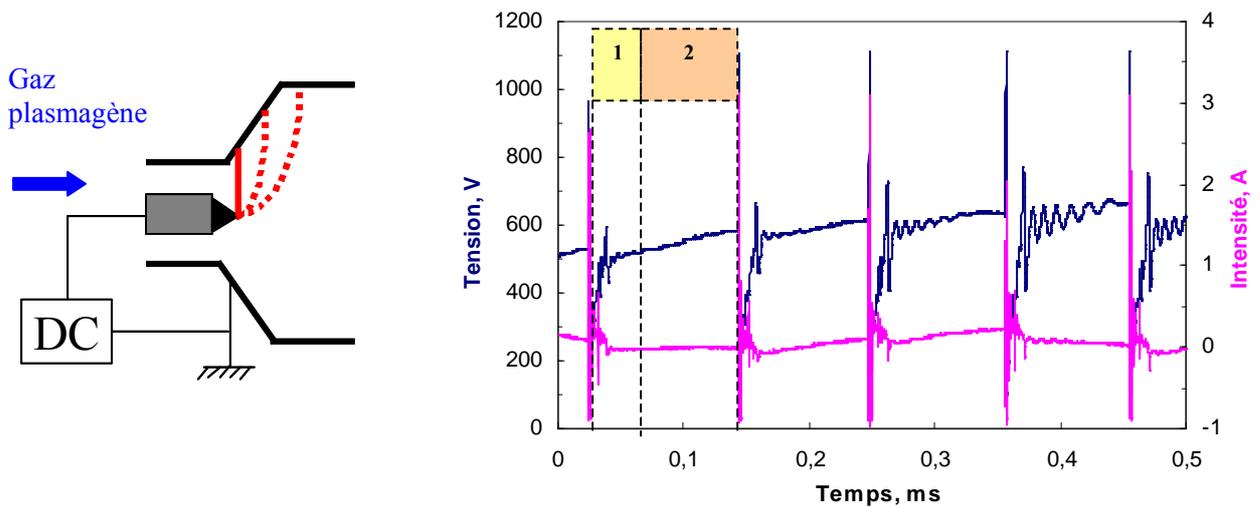


Figure III. 6 : Schéma de principe du régime filamentaire.

Figure III. 7 : Evolution temporelle de la tension et du courant en régime filamentaire. $Q_{arcal\ 21} = 0.607 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et $I_{consigne} = 0,21 \text{ A}$. Tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$.

En conclusion, ce régime résulte de l'incapacité de la source à réguler le courant aux bornes de la décharge pour les faibles courants de consignes et les hautes tensions. Le temps de réponse de la source étant inférieur à la fréquence de la décharge, le courant instantané s'annule.

- **Régime de l'arc glissant**

Le régime de l'arc glissant est un régime intermédiaire entre le régime filamentaire et le régime continu. Il se caractérise par des valeurs de courant modérées et une fréquence du signal de l'ordre de 200 Hz. **Cette fréquence dépend des conditions opératoires, telles que la nature et le débit du gaz ou le courant de consigne, et est liée aux déplacements physiques de l'arc.**

Le phénomène de l'arc glissant peut se décomposer en plusieurs étapes. Tout d'abord, lorsque la tension appliquée aux bornes des électrodes est égale à la tension de claquage, un arc se forme à l'endroit où le champ électrique est maximal et égal à la tension de claquage, soit en général au niveau de la distance inter-électrode la plus faible, ce qui conduit à l'ionisation du milieu. Sous l'effet du débit de gaz, l'arc est soufflé. Il s'allonge le long de l'électrode cylindrique en même temps que sa tension et sa résistance augmentent. Lorsque la tension de l'arc devient égale à la tension de claquage, l'arc s'éteint, tandis qu'un nouvel arc se réamorçait à l'endroit où le champ électrique est minimal. En général, l'arc se réamorçait à nouveau au niveau de la distance inter-électrode la plus faible. Ce phénomène est périodique (figure III.8). Pour un courant de consigne constant (figure III.9), la tension évolue en « dents de scie » entre une tension minimale (U_{\min}) et une tension maximale (U_{\max}) correspondant respectivement à la tension aux bornes de l'arc une fois l'espace inter-électrode ionisé (Point A sur figure III.8, environ 300 V), et à la tension de claquage (Point B, de l'ordre de 3400 V). En effet, le champ électrique de claquage de l'air à pression atmosphérique est de 30 kV/cm [1] et dans notre configuration, la distance inter-électrode est d'environ 2 mm.

Enfin, au niveau du signal de la tension, un bruit est nettement visible (figure III.8). Ce dernier correspond au système de régulation du courant de la source électrique (fréquence du hacheur).

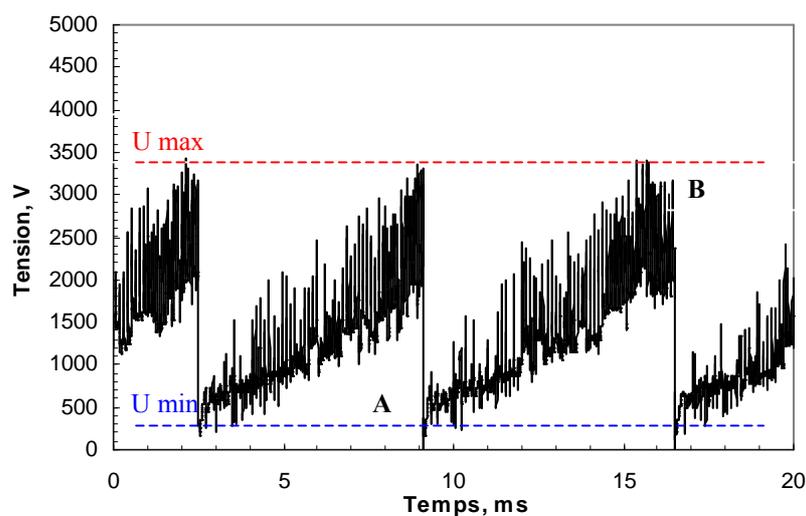


Figure III. 8 : Evolution temporelle de la tension en régime de l'arc glissant pour $Q_{\text{air}} = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et un courant de consigne de 320 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

Sur la figure III.9 représentant l'évolution temporelle du courant, il apparaît que chaque amorçage d'arc est accompagné d'un pic de courant. Toutefois, la source assure un contrôle dynamique du courant ; en effet, son intensité est maintenue relativement constante autour du courant de consigne.

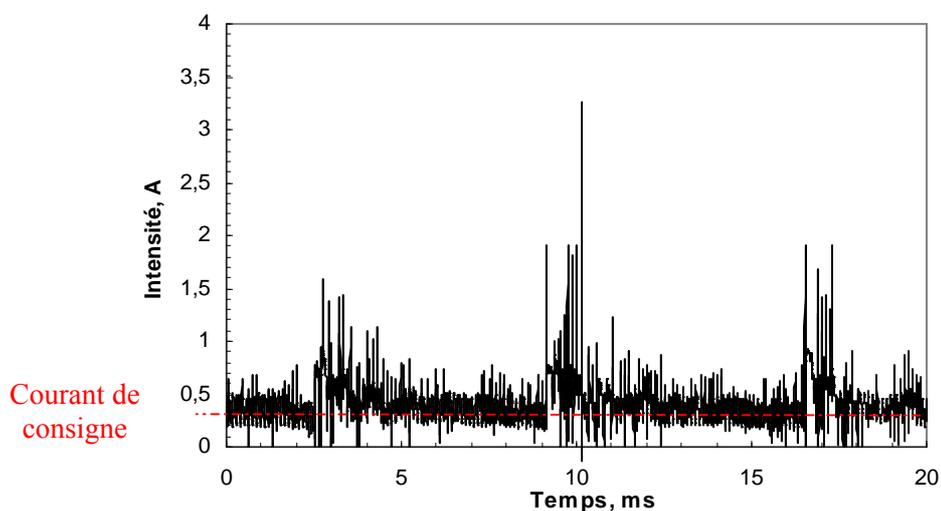


Figure III. 9 : Evolution temporelle du courant en régime de l'arc glissant pour $Q_{\text{air}} = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et un courant de consigne de 320 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

- **Régime continu**

Le régime continu est caractérisé par une tension et un courant fluctuant légèrement autour d'une valeur constante (figure III.10). Il est obtenu pour des faibles débits de gaz et des courants élevés. Comme nous le verrons par la suite, ce régime est également favorisé par des effets thermiques. En effet, lors d'un fonctionnement prolongé de la torche, la tuyère cylindrique s'échauffe conduisant l'arc à déterminer un point d'accrochage préférentiel à l'extérieur ou bien à l'intérieur de la tuyère où il s'établit. Un arc continu est formé (figure III.11). Sa longueur est fixée et sa tension est inférieure à la tension de claquage. La longueur de la tuyère apparaît comme le principal paramètre géométrique ayant une influence sur le régime continu.

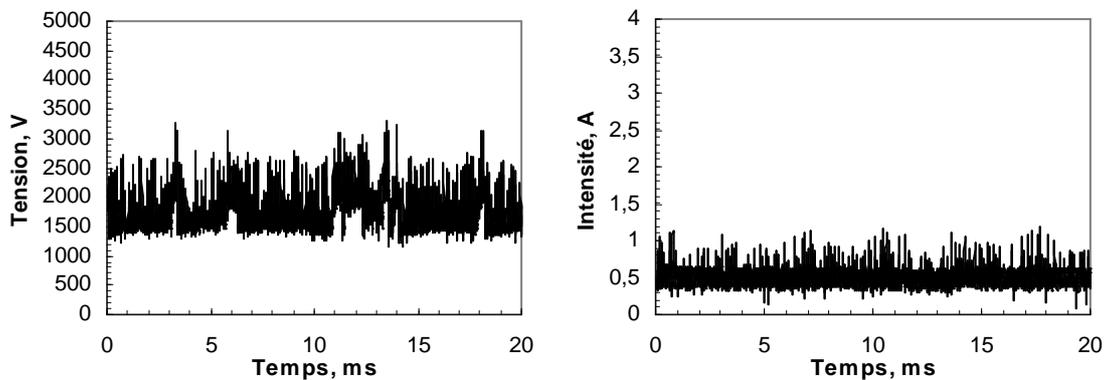


Figure III. 10 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime continu pour $Q_{\text{air}} = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et un courant de consigne de 500 mA. Tuyère avec convergent-divergent.

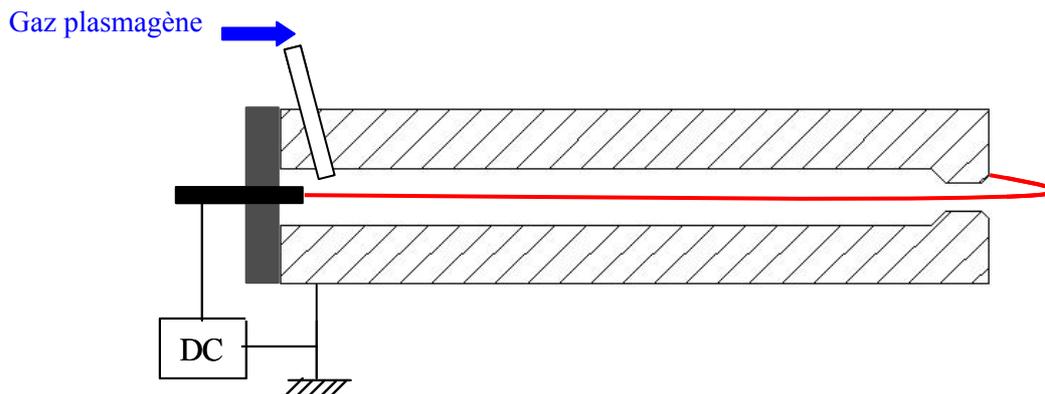


Figure III. 11 : Schéma de l'arc en régime continu pour la tuyère avec convergent-divergent.

b. Influence du gaz plasmagène

Comme nous le verrons par la suite, l'arcal 21 est le gaz plasmagène retenu pour la synthèse de nanoparticules de carbone car il conduit à la formation d'une zone plasma homogène de grand volume tout en assurant un régime de fonctionnement de l'arc stable¹. C'est pourquoi, la deuxième série d'essais de caractérisation de la source hacheur-dévolteur s'est effectuée avec l'arcal 21 .

La figure III.12 représente les domaines de régime de fonctionnement en fonction du débit d'arcal 21 et du courant de consigne. L'emploi d'arcal 21 conduit au régime filamentaire pour des valeurs d'intensité beaucoup plus faibles que lors de l'emploi d'air. Ainsi par exemple, pour un débit de gaz de 1 Nm³/h, le courant de transition entre le régime filamentaire et l'arc glissant est de 40 mA contre 120 mA lors de l'emploi d'air. En revanche, le régime continu est atteint pour des valeurs d'intensité plus élevées et se limite à un domaine restreint, caractérisé par des faibles débits et des forts courants. Le domaine du régime « glidarc » avec l'arcal 21 est plus étendu que celui avec l'air. Ce résultat peut s'interpréter par une valeur du champ électrique de claquage de l'arcal 21 plus faible que celui de l'air, l'arc est donc amorcé plus aisément avec l'arcal 21. La tension de claquage de l'arcal 21 n'est pas répertoriée dans la littérature, toutefois, celle de l'argon étant de 5000 V/cm à pression atmosphérique [1], nous pouvons supposer qu'elle soit proche de cette dernière valeur.

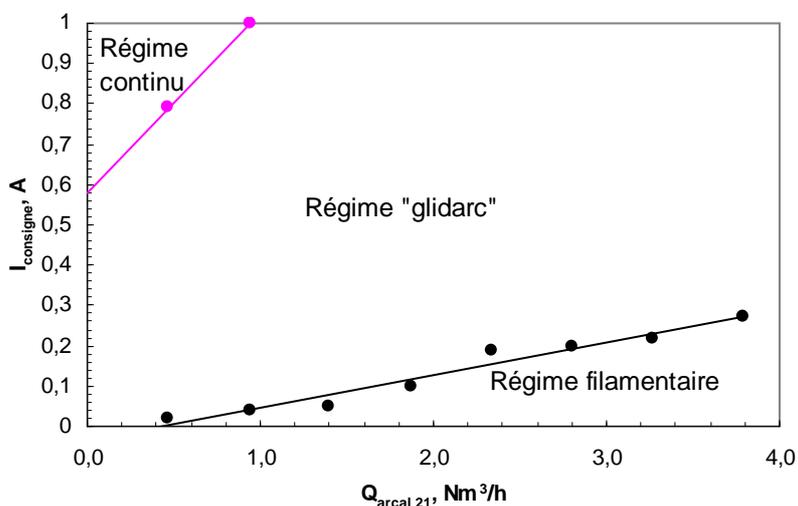


Figure III. 12 : Régimes de décharge en fonction du débit d'arcal 21 et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur. Tuyère convergent-divergent.

¹ L'arcal 21 est recommandé par Air Liquide pour les opérations de soudage à l'arc et le coupage plasma car il assure, entre autre, un excellent contrôle de l'arc.

c. Influence du couplage d'une résistance de ballast connectée en série avec la source électrique

L'utilisation de résistance de ballast est connue pour assurer une stabilisation au plasma. C'est pourquoi, l'influence du couplage d'une telle résistance connectée en série avec la source électronique hacheur-dévolteur a été étudiée. Les conditions opératoires sont les suivantes : l'air est le gaz plasmagène, la résistance de ballast connectée en série est de $2\text{ k}\Omega$ et la tuyère employée présente un convergent-divergent à la sortie. La figure III.13 présente les domaines des régimes de fonctionnement de l'arc en fonction du débit de gaz et du courant avec et sans l'emploi de résistance de ballast. Il apparaît que les courants de transition délimitant chaque régime de décharge sont sensiblement identiques avec ou sans ballast. En conclusion, l'utilisation de résistance de ballast connectée en série avec la source électrique ne modifie pas le comportement de l'arc et du plasma.

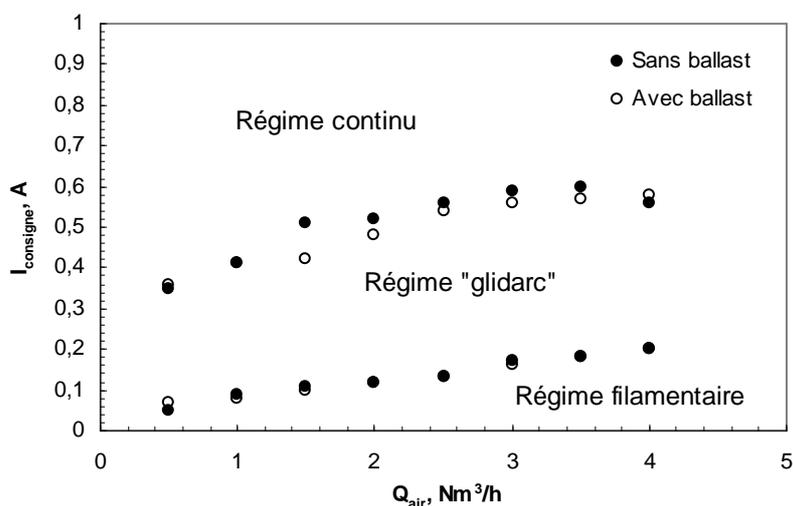


Figure III. 13 : Régimes de décharge en fonction du débit d'air et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur avec et sans résistance de ballast de $2\text{ k}\Omega$. Tuyère avec convergent-divergent.

I.1.1.3. Tuyère cylindrique sans convergent-divergent

a. Influence de la longueur de la tuyère

Dans l'étude précédente, la tuyère utilisée présentait un convergent-divergent à sa sortie. Notre gamme de débit de travail étant comprise entre $0 - 1\text{ Nm}^3/\text{h}$ avec l'arc 21, le graphe de la figure III.12 indique que le régime « glidarc » est prédominant et conduit à un plasma confiné à l'intérieur de la tuyère. C'est pourquoi, des tuyères de géométries différentes ont été testées dans l'objectif d'obtenir un régime de fonctionnement de l'arc stable et une zone plasma de grand volume. Dans cette partie, la caractérisation de la source hacheur-dévolteur avec l'arc 21 est présentée pour deux tuyères

cylindriques sans convergent-divergeant et de longueur L différente : $L = 50$ mm et $L = 100$ mm (figure III.3).

La figure III.14 présente les différents régimes de fonctionnement de l'arc en fonction du débit de gaz et du courant pour la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

Avec cette tuyère, pour des débits inférieurs à 234 Nm³/h, on observe uniquement deux régimes:

- Le régime de l'**arc glissant** avec une tension de claquage d'environ 600 V (figure III.15),
- le **régime continu** avec une tension moyenne de l'ordre de 500 V (figure III.16), obtenu pour des débits faibles et des courants élevés.

Pour des débits supérieurs à 234 Nm³/h, les trois régimes de fonctionnement sont observés : le régime filamentaire, le régime « glidarc » et le régime continu.

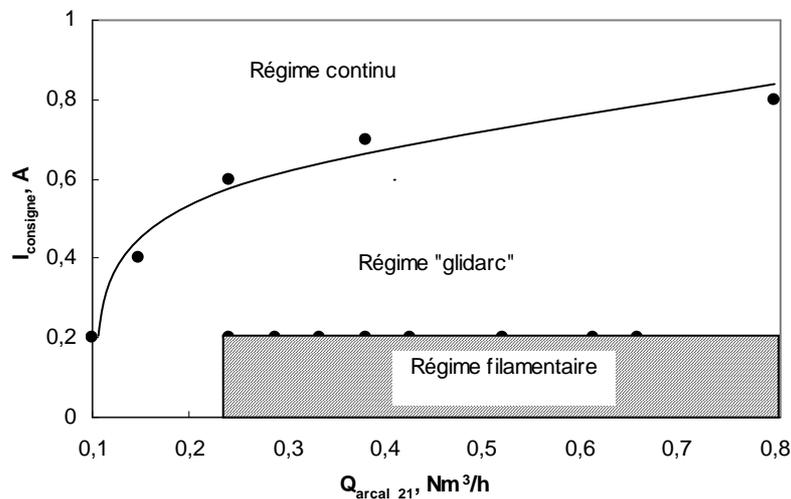


Figure III. 14 : Régimes de décharge en fonction du débit d'arc 21 et du courant de consigne de la source hacheur-dévolteur pour la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

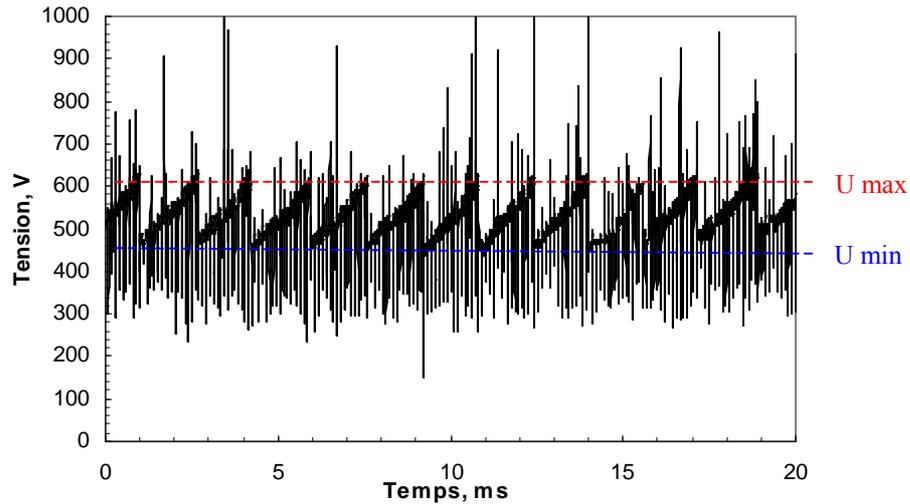


Figure III. 15 : Evolution temporelle de la tension en régime de l'arc glissant pour $Q_{\text{arcal } 21} = 234 \text{ NI/h}$ et un courant de consigne de 0.2 A avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$.

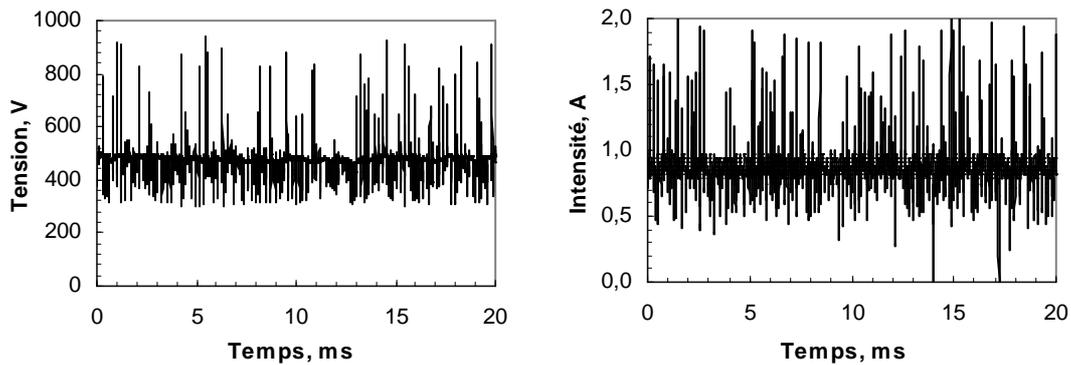


Figure III. 16 : Evolution temporelle de la tension à gauche et du courant à droite en régime continu pour $Q_{\text{arcal } 21} = 234 \text{ NI/h}$ et un courant de consigne de $0,8 \text{ A}$ avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$.

Avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 100 \text{ mm}$, quelles que soient les valeurs du débit et du courant, le principal régime de fonctionnement est le « glidarc ». La longueur excessive de la tuyère ne permet pas à l'arc de s'établir en régime continu en s'accrochant à sa sortie (où existe une zone de recirculation et un champ de vitesse faible) comme cela a été observé pour la tuyère de longueur $L = 50 \text{ mm}$ (figure V.17). Ce résultat met en évidence le rôle de la longueur de la tuyère sur le régime de la décharge.

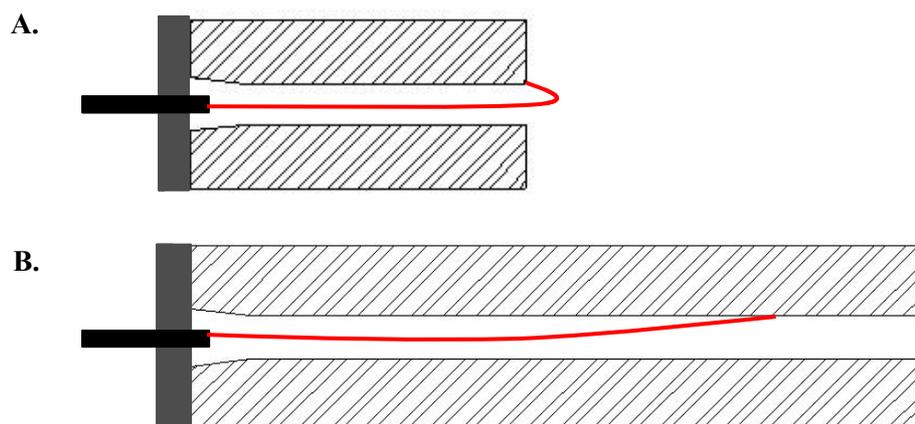


Figure III. 17 : Schéma de principe de l'établissement de la décharge en régime continu pour la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm (A). Pour la tuyère cylindrique $L = 100$ mm (B), la longueur excessive de la tuyère empêche la décharge de se stabiliser en régime continu.

Quelle que soit la longueur de la tuyère, pour un débit de gaz fixé, on observe que l'augmentation du courant tend à modifier l'aspect du plasma. En effet, les photographies de la figure III.18 montrent clairement que pour un faible courant, la longueur de la zone plasma est courte, d'environ 2-3 cm en sortie de tuyère (figure III.18.A) et l'écoulement est de type turbulent. L'augmentation du courant conduit à l'affinement et à l'allongement du dard qui peut mesurer alors près de 10 cm (figure III.18.B). Enfin, pour des courants élevés, l'arc peut s'accrocher sur la partie supérieure externe de la tuyère. Le plasma prend alors une coloration rouge et est très lumineux (figure III.18.C). Dans ce cas, l'arc peut être qualifié d'arc thermique ; en effet, la caractéristique de l'arc (figure III.19) présente une zone de pente positive qui délimite le domaine des arcs thermiques.

Enfin, sur la figure III.20 présentant l'évolution de la puissance efficace de l'arc pour différents courants à un débit de gaz fixé à 234 NI/h et pour des tuyères de différentes longueurs, il apparaît que quelle que soit l'intensité du courant, la puissance efficace de l'arc pour la tuyère de longueur $L = 50$ mm est supérieure à celle de la tuyère de longueur $L = 100$ mm. Ce résultat peut s'expliquer par le régime de fonctionnement de l'arc. En effet, par exemple, pour un courant moyen de 0,8 A, l'arc évolue en régime « glidarc » pour la tuyère de longueur $L = 100$ mm et en régime continu pour la tuyère de longueur $L = 50$ mm.

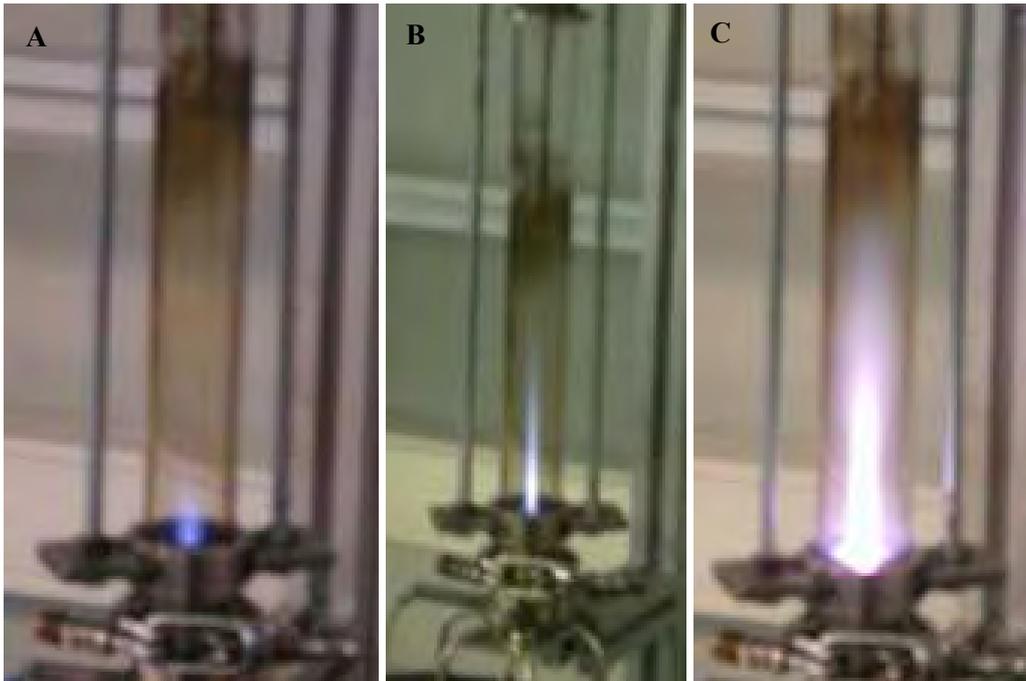


Figure III. 18 : Photographies de l'évolution du plasma pour un débit d'arcal 21 fixé à 187 NI/h lors d'une augmentation progressive du courant de consigne avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

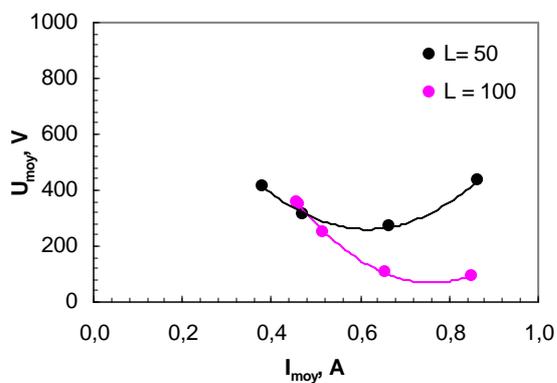


Figure III. 19 : Caractéristique de l'arc pour les tuyères de longueur $L = 50$ mm et $L = 100$ mm avec $Q_{arcal\ 21} = 607$ NI/h.

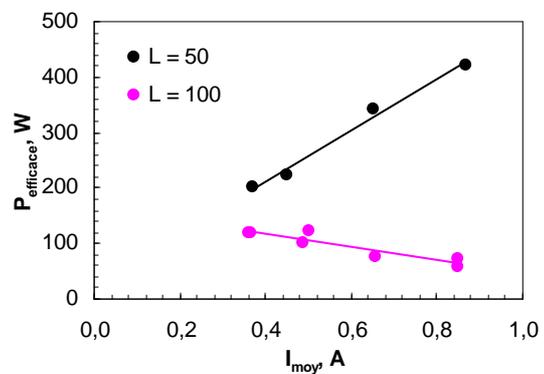


Figure III. 20 : Evolution de la puissance efficace en fonction du courant moyen pour les tuyères de longueur $L = 50$ mm et $L = 100$ mm avec $Q_{arcal\ 21} = 234$ NI/h.

b. Etude des régimes : « glidarc » et continu

➤ Régime de l'arc glissant

• Influence du débit

Pour un courant de consigne imposé, l'augmentation du débit de gaz conduit à une **faible augmentation de la tension de l'arc** (figure III.21). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du débit s'accompagne de l'allongement de l'arc et de la diminution de sa conductivité électrique, soit de l'augmentation de la résistance de l'arc.

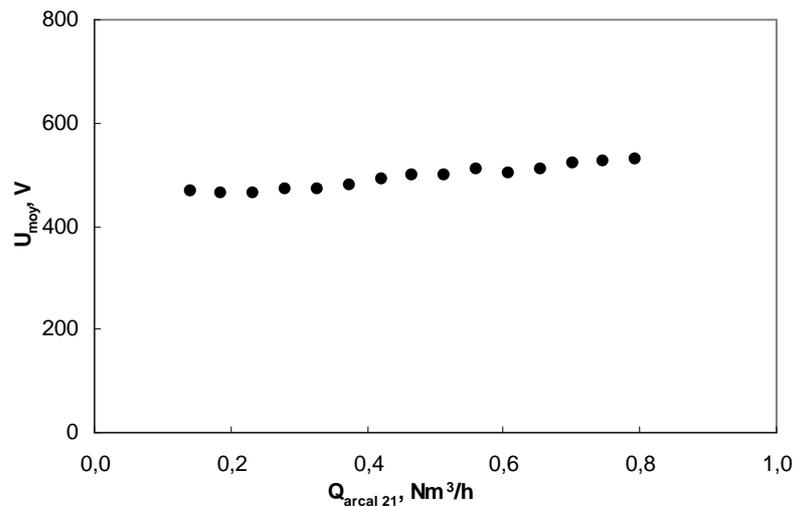


Figure III. 21 : Evolution de la tension d'arc en fonction du débit de gaz pour un courant de consigne de 0,4 A en régime « glidarc » avec la tuyère cylindrique de 50 mm.

D'après la figure III.22 présentant l'évolution de la fréquence en fonction du débit de gaz, il apparaît que pour des faibles débits (inférieurs à $0,4\ Nm^3/h$), la fréquence est une fonction croissante du débit. Ce résultat est cohérent avec la littérature [2]. En effet, il est connu que la vitesse de l'arc est légèrement inférieure à celle du gaz. Lorsque le débit de gaz augmente, les échanges thermiques entre le gaz et l'arc sont améliorés et le glissement de l'arc est accéléré. Ainsi, la vitesse de l'arc augmente avec le débit de gaz. En revanche, pour des débits supérieurs à $0,4\ Nm^3/h$, la fréquence reste quasi-constante. On constate que ce résultat n'est pas cohérent avec le phénomène décrit précédemment. Il apparaît donc que, dans nos conditions expérimentales, il existe « un débit limite » (ici $0,4\ Nm^3/h$) au dessus duquel la vitesse de l'arc reste constante.

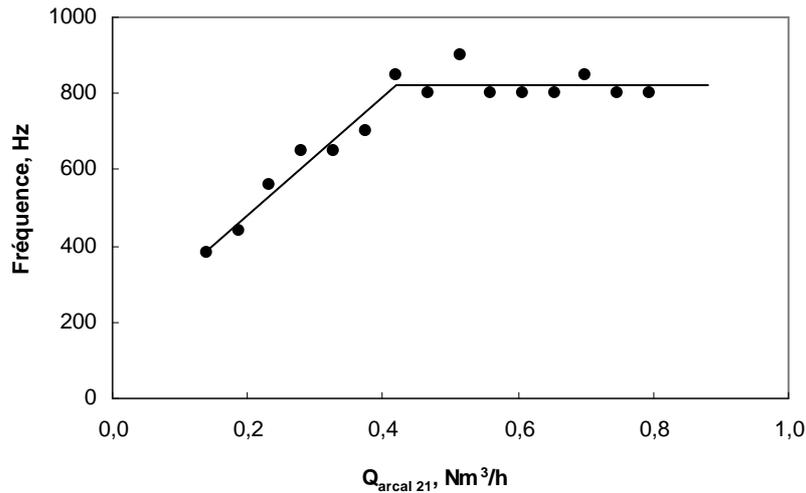


Figure III. 22 : Evolution de la fréquence du signal en fonction du débit de gaz en régime « glidarc » pour $I_{\text{consigne}} = 0,4 \text{ A}$ avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$.

- **Influence du courant**

Pour un débit de gaz fixé, l'augmentation du courant tend à diminuer la valeur de la tension moyenne aux bornes de l'arc (figure III.23). Ce résultat est cohérent ; en effet, l'augmentation du courant entraîne une augmentation de la conductivité électrique et de la section de l'arc (expansion thermique) et donc une diminution de la valeur de sa résistance, soit une diminution de la tension.

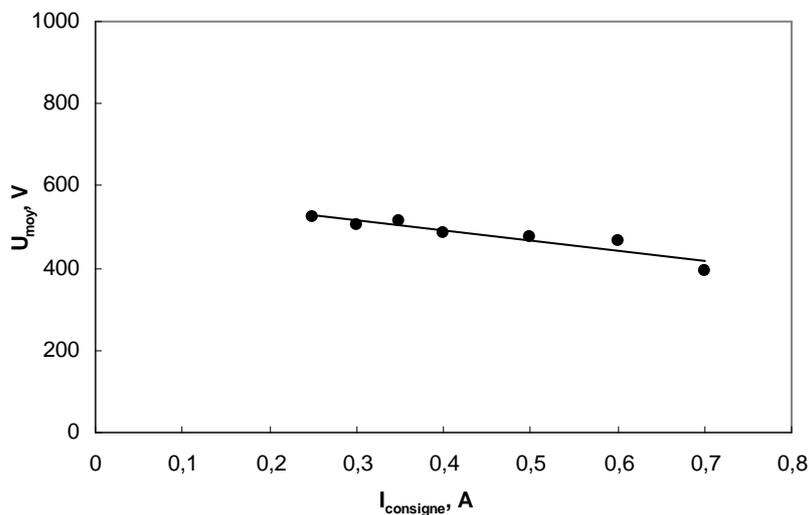


Figure III. 23 : Evolution de la tension moyenne de la décharge en fonction du courant en régime « glidarc » avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$ et $Q_{\text{arcal 21}} = 0,374 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

D'après la figure III.24, il apparaît qu'une augmentation du courant fait diminuer la fréquence du régime « glidarc ». Ce résultat est cohérent ; en effet, l'augmentation du courant tend à augmenter la

section de l'arc et donc à le « consolider ». La durée de vie de l'arc est prolongée d'où une diminution de la fréquence du signal.

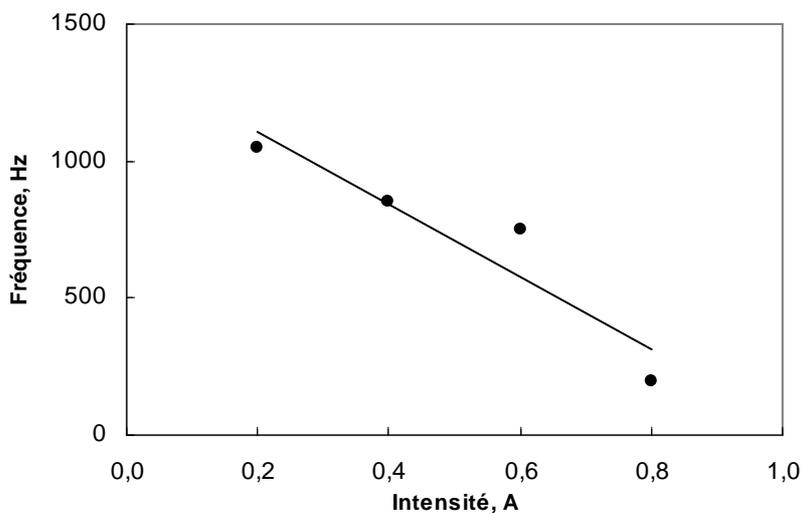


Figure III. 24 : Evolution de la fréquence du signal en régime arc glissant en fonction du courant avec la tuyère cylindrique de 50 mm et $Q_{\text{arcal } 21} = 0,794 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

➤ Régime continu

• Influence du débit

La figure III.25 présente l'évolution de la tension moyenne de la décharge en fonction du débit de gaz pour un courant de consigne fixé à 0,8 A en régime continu. Il apparaît que la tension est une fonction légèrement décroissante du débit de gaz. Ce résultat est à l'opposé de celui escompté ; en effet, une augmentation du débit, conduisant au refroidissement de l'arc et à la diminution de sa section, associée à une longueur d'arc relativement constante (régime continu) devrait logiquement s'accompagner d'une augmentation de la tension.

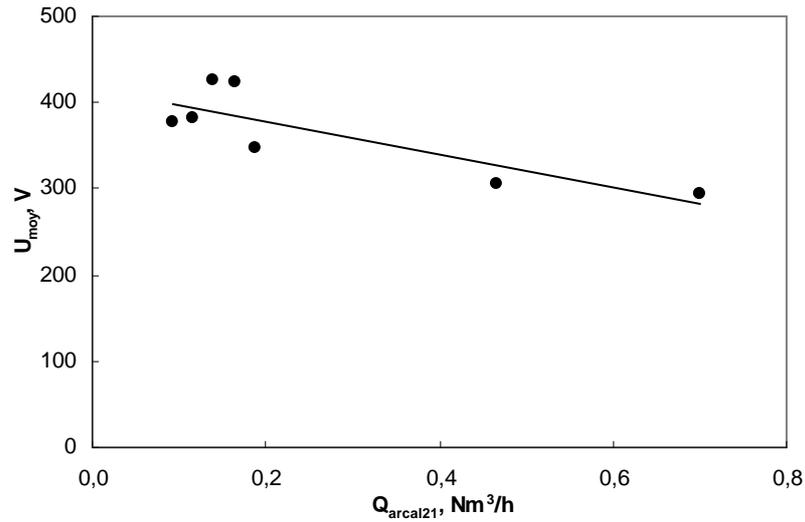


Figure III. 25 : Evolution de la tension moyenne en fonction du débit d'arcal 21 en régime continu. $I_{\text{consigne}} = 0,8 \text{ A}$. Tuyère cylindrique de 50 mm.

- **Influence du courant**

En régime continu, la tension décroît linéairement avec l'augmentation du courant (figure III.26). Ceci s'explique par l'augmentation de la section de l'arc et de la conductivité électrique qui conduisent à la diminution de la résistance de l'arc.

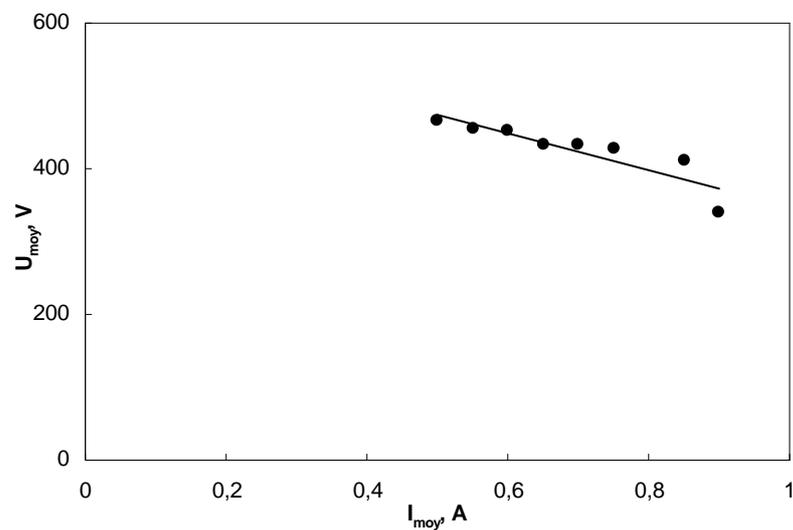


Figure III. 26 : Evolution de la tension moyenne en fonction du courant en régime continu avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$ et $Q_{\text{arcal 21}} = 140 \text{ NI/h}$.

I.1.1.4. Conclusion

Ces essais mettent en évidence l'existence de trois régimes de fonctionnement de l'arc : le régime filamentaire, le régime « glidarc » et le régime continu, en fonction des valeurs de courant de consigne, des débits de gaz plasmagène et de la longueur de la tuyère. Le couplage d'une résistance de ballast connectée en série avec la source électrique ne modifie pas les courants de transition entre les différents régimes.

Le résultat principal de cette étude est qu'il n'existe pas de condition opératoire particulière (débit de gaz et courant) permettant d'obtenir un arc non thermique évoluant dans des conditions de fonctionnement stable. En effet, d'une part, il est observé que l'arc reste confiné à l'intérieur de l'électrode cylindrique en évoluant essentiellement dans les régimes : filamentaire et « glidarc, et d'autre part, il apparaît que le passage du régime « glidarc » au régime continu s'accompagne du passage de l'arc du domaine des arcs non thermiques à celui des arcs thermiques.

L'utilisation de la source hacheur-dévolteur ne semble donc pas adaptée à notre cas d'étude. Il faut rappeler que **la conception de cette source s'est appuyée sur l'alimentation de décharges non thermiques à l'air pour une configuration d'électrode de type pointe-pointe [3]. Nous sommes confrontés au phénomène du couplage entre la source électrique et le plasma.** Lors de l'élaboration de la source, cette problématique a bien été identifiée, et Salanne J. -P. [3] indique que la source est modulable. Ainsi, la technologie développée au niveau de la carte de commande, pour le contrôle du courant instantané dans la décharge par une hystérésis à fréquence fixe, peut être exploitée pour un autre dispositif de décharge moyennant des réglages , voire des re-dimensionnements des composants de l'électronique de puissance (comme l'inductance par exemple) afin de prendre en compte les caractéristiques dynamiques de notre dispositif de décharge.

I.1.2. Source électrotechnique

I.1.2.1. Régimes de fonctionnement

L'alimentation de la torche plasma par la source électrotechnique conduit à l'obtention de deux régimes de fonctionnement : le régime de l'arc glissant et le régime continu. En effet, contrairement à l'alimentation avec la source hacheur – dévolteur, le régime filamentaire n'est jamais observé et il est impossible d'évoluer dans les différents régimes de fonctionnement par simple variation du courant dans la décharge. Pour une géométrie de tuyère et un gaz plasmagène fixés, le régime de l'arc glissant apparaît comme un régime de transition vers le régime continu.

Dans cette partie, le régime de l'arc glissant et le régime continu observés avec la source électrotechnique sont décrits.

a. Régime de l'arc glissant

La figure III.27 rappelle de façon schématique le phénomène de l'arc glissant tandis que la figure III.28 présente l'évolution temporelle expérimentale du courant et de la tension de la décharge dans le régime « glidar ».

Au cours du phénomène de claquage se déroulant au niveau de la distance inter-électrode la plus faible (distance pointe de l'électrode-A sur la figure III.27), le gaz plasmagène est ionisé et par conséquent, le milieu, initialement isolant, devient conducteur. Ceci explique que la tension aux bornes de l'arc chute brusquement de sa valeur maximale (égale à la tension de claquage) à sa valeur minimale tandis que le courant augmente brusquement de sa valeur minimale à sa valeur maximale (figure III.28). Sous l'effet du flux gazeux, l'arc est soufflé : le pied de l'arc rattaché à la pointe de l'électrode est fixe (point A) tandis que l'autre pied se déplace le long de la tuyère cylindrique (Figure III.27, point B). Ainsi, l'arc s'allonge progressivement ce qui provoque une augmentation de la tension et une diminution du courant à ses bornes. Lorsque la tension de l'arc atteint la valeur de la tension de claquage, un nouvel arc se crée à la position où le champ électrique est égal à la tension de claquage. En général, l'arc se réamorçait au niveau de la distance inter-électrode la plus faible. Ce phénomène est périodique.

Contrairement à la courbe d'évolution temporelle du courant aux bornes de la décharge obtenue lors de l'utilisation de la source « hacheur-dévolteur », le signal du courant évolue en « dents de scie » (figure III.28).

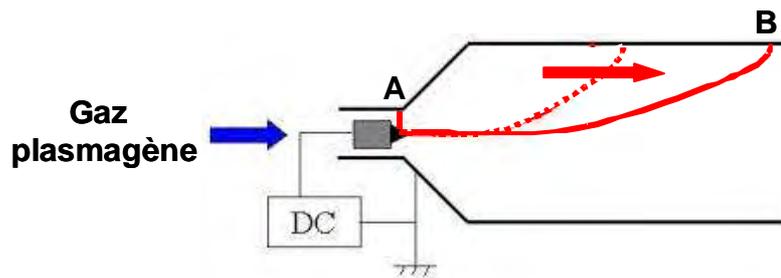


Figure III. 27 : Représentation schématique du phénomène de l'arc glissant.

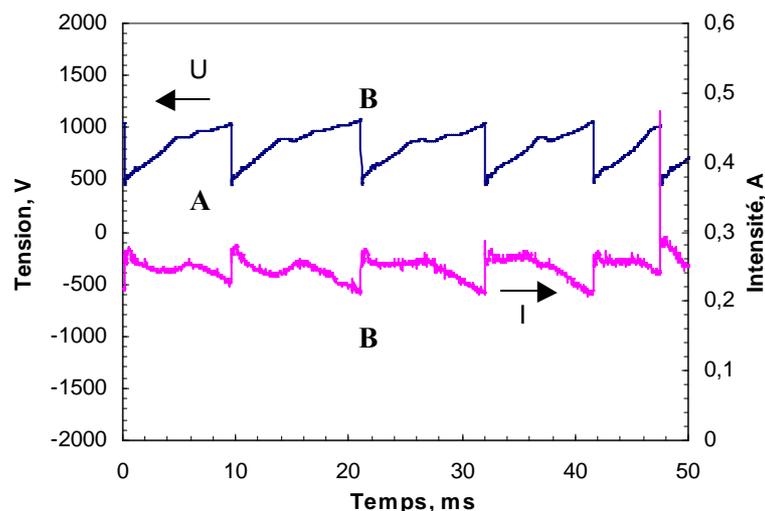


Figure III. 28 : Evolution temporelle du courant et de la tension de la décharge dans le régime « glidarc ». Conditions expérimentales : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω , $Q_{\text{arcal 21}} = 200$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

Les figures III.29 et III.30 présentent respectivement les courbes caractéristiques tension-courant théoriques de la décharge et de la source électrique ainsi que la courbe expérimentale de l'évolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge. Il apparaît que la caractéristique de la décharge évolue au cours du temps en fonction de son allongement. La tension évolue entre une valeur minimale et maximale correspondant à la tension avant et après amorçage de l'arc (Points A, B sur figure III.29 et 30). Ainsi, au cours d'une période, les points de fonctionnement de l'arc se déplacent sur le segments AB, les points A et B correspondant aux points d'intersection de la caractéristique de la source électrique avec la caractéristique de deux arcs de longueurs différentes.

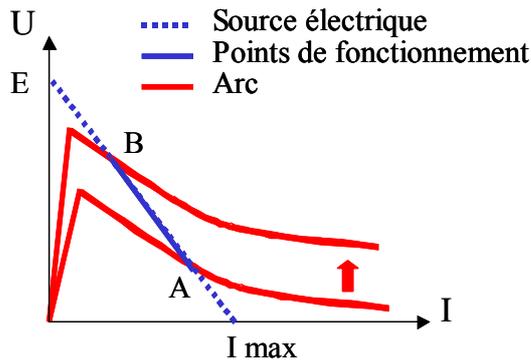


Figure III. 29 : Schéma de l'évolution du point de fonctionnement de la décharge.

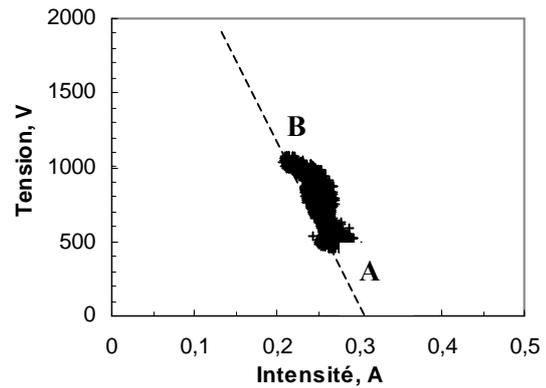


Figure III. 30 : Evolution dynamique du point de fonctionnement de la décharge. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω , $Q_{\text{arcal 21}} = 200 \text{ NI/h}$ et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100 \text{ mm}$.

b. Régime continu

Lors d'un fonctionnement prolongé de la torche, le régime de fonctionnement de l'arc, initialement de type « glidarc », devient continu (figure III.31). Il semble que ce régime soit lié à des phénomènes thermiques. En effet, il peut être corrélé à l'échauffement de la tuyère cylindrique qui conduit l'arc à déterminer un point d'accrochage préférentiel (à l'extérieur ou bien à l'intérieur de la tuyère) sur lequel il s'établit. Un arc continu est formé. Sa longueur est fixée et sa tension est inférieure à la tension de claquage. Le régime continu constitue le régime le plus fréquemment observé. **La fréquence du signal est de 100 Hz et correspond à celle du signal d'entrée de 50 Hz redressée** (figure 31).

La longueur de la tuyère est le paramètre principal influençant le régime continu. Le fonctionnement de la torche dans ce régime est extrêmement stable au cours du temps et le plasma est homogène. Ceci explique que ce régime soit retenu pour la réalisation des différents essais expérimentaux lors de l'injection de l'hydrocarbure et du précurseur catalytique.

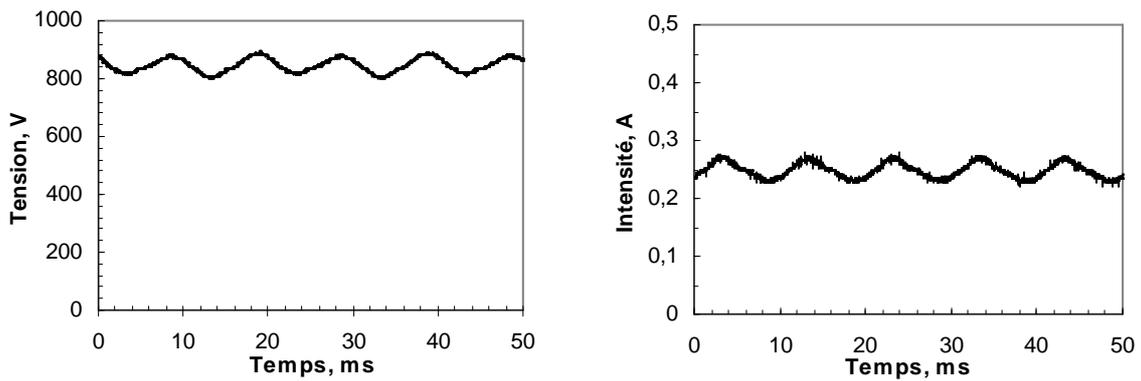


Figure III. 31 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω , $Q_{\text{arcal 21}} = 150$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

I.1.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène

Cette étude présente l'influence du débit de gaz plasmagène sur les grandeurs caractéristiques de l'arc, telles la tension, du courant, la puissance et la résistance de l'arc, ainsi que son comportement observé visuellement dans les conditions opératoires suivantes. La source électrique est utilisée avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω . Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm est utilisée.

En régime continu, on observe que la tension moyenne aux bornes de la décharge est une fonction croissante du débit de gaz injecté (figure III.32). L'augmentation de la tension moyenne s'explique par l'augmentation de la résistance de l'arc (figure III.33), celle-ci étant fonction de la conductivité électrique, de la section de l'arc et de la longueur de l'arc. Or en régime continu, la longueur de l'arc reste relativement constante et proche de la longueur de la tuyère ; aussi, seules la résistivité et la section varient. Un débit de gaz élevé tend à refroidir l'arc et donc à faire chuter sa résistivité et sa section expliquant ainsi l'augmentation de la résistance.

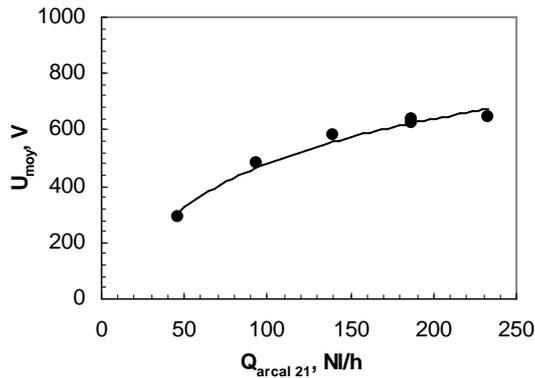


Figure III. 32 : Evolution de la tension moyenne aux bornes la décharge en fonction du débit d'arc 21. Tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

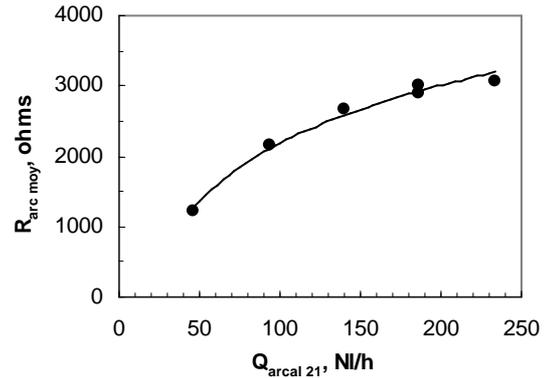


Figure III. 33 : Evolution de la résistance de la décharge en fonction d'arc 21. Tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

La figure III.34 présente la caractéristique de la décharge, celle-ci est équivalente à celle des décharges non thermiques (pente de la courbe négative).

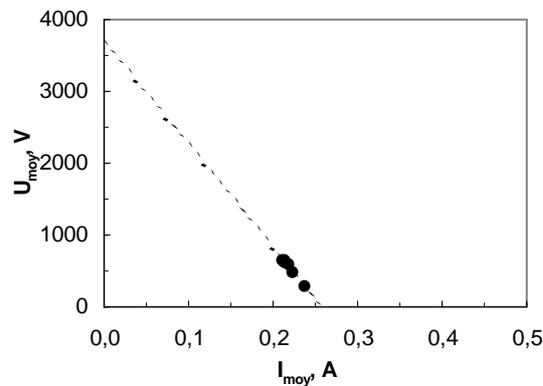


Figure III. 34 : Caractéristique de la décharge dans les conditions de fonctionnement suivantes : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω . Tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

Enfin, on observe que le débit de gaz plasmagène modifie l'aspect du plasma (photographies de la figure III.35). Pour des débits faibles, le jet à la sortie de la torche est étroit et brillant avec un panache pouvant atteindre près de quinze centimètres. Il semble que ce régime d'écoulement soit de type laminaire (figure V.37). A forts débits, le plasma se présente sous la forme d'un dard étalé de longueur inférieure à celui du cas précédent. Dans ce cas, le régime d'écoulement peut être décrit comme turbulent. Dans la littérature, le débit de gaz et le courant sont deux paramètres connus pour avoir une

influence sur le régime de fonctionnement de la torche soit en régime laminaire, soit en régime turbulent [4].



Figure III. 35 : Photographies du plasma pour des débits d'arcél 21 égaux à 93 NI/h (à gauche) et 140 NI/h (à droite). Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, résistance de ballast égale à 4700 Ω , tuyère cylindrique de longueur L = 50 mm.



Figure III. 36 : Photographie du plasma en régime laminaire. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et la tuyère de cylindrique de longueur L = 100 mm.

I.1.2.3. Influence de la nature du gaz plasmagène

La puissance injectée dans le milieu dépend des paramètres physiques du gaz (viscosité, masse spécifique du gaz, coefficient de conductivité thermique...). Les figures III.37 et III.38 présentent l'évolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz pour des gaz plasmagènes de différentes natures. Il apparaît que les puissances obtenues avec l'hélium et l'argon purs sont similaires et d'environ 50 W tandis que l'emploi d'arcal 21 permet d'atteindre des puissances de l'ordre de 180 W. Outre l'augmentation de l'énergie dissipée au milieu, l'utilisation d'arcal 21 conduit à l'obtention d'un plasma homogène. En effet, avec l'argon pur par exemple, l'arc est extrêmement mobile, donc instable, et conduit à un plasma hétérogène (figure III.39). Avec l'hélium, l'arc reste confiné à l'intérieur de la tuyère cylindrique.

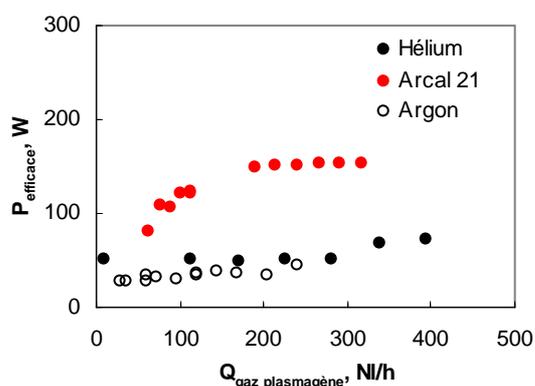


Figure III. 37 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz pour différentes natures de gaz plasmagène. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

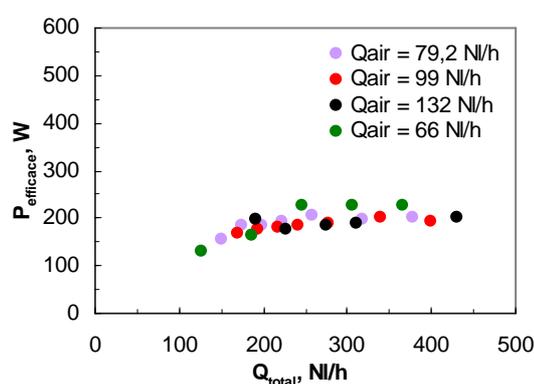


Figure III. 38 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz pour des mélanges argon – air de différentes compositions. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

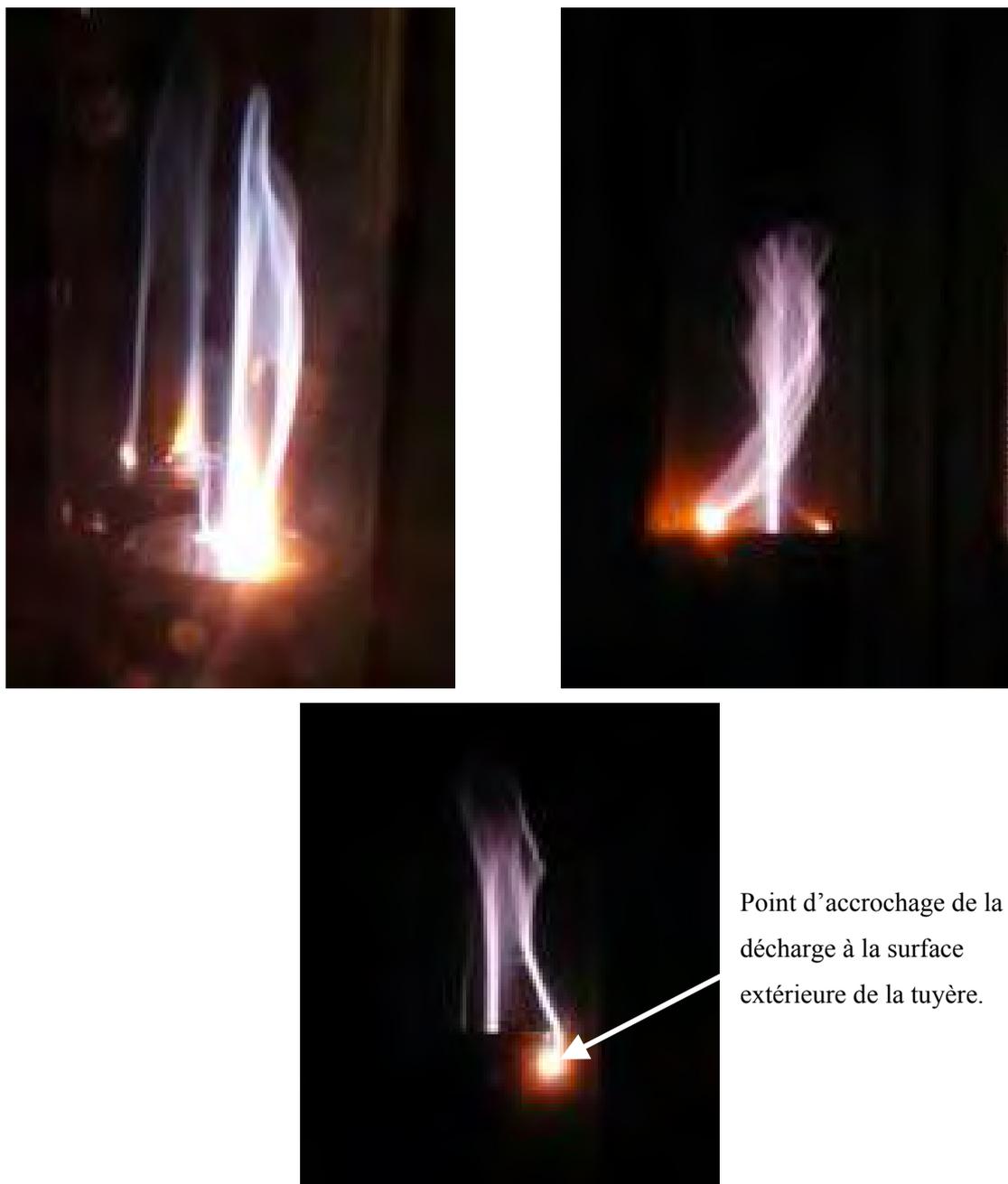


Figure III. 39 : Photographies du plasma avec l'argon pour gaz plasmagène.

La figure III.40 présente l'évolution de la puissance efficace de la décharge pour des gaz plasmagènes de différentes compositions air - argon et différents débits de gaz. Il apparaît que pour un débit total compris entre 100 et 400 NI/h, la puissance efficace maximale est égale à 200 W.

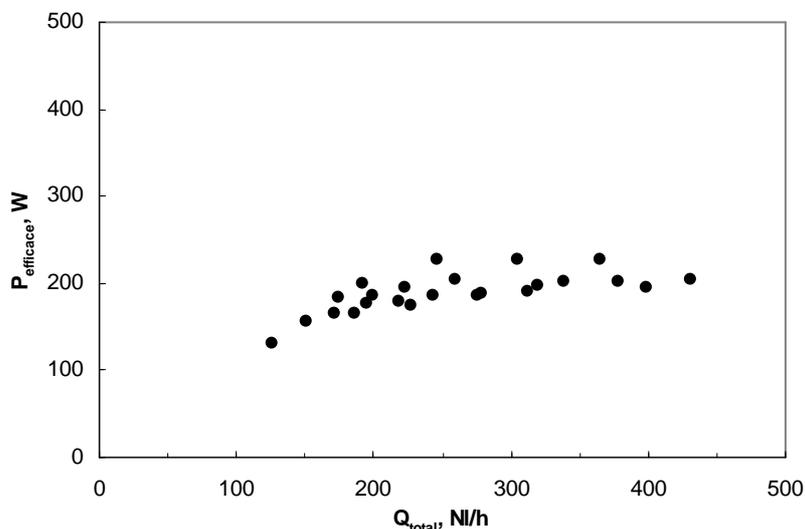


Figure III. 40 : Evolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit de gaz total pour des gaz plasmagènes de compositions différentes en air-argon ($0.18 < x_{\text{air}} < 0.58$) et différents débits de gaz ($126 \text{ NI/h} < Q_{\text{total}} < 400 \text{ NI/h}$). Conditions opératoires : source électrotechnique, une tension de sortie de 2500 V en sortie, une résistance de 9400Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100 \text{ mm}$.

La figure III.41 présente la courbe caractéristique tension moyenne - courant moyen de la décharge alimentée par des gaz plasmagènes de différentes natures tels que l'hélium, l'argon, l'arcal 21 et des mélanges gazeux de composition différente en air-argon et en argon-hydrogène. Toutes les caractéristiques de la décharge sont alignées sur une droite correspondant à la caractéristique de la source électrique (figure III.41, trait discontinu). Ainsi, si la nature du gaz plasmagène permet de faire varier la puissance injectée dans le milieu, **la puissance maximale est imposée par la source électrique**. En effet, en effectuant une régression linéaire à partir des valeurs (U_{moy} , I_{moy}) obtenues expérimentalement, nous obtenons une droite que l'on peut assimiler à la caractéristique de la source électrique. A partir de celle-ci, on accède à la valeur du courant maximal, I_{max} , égal à 0,138 mA et à la tension maximale égale à 1633 V. Par conséquent, il apparaît que lors de l'utilisation de la source électrotechnique avec une tension de 2500 V, une résistance de 9400Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 50 \text{ mm}$, la puissance maximale pouvant être injectée dans le milieu est égale à 225 W quelle que soit la nature du gaz plasmagène employé.

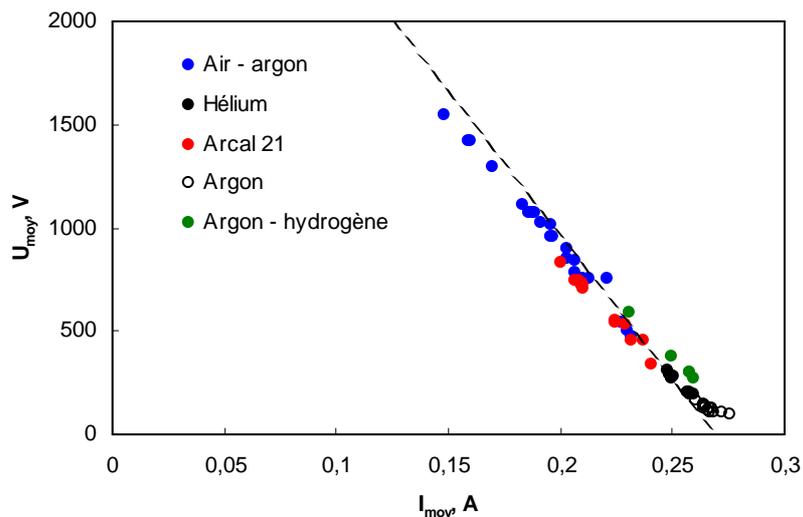


Figure III. 41 : Caractéristique tension moyenne – courant moyen de la décharge pour différentes natures de gaz plasmagène (mélanges de composition variable en air-argon, argon-hydrogène ; hélium, arcal 21). Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

Conclusion :

L'arc 21 permettant d'obtenir un plasma homogène évoluant dans un régime de fonctionnement stable, ce gaz plasmagène est choisi pour les essais de synthèse de nanostructures de carbone. De plus, par rapport à l'argon et l'hélium, l'arc 21 permet d'obtenir des puissances efficaces de décharges supérieures (de l'ordre du double). L'emploi de mélange de différentes compositions en air et argon permet d'atteindre des valeurs de puissance similaires à celles de l'arc 21 tout en ayant un comportement relativement stable du plasma. Dans ce cas, le choix du gaz plasmagène détermine l'atmosphère du plasma ; en effet, avec des mélanges gazeux dont la composante en air est importante, le milieu est oxydant alors que l'emploi de gaz neutre, comme l'argon pur, crée des conditions de travail inertes.

I.1.2.4. Influence de la résistance de ballast

La figure III.42 présente l'évolution des valeurs moyennes de la tension et du courant aux bornes de la décharge pour différentes valeurs de la résistance de ballast. Pour une valeur de résistance de ballast donnée, on constate que les points de fonctionnement évoluent sur un segment de droite qui correspond à la caractéristique de la source. Ces résultats confirment que plus la résistance de ballast est élevée, plus le point de fonctionnement se situe au niveau des faibles courants, et plus la pente de la caractéristique est élevée. Connaissant la valeur de la résistance de ballast, ces résultats permettent d'évaluer la valeur de la résistance interne de la source, soit $3885 \Omega \pm 7,8 \%$.

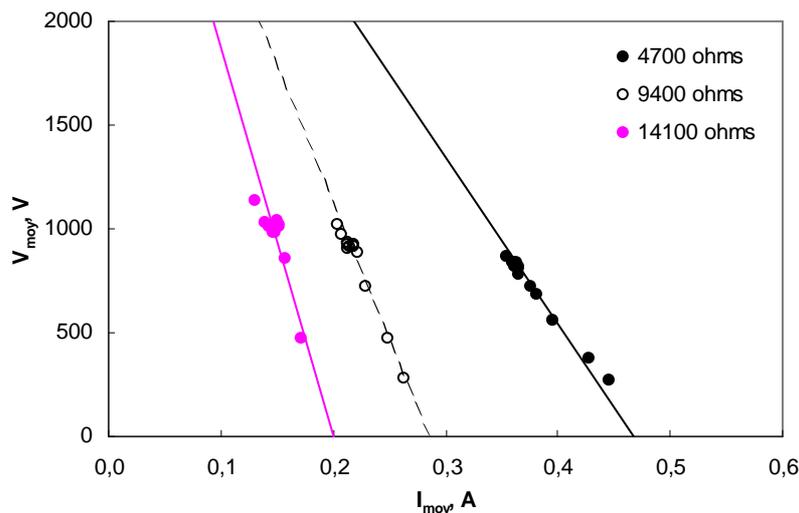


Figure III. 42 : Caractéristique tension moyenne - courant moyen de l'arc pour différentes valeurs de résistance de ballast. Essai réalisé avec la source électrotechnique pour une tension de sortie de 2500 V et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

I.1.2.5. Influence de la longueur de la tuyère

Cette étude est réalisée avec une tension de sortie de la source égale à 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω . Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et le seul paramètre variable de l'étude est la longueur des tuyères cylindriques. La figure III.43 présente l'évolution de la puissance efficace de la décharge en fonction du débit d'arcal 21 injecté. La puissance efficace pour la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm est supérieure à celle obtenues avec la tuyère $L = 50$ mm. Ce premier résultat est cohérent puisque l'augmentation du débit de gaz tend à allonger l'arc et donc à augmenter la tension. En revanche, il apparaît que la puissance pour la tuyère cylindrique de longueur $L = 150$ mm est inférieure à celle pour $L = 100$ mm. Ce résultat est inverse à celui attendu. Il est probable qu'avec la tuyère de longueur $L = 100$ mm, l'arc arrive à s'accrocher à la sortie de la tuyère tandis qu'avec la tuyère de longueur $L = 150$ mm, l'arc n'arrive pas à atteindre un point d'accrochage particulier et donc sa longueur est inférieure.

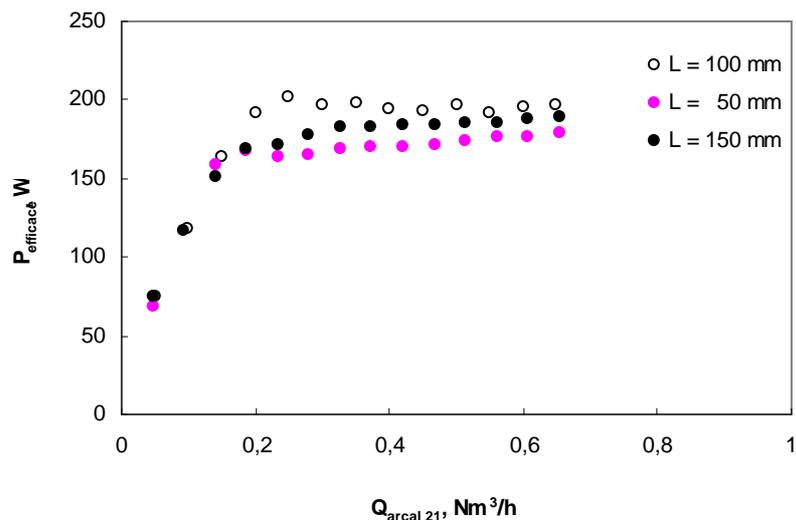


Figure III. 43 : Evolution de la puissance efficace en fonction du débit de gaz pour des tuyères cylindriques de longueurs différentes. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 ohms.

La figure III.44 présente la caractéristique des valeurs moyennes de la tension et du courant aux bornes de la décharge pour des tuyères cylindriques de longueur différente. L'ensemble des points de fonctionnement de la décharge se situe sur la courbe caractéristique de la source électrique (trait discontinu).

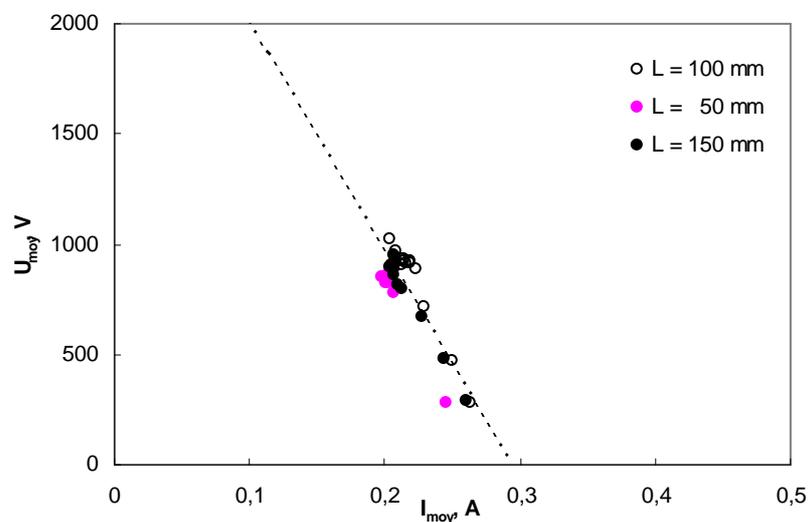


Figure III. 44 : Caractéristique tension moyenne – courant moyen de la décharge pour des tuyères cylindriques de différente longueur. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 ohms.

I.1.2.6. Conclusion

Le principal avantage des sources électrotechniques est leur grande robustesse. Elles permettent en outre de contrôler de façon efficace le courant , et par conséquent la puissance, aux bornes de la décharge en faisant varier la valeur de la résistance de ballast.

Toutefois, cette dernière opération de réglage ne peut s'effectuer qu'à l'arrêt de la source électrique. De plus, le rendement énergétique avec ce type de source est médiocre.

Néanmoins, l'ensemble des essais expérimentaux réalisés avec cette source en faisant varier différents paramètres opératoires, tels que la valeur de la résistance de ballast, la longueur de l'électrode cylindrique et la nature du gaz plasmagène, a montré l'existence de conditions particulières conduisant à l'obtention d'un plasma homogène évoluant dans un régime de fonctionnement très stable, de type continu avec l'emploi d'arcal 21.

I.1.3. Comparaison des deux sources électriques

Dans cette partie, nous avons comparé la tension et le courant de la décharge lorsque la torche est alimentée soit par la source électrotechnique, soit par la source hacheur-dévolteur. Cette étude a pour objectif principal de mettre en évidence le couplage existant entre la source et le plasma.

Pour une tuyère, un débit de gaz plasmagène et un courant de consigne fixés, le régime de fonctionnement de la décharge diffère selon la source électrique qui l'alimente.

Par exemple, avec la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm, un débit d'arcal 21 fixé à 607 NI/h et un courant de consigne fixé à 0,21 A, la décharge évolue dans le régime « glidarc » lorsqu'elle est alimentée par la source électrotechnique (figure 45) et dans le régime filamentaire avec la source hacheur-dévolteur (figure 46).

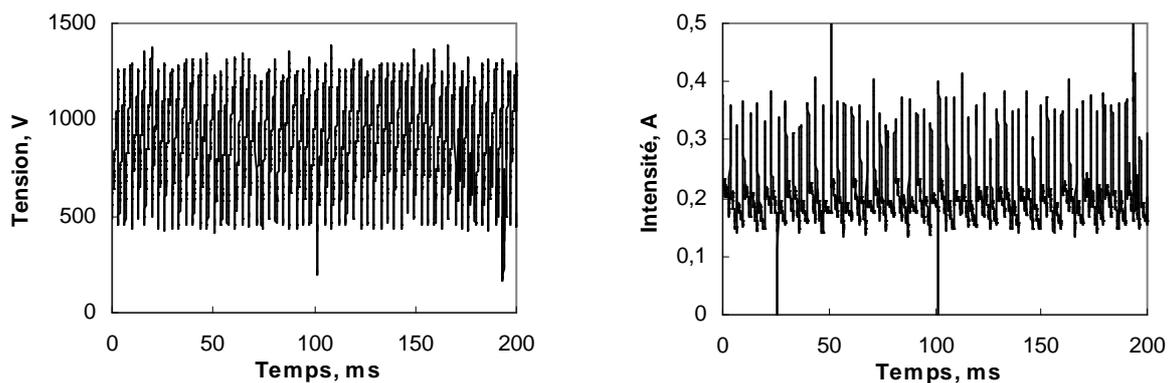


Figure III. 45 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms soit $I_{\text{moyen}} = 0,21$ A, $Q_{\text{arcal } 21} = 607$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L=50$ mm.

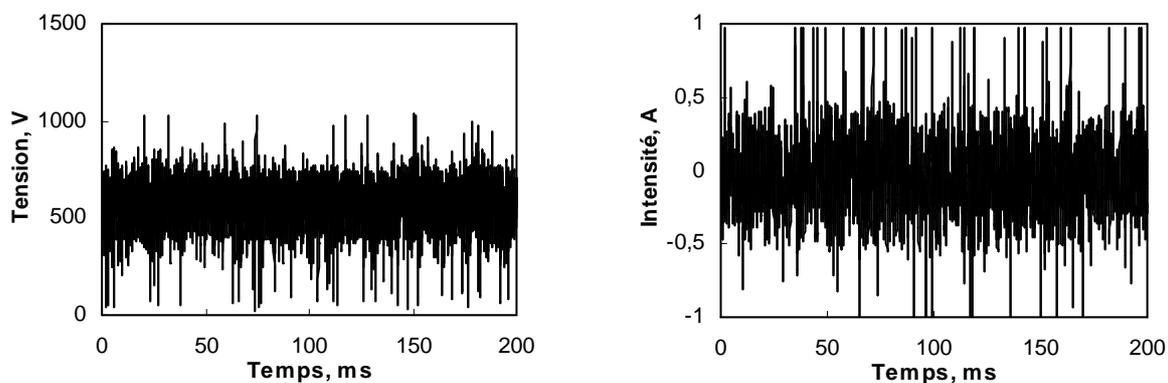


Figure III. 46 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime filamentaire. Source hacheur-dévolteur, $I_{\text{consigne}} = 0,21$ A, $Q_{\text{arcal } 21} = 607$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 50$ mm.

Les deux sources électriques sont comparées pour un régime de fonctionnement « glidarc » avec une tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm et un débit de gaz égal à 420 NI/h. La consigne du courant est fixée à 0,21 A. La figure III.47 présente l'évolution de la tension et du courant de la décharge lorsque la torche est alimentée par la source électrotechnique. Dans ces conditions, la fréquence du « glidarc » est d'environ 210 Hz, la tension efficace de 936 V et le courant efficace de 0,219 A.

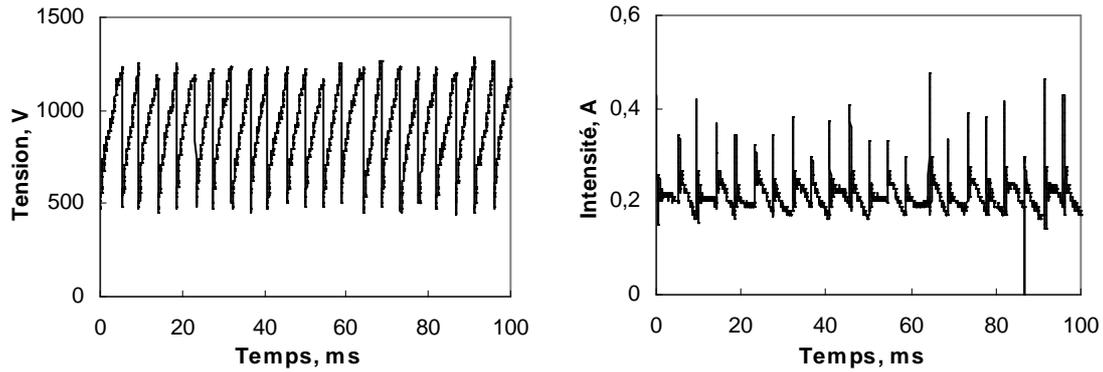


Figure III. 47 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms, soit $I_{moy} = 0,21$ A, $Q_{arcal\ 21} = 420$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

La figure III.48 représente l'évolution temporelle de la tension et du courant en régime « glidarc » lorsque la torche est alimentée par la source hacheur-dévolteur. La tension évolue en « dents de scie » comme dans le cas précédent mais la fréquence du signal est plus élevée et d'environ 1100 Hz. La tension efficace est de 334 V, tandis que le courant efficace égal à 0,485 A indique que le courant de consigne imposé n'est pas respecté. La fréquence élevée du signal peut s'expliquer par le fait que l'arc est confiné à la base de la tuyère, son allongement doit être restreint et donc son réamorçage fréquent. Ces conditions correspondent aux limites de la source hacheur-dévolteur ; en effet, le signal du courant présente de grandes fluctuations et sa régulation à 0,21 A n'est pas réalisée.

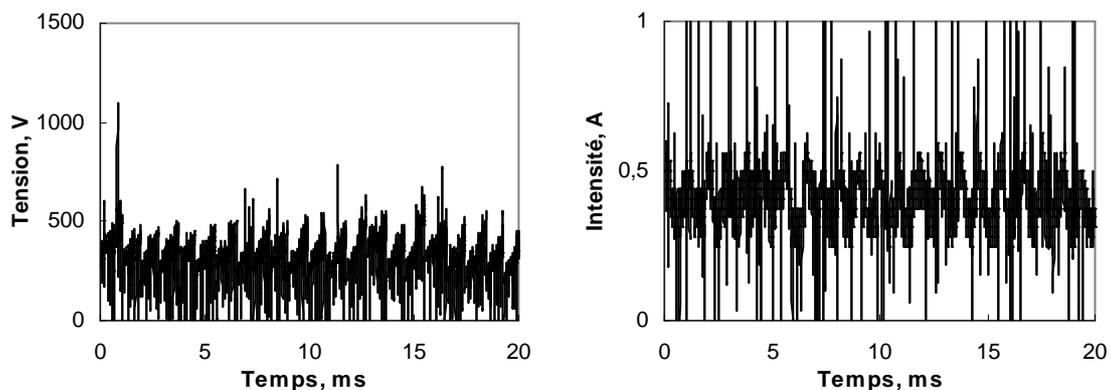


Figure III. 48 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) de la décharge en régime « glidarc ». Source hacheur - dévolteur, $I_{consigne} = 0,21$ A, $Q_{arcal\ 21} = 420$ NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

Enfin , on remarque, d'après la figure III.49, que l'amplitude du bruit pour la source hacheur-dévolteur est supérieure à celle de la source électrotechnique.

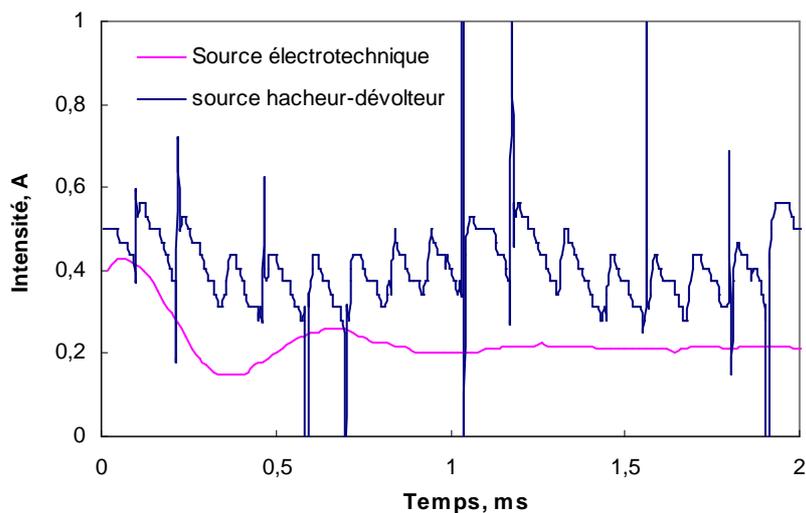


Figure III. 49 : Evolution temporelle du courant pour une décharge alimentée par la source électrotechnique et par une source de type hacheur – dévolteur. Tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm et $Q_{\text{arcal 21}} = 420$ NI/h.

I.1.4. Conclusion

Différentes géométries de torche fonctionnant à haute tension et faible courant ont été développées. Ces torches couplées à deux sources électriques différentes, une source électrotechnique et une source de type « hacheur-dévolteur », ont été caractérisées électriquement et ont conduit aux principaux résultats suivants.

Pour une géométrie d'électrode cylindrique fixée, la source « hacheur-dévolteur » permet d'atteindre trois régimes de fonctionnement de l'arc :

- le régime filamentaire, gouverné essentiellement par les caractéristiques de la source électrique,
- le régime « glidarc », régime de transition, gouverné par les caractéristiques de la source et les effets hydrodynamiques liés à la géométrie de la torche,
- un régime continu, gouverné par les effets hydrodynamiques de la torche et les effets thermiques (échauffement de la torche).

Les domaines d'existence de ces régimes dépendent de la géométrie de la tuyère et de la nature du gaz plasmagène. Le principal avantage de ce type de source est que le courant injecté est indépendant de la géométrie de la torche et peut être modifié de façon continue.

Les essais réalisés avec la source hacheur-dévolteur, l'arcal 21 et les tuyères cylindriques de longueur $L = 50$ mm et $L = 100$ mm, mettent en évidence que dans notre gamme de débits, compris entre 0 et 500 NI/h, le régime de fonctionnement est essentiellement de type filamentaire ou « glidarc ». De plus, l'arc reste confiné à l'intérieur de la tuyère. Les limites de la source, caractérisées par le régime

filamentaire, ont été mises en évidence et résultent du phénomène de couplage existant entre la source et la décharge qu'elle alimente. **Elaborée pour alimenter des décharges glissantes à l'air pour un dispositif avec une géométrie d'électrode de type pointe-pointe, cette source ne semble pas adaptée pour alimenter notre dispositif de décharge dont les caractéristiques sont très distinctes du modèle d'étude de base.** Pour un fonctionnement optimal, il apparaît que quelques modifications doivent être apportées à la source en vue de l'adapter au comportement dynamique de notre dispositif de décharge.

Les essais avec la source électrotechnique conduisent à l'obtention de deux régimes de fonctionnement de l'arc : le régime « glidarc », atteint lors des premiers instants de fonctionnement du système, et qui évolue rapidement vers le régime continu. L'ajustement des résistances du banc de ballast, réalisé à l'arrêt de la source électrique, permet de limiter le courant dans la décharge. Ces essais ont permis d'identifier l'arcal 21 comme le gaz plasmagène à utiliser lors des essais de synthèse ; en effet, le régime de fonctionnement de l'arc est continu et stable. Ces résultats ont également fixé notre choix sur l'utilisation de la source électrotechnique. Les effets hydrodynamiques, liés à la géométrie de la torche et à la gamme de débits de l'étude, conduisent à fixer une géométrie d'électrode cylindrique particulière. Il s'agit d'une tuyère présentant un cône de 7° à la base et une longueur pouvant varier de 50 à 100 mm.

Enfin dans la dernière partie de l'étude, le couplage entre la source électrique et le plasma a clairement été mis en évidence : pour une tuyère, un débit de gaz et une consigne de courant identiques, le régime de fonctionnement de la décharge est différent selon que le dispositif est alimenté par la source électrotechnique ou par la source hacheur-dévolteur.

I.2. Caractérisation de la conversion par plasma de l'arcal 21

I.2.1. Description des conditions opératoires

La réaction de conversion par plasma du CO₂, contenu dans l'arcal 21, est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires sont les suivantes : la source électrique utilisée est la électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et une tuyère de longueur L = 50 mm avec un diamètre supérieur de 15 mm (figure III.50). La méthode de travail pour la chromatographie en phase gazeuse, CPG, est la méthode *T110_Argon* décrite dans l'annexe. Les mesures CPG sont effectuées pour des débits d'arcal 21 variant entre 93 NI/h et 234 NI/h. Quel que soit le débit de gaz injecté, le régime de fonctionnement de l'arc est de type continu.

La procédure suivie lors de l'essai expérimental est la suivante :

1. Avant la mise en fonctionnement du plasma, une injection d'arcal 21 est effectuée afin de purger le dispositif expérimental. Une analyse CPG permet de confirmer la purge complète du système (soit l'absence d'air dans le milieu) et de vérifier que le système d'analyse est stable (ligne de base stable).
2. Le plasma est ensuite mis en fonctionnement et une étape de préchauffage d'une durée de 30 minutes est réalisée.
3. Pour un débit d'arcal 21 fixé, une première analyse CPG est lancée. tandis que le débit d'arcal 21 est augmenté et fixé à une nouvelle valeur. Chaque analyse CPG a une durée de 10 minutes. Ainsi, un délai de 10 minutes sépare toujours le moment où un débit d'arcal 21 est fixé de l'instant où l'acquisition CPG est effectuée pour ce débit.

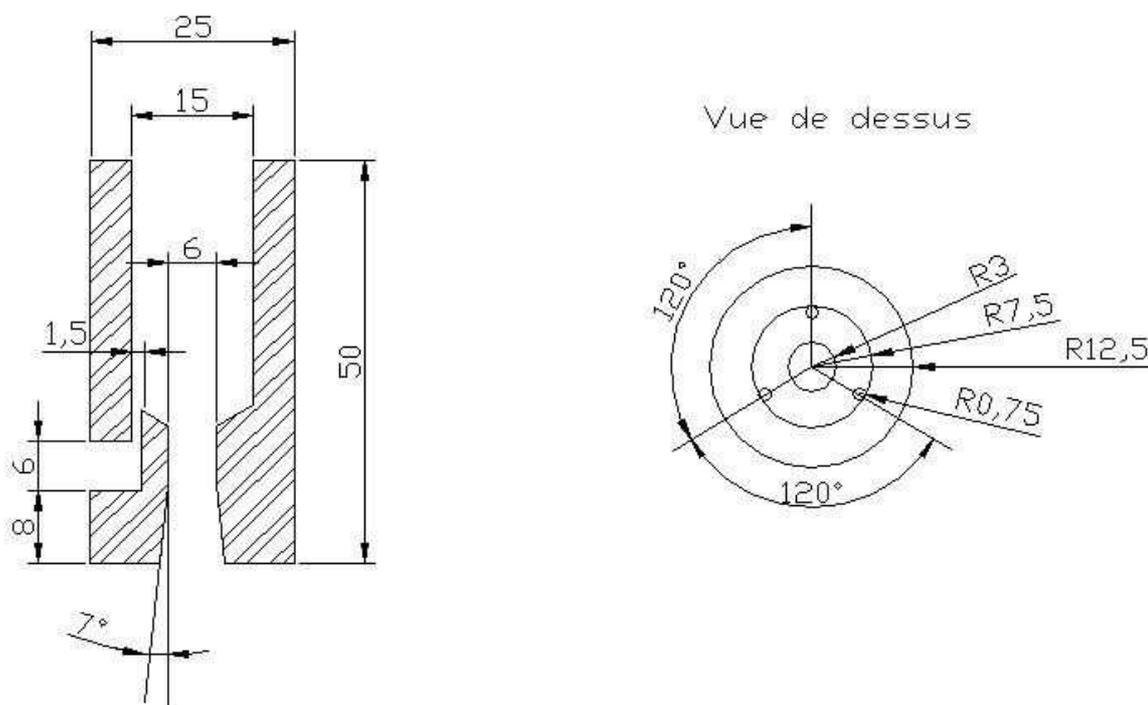


Figure III. 50 : Schémas de la tuyère permettant une injection d'hydrocarbure à la base. Tuyère A.

I.2.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

La figure III.51 présente le chromatogramme pour une injection d'arcal 21 avec un plasma hors fonctionnement. Deux pics correspondant à des temps de rétention de 4,2 et 7,2 minutes sont visibles. Le premier pic à 4,2 minutes indique la présence de CO_2 dans le milieu. Le second pic est attribué à la présence de vapeurs d'eau. Cette dernière quantité est négligeable. En effet, le détecteur utilisé repose sur le principe de la différence de conductivité thermique entre le gaz porteur et le composé gazeux analysé. Ainsi, un signal présentant un pic de forte intensité n'indique en aucun cas que le composé est présent en forte quantité dans le gaz de sortie. Enfin, l'analyse CPG s'effectuant avec l'argon pour gaz porteur, ce dernier n'apparaît donc dans aucun des chromatogrammes (Figure III.51 et III.52).

La figure III.52 et le tableau III.1 mettent en évidence que le CO_2 est converti par plasma en CO et O_2 (Equation III.1). Il apparaît que cette conversion n'est pas totale puisque le pic du CO_2 est visible.



Equation III. 1

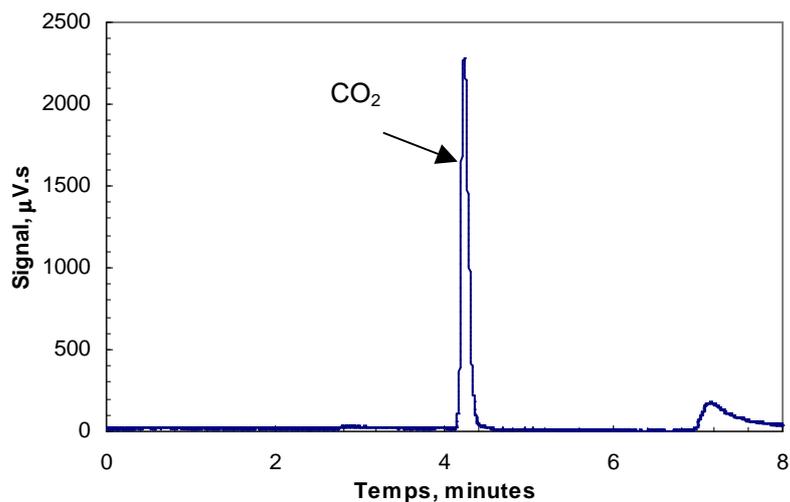


Figure III. 51 : Chromatogramme des gaz de sortie après l'injection d'arcal 21 à 28 NI/h lors de la purge du dispositif expérimental.

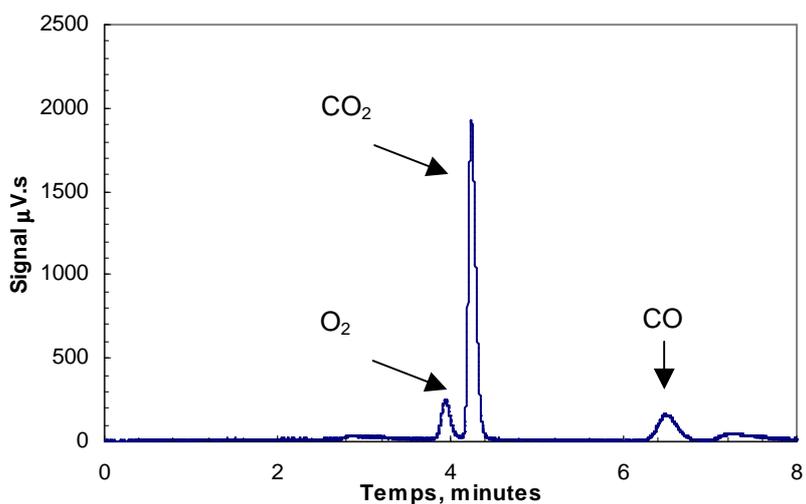


Figure III. 52 : Chromatogramme des gaz de sortie après l'injection d'arcal 21 à 170 NI/h avec le plasma en fonctionnement.

Espèce chimique	Temps de rétention, minutes
O ₂	3,9
CO ₂	4,2
CO	6,4

Tableau III. 1 : Temps de rétention des espèces gazeuses présentes dans les gaz de sortie lors de la réaction de conversion de l'arcal 21 par plasma.

I.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

A partir des données des aires des pics calculées par le logiciel CPG et des données issues de l'étalonnage de l'appareil, la composition volumique du gaz de sortie est déterminée. Ensuite, un bilan de matière permet de déterminer le taux de conversion du CO₂ défini par l'équation III.2.

$$\tau_{CO_2, \%} = \left(\frac{Q_{CO_2 \text{ entrée}} - Q_{CO_2 \text{ sortie}}}{Q_{CO_2 \text{ entrée}}} \right) \times 100 \quad \text{Equation III. 2}$$

La figure III.53 présente les évolutions du taux de conversion du CO₂ et de la composition des gaz de sortie pour différents débits. Il apparaît que le débit n'a pas d'influence sur l'efficacité de la réaction de craquage du CO₂. En effet, quel que soit le débit, la composition volumique des gaz de sortie reste relativement constante et égale à 0,62 % ± 5,4 % pour O₂, 7,5 % ± 0,8 % pour CO₂ et 1,4 ± 2 % pour CO. Quant au taux de conversion globale du CO₂, il est égale à 14,9 % ± 3 %. Ces valeurs sont données avec une erreur relative calculée à partir de l'équation III.3.

$$\delta, \% = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \quad \text{Equation III. 3}$$

Avec n : nombre total d'expériences,

x_i : valeur de la grandeur pour l'essai i ,

\bar{x} : valeur moyenne de la grandeur.

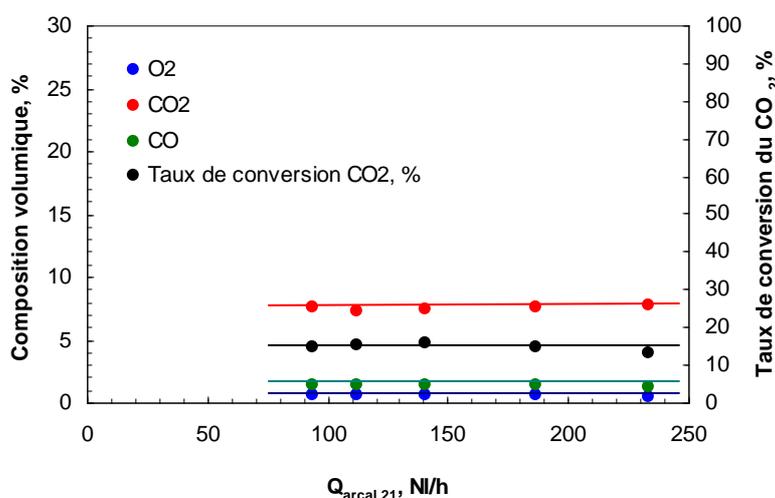


Figure III. 53 : Evolution du taux de conversion en CO₂ et de la composition des gaz de sortie pour différents débits d'arcal 21 injectés. Tuyère A.

I.2.4. Conclusion

Tout d'abord, il est intéressant de signaler que, dans l'étude réalisée, le débit d'arcal 21 n'est pas un paramètre indépendant du système. En effet, la variation du débit du gaz plasmagène conduit également à la variation de l'écoulement au sein du réacteur et du plasma. La source électrique et la géométrie de la tuyère constituent les seuls paramètres indépendants de cette étude. Enfin, bien que les plasmas froids soient connus pour leur efficacité à induire, avec un rendement élevé, les réactions chimiques faisant intervenir l'excitation vibrationnelle des molécules comme par exemple la décomposition du CO_2 [5], cette étude met en évidence que le procédé développé n'est pas efficace pour la conversion du CO_2 . **Toutefois, les résultats obtenus lors des essais permettent de caractériser le procédé, notamment le volume réactionnel, grâce à l'étude de modélisation de cinétique chimique (chapitre V).**

II. Caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure

II.1. Problématique liée à l'injection d'hydrocarbure

Le protocole opératoire des essais avec injection d'hydrocarbure se décompose en trois étapes :

1. le préchauffage,
2. l'injection de l'hydrocarbure et le déroulement de la réaction de craquage,
3. l'arrêt de l'injection et de la source électrique.

L'étape de préchauffage dure en général 30 minutes. Elle consiste en l'injection du gaz plasmagène à un débit fixé. La figure III.54 présente l'évolution de la température lors de cette étape. Le dard du plasma de couleur bleuté est nettement visible, celui-ci peut mesurer entre 10 à 15 cm en fonction des conditions opératoires (figure III.55). Au cours de cette étape, le régime de l'arc, initialement de type « glidarc », se stabilise et devient un régime continu.

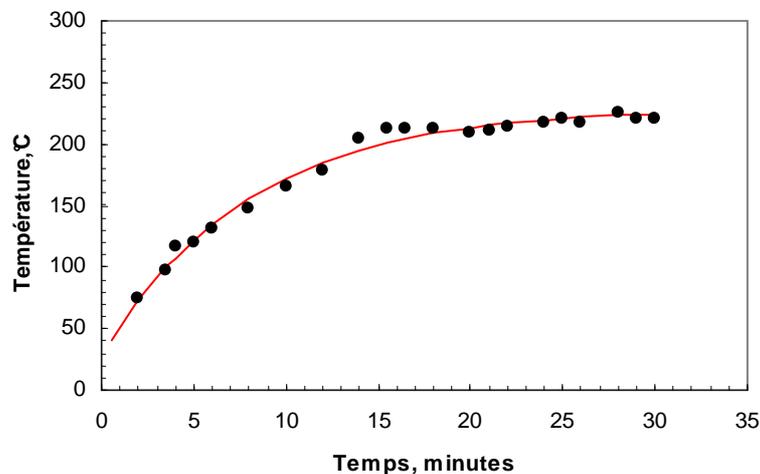


Figure III. 54 : Evolution temporelle de la température au cours de l'étape de préchauffage réalisée dans les conditions suivantes : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm. Le thermocouple est placé 20 cm au dessus de la tuyère.

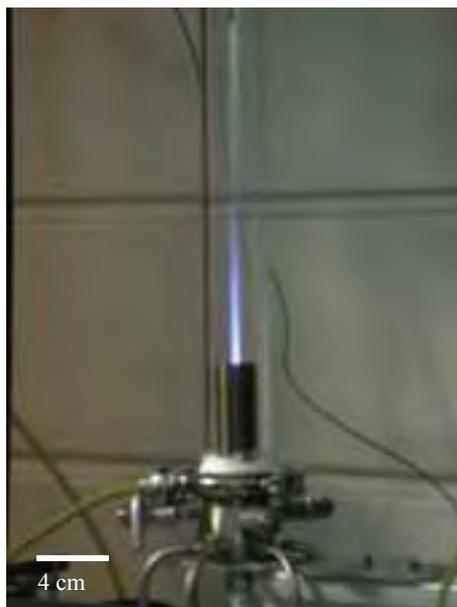


Figure III. 55 : Photographie du plasma lors de l'étape de préchauffage. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω , un débit d'arcal 21 d'environ 140 NI/h et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

Les premiers essais avec injection d'hydrocarbure ont été réalisés avec une tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm et l'injection de l'hydrocarbure s'effectuait au même niveau que celle du gaz plasmagène, soit de façon tangentielle à la base de la torche. Ainsi, parmi les trois entrées tangentielles disponibles, deux entrées étaient utilisées pour l'injection du gaz plasmagène tandis que la dernière permettait l'injection de l'hydrocarbure. L'amorçage de la réaction de craquage de l'éthylène est caractérisé par la coloration du plasma en rouge (figure III.56). Cette coloration est liée à la présence de particules de carbone dans le milieu, celles-ci émettant dans le visible.

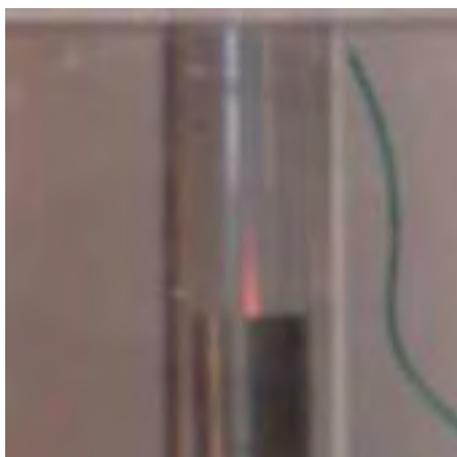


Figure III. 56 : Photographie du plasma lors de l'injection d'éthylène.

Dans ces conditions opératoires, l'injection d'hydrocarbure perturbe fortement le régime de fonctionnement de la décharge dont les évolutions temporelles de la tension et du courant sont représentées à la figure III.57. On constate que la décharge a tendance à se confiner à l'intérieur de la tuyère et le plasma devient alors très faiblement visible.

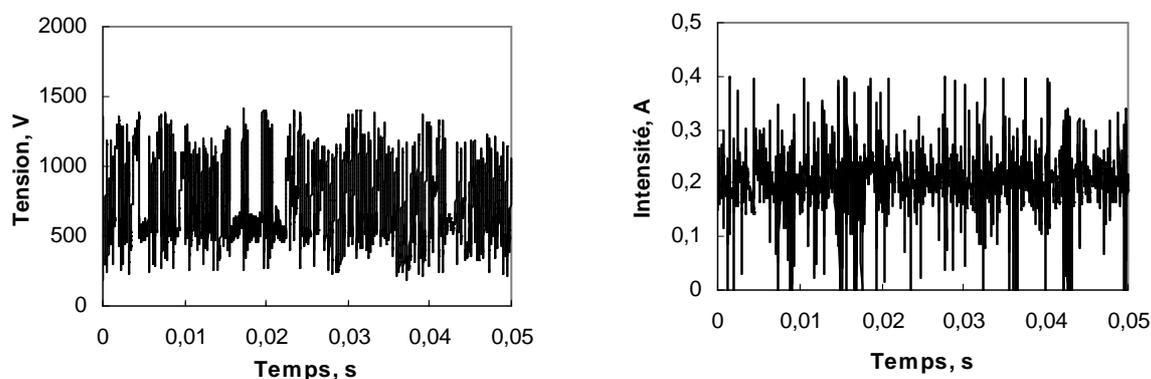


Figure III. 57 : Evolution temporelle de la tension (à gauche) et du courant (à droite) aux bornes de la décharge lors de l'injection d'éthylène à la base de la torche plasma avec $Q_{C_2H_4} = 10,3$ NI/h, $Q_{arcal\ 21} = 150$ NI/h, la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère cylindrique de longueur $L = 100$ mm.

Après environ 20 minutes d'injection d'hydrocarbure, la tension aux bornes de la décharge diminue progressivement jusqu'à zéro. Le système est alors en court-circuit. Lors du démontage de la torche plasma, une tige de carbone de longueur variant entre 5 mm et 4 cm, et de diamètre relativement constant, de l'ordre de 1 mm, est obtenue. Elle est soudée au niveau de l'électrode centrale. Il semble que cette tige de carbone croisse verticalement dans la tuyère cylindrique à l'extrémité de l'électrode centrale et soit à l'origine du court-circuit dans le système. En effet, si sa longueur est suffisante, elle peut mettre en contact l'électrode centrale et la tuyère cylindrique. Le lecteur peut se reporter au chapitre IV afin d'obtenir une caractérisation structurale de la tige carbonée formée au cours de ces essais.

Conclusion :

Lorsque l'injection d'hydrocarbure s'effectue à la base de la torche de façon tangentielle, le régime de fonctionnement de la décharge est fortement perturbé. En effet, le régime, initialement de type continu et stable, caractérisé par une zone plasma s'étendant sur une longueur de plus 10 cm en sortie de tuyère, devient instable et la décharge tend à se confiner à l'intérieur de la tuyère. La zone plasma n'est alors que très faiblement visible. De plus, l'ensemble des essais menés dans ces conditions de fonctionnement conduit à la formation d'une tige de carbone. Si la longueur de cette tige est suffisante, elle peut mettre le système en court-circuit et conduire donc à l'arrêt du système. L'ensemble de ces observations a orienté les recherches vers l'élaboration d'une tuyère dont la géométrie permet

l'injection d'hydrocarbure sans provoquer une trop forte perturbation du régime de fonctionnement de la décharge.

II.2. Réaction de craquage de l'éthylène

II.2.1. Influence de la position d'injection de l'hydrocarbure

II.2.1.1. Description des conditions opératoires de l'étude

La réaction de conversion d'éthylène par voie plasma est étudiée au moyen d'une étude paramétrique. L'objectif est de déterminer l'influence de la position de l'injection de l'hydrocarbure dans la tuyère sur la réaction de craquage de l'éthylène pour la formation de noirs de carbone et d'hydrogène. Dans cette optique, les gaz de sortie du procédé sont analysés qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. La source électrique est un paramètre fixe de l'étude. Il s'agit de la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 Ω . Le gaz plasmagène est l'arcal 21 et son débit est fixé à 140 NI/h.

Les paramètres variables de l'étude sont :

- la géométrie de la tuyère cylindrique. Trois tuyères de géométrie différente sont testées. Elles assurent l'injection de l'hydrocarbure selon trois positions bien distinctes soit : à la base de la tuyère (figure III.50, notée tuyère A), en sortie de tuyère à un angle d'environ 45° (figure III.58, tuyère B) et en fin de tuyère (figure III.59, tuyère C).
- Le débit d'éthylène. Celui-ci varie entre 10 et 60 NI/h.

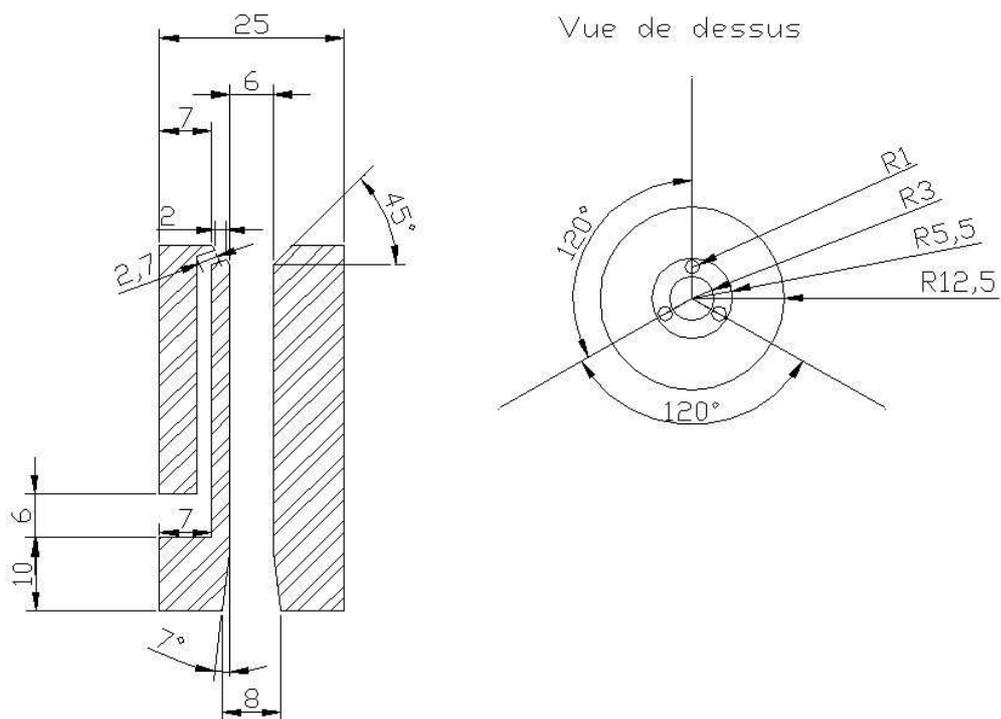


Figure III. 58 : Schémas de la tuyère cylindrique permettant une injection d'hydrocarbure en sortie de tuyère à approximativement 45 °. Tuyère B.

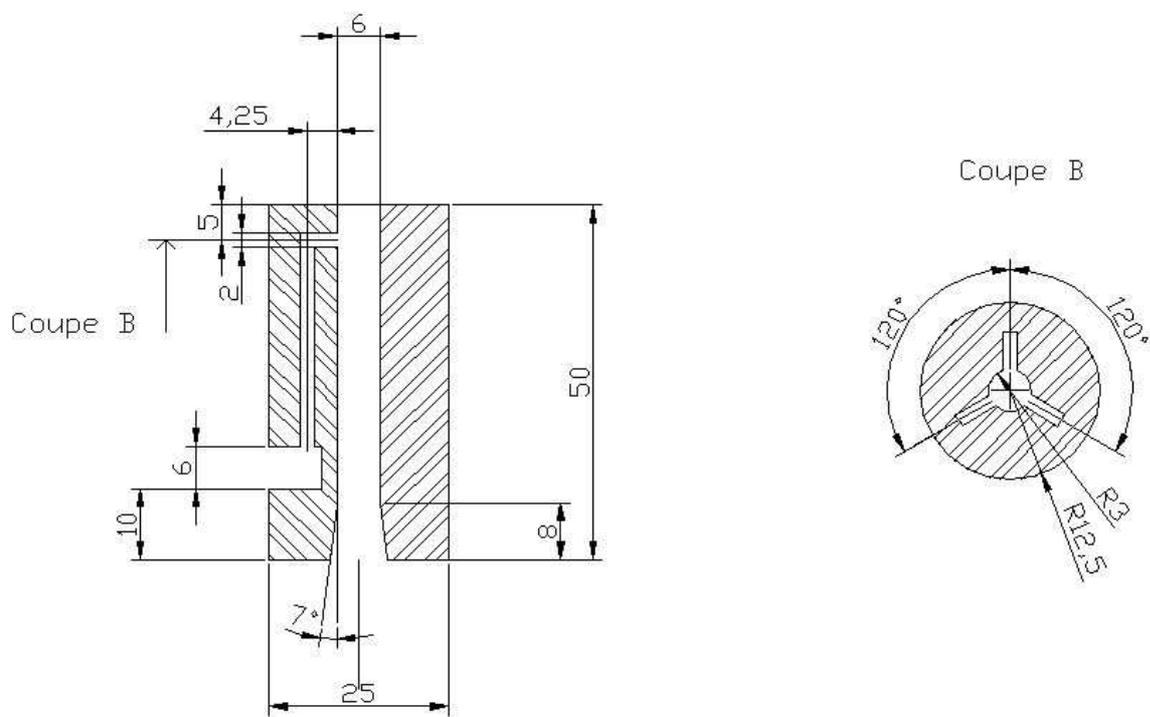


Figure III. 59 : Schémas de la tuyère cylindrique permettant une injection d'hydrocarbure en fin de tuyère. Tuyère C.

Les résultats présentés dans la suite correspondent à l'étude de l'injection d'éthylène pour un débit d'arcal 21 de 140 NI/h et pour les trois géométries de tuyère.

La procédure suivie lors des essais est la suivante :

1. Avant la mise en fonctionnement du plasma, une injection d'arcal 21 est effectuée afin de purger le dispositif expérimental. Une analyse CPG permet de confirmer la purge complète du système et de vérifier que le système d'analyse est stable.
2. Le plasma est ensuite mis en fonctionnement et une étape de préchauffage d'une durée de 30 minutes est réalisée de façon à obtenir d'une part, une température stabilisée au sein du corps du réacteur et d'autre part, un régime de fonctionnement stable de type régime continu.
3. Le débit d'arcal 21 est fixé à 140 NI/h et n'est plus modifié dans la suite de l'essai.
4. A $t = 0$, l'injection d'éthylène à un débit égal à 10 NI/h débute. Au bout de 10 minutes d'injection, une première analyse CPG est effectuée. Dans le même temps, le débit d'éthylène est augmenté et fixé à 20 NI/h

Il s'écoule toujours 10 minutes entre le moment où un nouveau débit d'éthylène est fixé et son analyse CPG. En effet, chaque analyse CPG dure 8 minutes et il faut compter près de 2 minutes pour le chargement de la méthode de travail de l'ordinateur de contrôle vers l'appareil de mesure. Les conditions opératoires pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse sont données dans l'Annexe.

II.2.1.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

L'analyse qualitative des chromatogrammes (figure III.60) indique que l'éthylène est converti par voie plasma en hydrogène, acétylène et méthane. Cette conversion n'est pas complète puisque les gaz de sortie contiennent encore de l'éthylène.

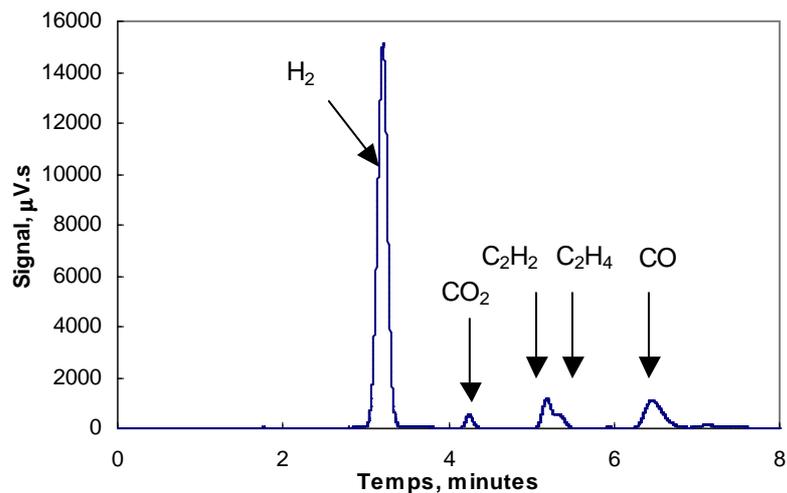


Figure III. 60 : Chromatogramme issu de l'essai avec la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 ohms, $Q_{\text{arcal } 21} = 140 \text{ NI/h}$, $Q_{\text{C}_2\text{H}_4} = 10 \text{ NI/h}$ et la tuyère A.

Eléments	Temps de rétention, minutes
H ₂	3,30
CO ₂	4,19
C ₂ H ₂	4,81
C ₂ H ₄	4,94
CH ₄	5,88
CO	6,38

Tableau III. 2 : Temps de rétention des espèces gazeuses présentes dans les gaz de sortie lors de la conversion d'éthylène. A noter, CO et CO₂ proviennent de la conversion du CO₂ présent initialement dans le gaz plasmagène.

II.2.1.3. Comportement du plasma au cours du fonctionnement

a. Visualisation du plasma en cours de fonctionnement

Lors de l'injection du gaz plasmagène avec les tuyères B et C, la zone plasma se présente sous la forme d'un panache bleu de près de dix centimètres de long et de 5 à 6 millimètres de diamètre (figure III.55). Lors de l'injection de l'éthylène, la longueur de la plume diminue brusquement et ne mesure plus qu'environ un centimètre. La plume possède alors une coloration turquoise au niveau de sa base et une teinte rouge-orangée à sa pointe. La réaction de craquage semble peu efficace notamment pour la production de carbone solide ; en effet, aucun dépôt de carbone n'est obtenu au niveau du tube en pyrex.

Avec la tuyère A, le volume occupé par la zone plasma lors de l'injection du gaz plasmagène est nettement supérieur à celui observé dans les cas précédents. En effet, si la longueur de la plume est similaire, c'est-à-dire de l'ordre de 7 cm, son diamètre de la plume est équivalent à celui de la tuyère et s'étale donc sur environ quinze millimètres. Lors de l'injection de l'hydrocarbure, la plume, initialement bleue, prend une coloration rouge intense. Le craquage de l'éthylène s'effectue en continu avec un régime de fonctionnement de l'arc relativement stable. Au bout de 20 minutes d'injection, les dépôts de carbone sur le tube en pyrex sont tels qu'ils empêchent toute visualisation du plasma.

b. Régime de fonctionnement de l'arc

Le régime de fonctionnement de l'arc au cours de la réaction de craquage de l'éthylène est le même pour les trois géométries de tuyère testées. Il s'agit du régime continu. La puissance moyenne des décharges pour les tuyères B et C est similaires et de l'ordre de 180 W. Pour la tuyère A, elle est d'environ 145 W.

II.2.1.4. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

A partir de l'analyse CPG et en effectuant un bilan de matière du système, il est possible d'estimer : le taux de conversion global de C_2H_4 , le rendement en carbone solide et le taux de conversion en H_2 .

Le bilan de matière réalisé est de type élémentaire, c'est-à-dire que le bilan est effectué de façon à obtenir une conservation de la matière au niveau des éléments chimiques, c'est-à-dire en carbone, oxygène et hydrogène atomiques. Seules les espèces détectées par le chromatogramme sont prises en compte dans le bilan. En effet, au cours des essais, il apparaît que d'autres espèces gazeuses, non détectées, se forment et conduisent à une coloration en jaune - brun des conduites de sortie du procédé (initialement blanches).

La résolution du bilan de matière s'effectue de la façon suivante (Tableau III.3) :

Le débit molaire d'argon et de dioxyde de carbone sont déterminés à partir de la composition de la bouteille d'arcal 21.

Le débit molaire total en sortie du système est déterminé par l'équation III.4 ; en effet, l'argon étant un gaz inerte, son débit molaire en sortie du système est égal à celui en entrée.

$$Q_{total} = \frac{Q_{Ar}}{x_{Ar}} \quad \text{Equation III. 4}$$

Avec Q_{total} : débit molaire total en sortie, mol/h,

Q_{Ar} : débit molaire d'argon, mol/h,

x_{Ar} : fraction molaire (équivalent à la fraction volumique).

Le gaz vecteur utilisé étant l'argon haute qualité, la fraction molaire d'argon ne peut être donnée directement par le chromatographe. Toutefois, celle-ci se détermine aisément par la relation suivante :

$$x_{Ar} = 1 - x_{H_2} - x_{CO_2} - x_{C_2H_2} - x_{C_2H_4} - x_{CH_4} - x_{CO} \quad \text{Equation III. 5}$$

La composition volumique donnée par la CPG est assimilée à la fraction molaire des différentes espèces chimiques. Associée à la connaissance du débit molaire total, le débit molaire pour chaque espèce est déterminé. Ainsi, pour chaque élément (argon, carbone, oxygène, hydrogène), un débit molaire à l'entrée du système et à la sortie du système sont estimés. Afin de satisfaire à la conservation en espèces élémentaires, les écarts entre débits d'entrée et de sortie sont minimisés (Equation III.6) en considérant le débit molaire d'éthylène et de carbone solide comme des paramètres variables. En effet, l'injection d'éthylène s'effectuant à l'aide d'un débitmètre à flotteur, une fluctuation de cette valeur est envisageable puisque la pression au niveau du système est susceptible de varier au cours de l'essai expérimental.

$$X = (Q_{Ar\ sortie} - Q_{Ar\ entrée})^2 + (Q_{C\ sortie} - Q_{C\ entrée})^2 + (Q_{O\ sortie} - Q_{O\ entrée})^2 + (Q_{H\ sortie} - Q_{H\ entrée})^2$$

$$\text{Equation III. 6}$$

Avec X : valeur à minimiser,

Q_{Ar} , Q_C , Q_O , Q_H sont respectivement les débits molaires d'argon, de carbone, d'oxygène et d'hydrogène atomiques.

L'écart entre les débits molaires d'entrée et de sortie est de l'ordre de 5 % maximum.

Remarque :

Sur le chromatogramme de la figure III.60, il apparaît que les pics de l'acétylène et de l'éthylène ne sont pas totalement séparés. Par conséquent, les aires fournies par le logiciel sont aberrantes. Celles-ci ont donc été recalculées, soit en assimilant les courbes à des courbes gaussiennes, soit en utilisant la méthode des trapèzes pour le calcul des aires.

		Poid moleculaire [g/mol]	% CPG	mol/h	fraction molaire	[Ar]	[C]	[O]	[H]
Q _{arcal} [NI/h] 140 Q _{C₂H₄} [NI/h] 8,1 Teneur CO ₂ 0,08									
		valeur à minimiser : 0,00							
Entrée	Ar	40	86,89	5,74	0,87	1	0	0	0
	CO ₂	44	7,66	0,51	0,08	0	1	2	0
	C ₂ H ₄	28	5,45	0,36	0,05	0	2	0	4
	Q _i , mol/h					5,74	1,23	1,01	1,44
Sortie	H ₂	2	5,74	0,41	0,06	0	0	0	2
	CO ₂	44	1,93	0,14	0,02	0	1	2	0
	C ₂ H ₂	26	1,72	0,12	0,02	0	2	0	2
	C ₂ H ₄	28	1,14	0,08	0,01	0	2	0	4
	CH ₄	16	0,06	0,00	0,00	0	1	0	4
	CO	28	9,67	0,70	0,10	0	1	1	0
	Ar	40	79,74	5,74	0,80	1	0	0	0
	C (s)	12	0,00	0,00	0,000	0	1	0	0
Q _i , mol/h					5,74	1,25	0,97	1,42	
ΔQ						0,00	-0,03	0,04	0,02

Tableau III. 3 : Bilan de matière élémentaire à partir des résultats de chromatographie en phase gazeuse issus de l'essai avec la tuyère A, Q_{arcal 21} = 140 NI/h et Q_{C₂H₄} = 10 NI/h.

Le bilan de matière permet d'estimer les grandeurs suivantes :

- le taux de conversion global de l'éthylène, noté $\tau_{C_2H_4 \text{ global}}$, %, (Equation III.7),
- le taux de conversion de l'éthylène en hydrogène, noté τ_{H_2} , %, (Equation III.8),
- le taux de conversion de l'éthylène en carbone solide, noté $\tau_{C \text{ solide}}$, %. Ce taux correspond au rapport entre la masse de carbone recueillie expérimentalement et la masse que l'on devrait recueillir si la réaction de craquage de l'éthylène était totale (Equation III.9),
- le rendement en carbone solide d'après la CPG, $R_{C \text{ solide d'après CPG}}$, %. Il correspond au rapport entre la masse de carbone solide recueillie et la masse de carbone que l'on devrait recueillir d'après les données de la CPG (Equation III.10).

$$\tau_{C_2H_4 \text{ global}, \%} = \frac{(Q_{C_2H_4 \text{ entrée}} - Q_{C_2H_4 \text{ sortie}})}{Q_{C_2H_4 \text{ entrée}}} \cdot 100$$

Equation III. 7

$$\tau_{H_2}, \% = \frac{Q_{H_2 \text{ expérimental}}}{Q_{H_2 \text{ théorique}}} \cdot 100 = \frac{Q_{H_2 \text{ expérimental}}}{2 \cdot Q_{C_2H_4 \text{ entrée}}} \cdot 100 \quad \text{Equation III. 8}$$

$$\tau_{C \text{ solide}}, \% = \frac{m_{C \text{ solide expérimental}}}{m_{C \text{ solide théorique}}} \cdot 100 = \frac{m_{C \text{ solide expérimental}} \cdot 3600}{2 \cdot Q_{C_2H_4 \text{ entrée}} \cdot 12 \cdot t} \cdot 100 \quad \text{Equation III. 9}$$

$$R_{C \text{ solide d'après CPG}}, \% = \frac{m_{C \text{ solide expérimental}} \cdot 3600}{Q_{C \text{ solide}} \cdot 12 \cdot t} \cdot 100 \quad \text{Equation III. 10}$$

Avec $m_{C \text{ solide expérimental}}$: masse de carbone solide recueillie, g,

$m_{C \text{ solide théorique}}$: masse de carbone que l'on devrait recueillir si la réaction de craquage de l'éthylène était totale, g,

t : durée de l'injection d'éthylène, s,

$Q_{C \text{ solide}}$: débit molaire de carbone solide d'après la CPG, mol/h.

La figure III.61 présente l'évolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour les trois géométries de tuyère testées. De façon générale, il apparaît que le taux de conversion d'éthylène diminue lorsque le débit d'éthylène augmente. Le taux de conversion moyen d'éthylène obtenu avec la tuyère A est de 66 %, tandis que les tuyères B et C conduisent à des taux de conversion moyen similaires et de l'ordre de 34 %. Le taux de conversion d'éthylène optimal, d'environ 20 %, est obtenu pour une injection d'éthylène égale à 10 NI/h avec la tuyère A. Il semble que cette géométrie permette à l'hydrocarbure de rencontrer un volume réactionnel optimal. En effet, au cours de l'essai, on observe que l'arc a tendance à s'accrocher à l'extérieur de la tuyère. Cela conduit à supposer que la zone réactionnelle de craquage se situe au niveau de l'arc électrique. Cela est cohérent avec le fait que les tuyères B et C conduisent à des taux de conversion faibles ; en effet, l'hydrocarbure, injecté en sortie, ne rencontre alors qu'une faible portion d'arc.

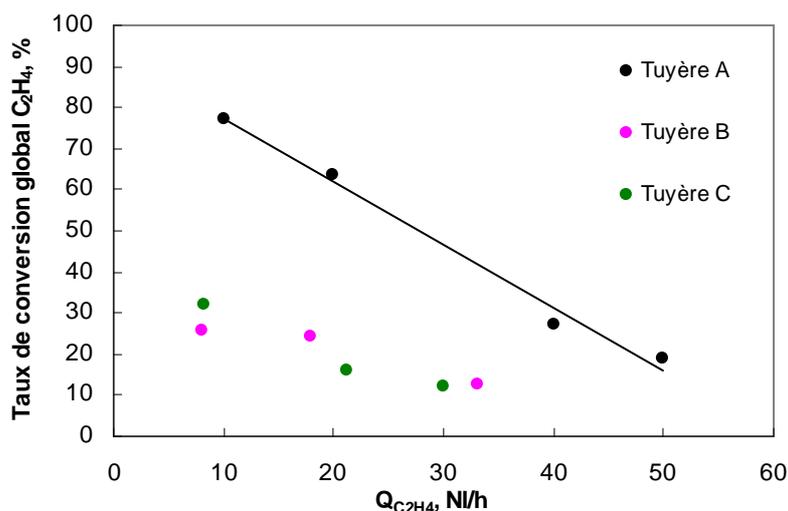


Figure III. 61 : Evolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour les trois géométries de tuyère testées. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast égale à 9400 Ω et $Q_{\text{arcal } 21} = 140$ NI/h.

Un des résultats majeurs de cette étude réside dans le fait que seule la tuyère avec injection d'hydrocarbure à la base (tuyère A) conduit à la formation de carbone solide. Ce résultat est confirmé par les différents bilans de matière. Les dépôts de carbone solide sont récupérés dans le filtre, sur les parois du tube en pyrex et à l'intérieur de la tuyère en inox. La masse totale de carbone recueillie est d'environ 0,6 g, ce qui correspond à un rendement en carbone solide, d'après la CPG, de 48 %. Le taux de conversion d'éthylène en carbone solide, en considérant que la réaction de craquage de l'éthylène est complète, est de 2 %. Enfin, il est observé que le dépôt au niveau de la tuyère est composé de deux types de carbone : un carbone de consistance très solide et un carbone sous forme pulvérulente. Le lecteur peut se reporter au chapitre IV pour la caractérisation du dépôt solide.

Au cours de cette étude, nous nous sommes également intéressés à la quantité d'hydrogène issue de la réaction de craquage de l'éthylène.

La figure III.62 présente l'évolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène pour les trois géométries de tuyère testées. De façon générale, nous pouvons remarquer que le taux de conversion en hydrogène diminue lorsque le débit d'éthylène injecté augmente. La tuyère A conduit aux meilleurs taux de conversion en hydrogène. Le taux de conversion optimal obtenu est de l'ordre de 60 % et correspond à une injection d'éthylène de 10 NI/h.

Il est important de souligner que, **quel que soit le débit d'éthylène injecté dans le cadre des trois essais réalisés, la quantité d'hydrogène respective obtenue est relativement constante**. Une explication plausible de ce résultat pourrait être que le volume réactionnel de notre système est tel qu'il ne peut traiter qu'une quantité restreinte d'hydrocarbure. Ainsi, lorsqu'une quantité importante d'hydrocarbure est injectée, seule une petite fraction, équivalente au volume réactionnel, est traitée.

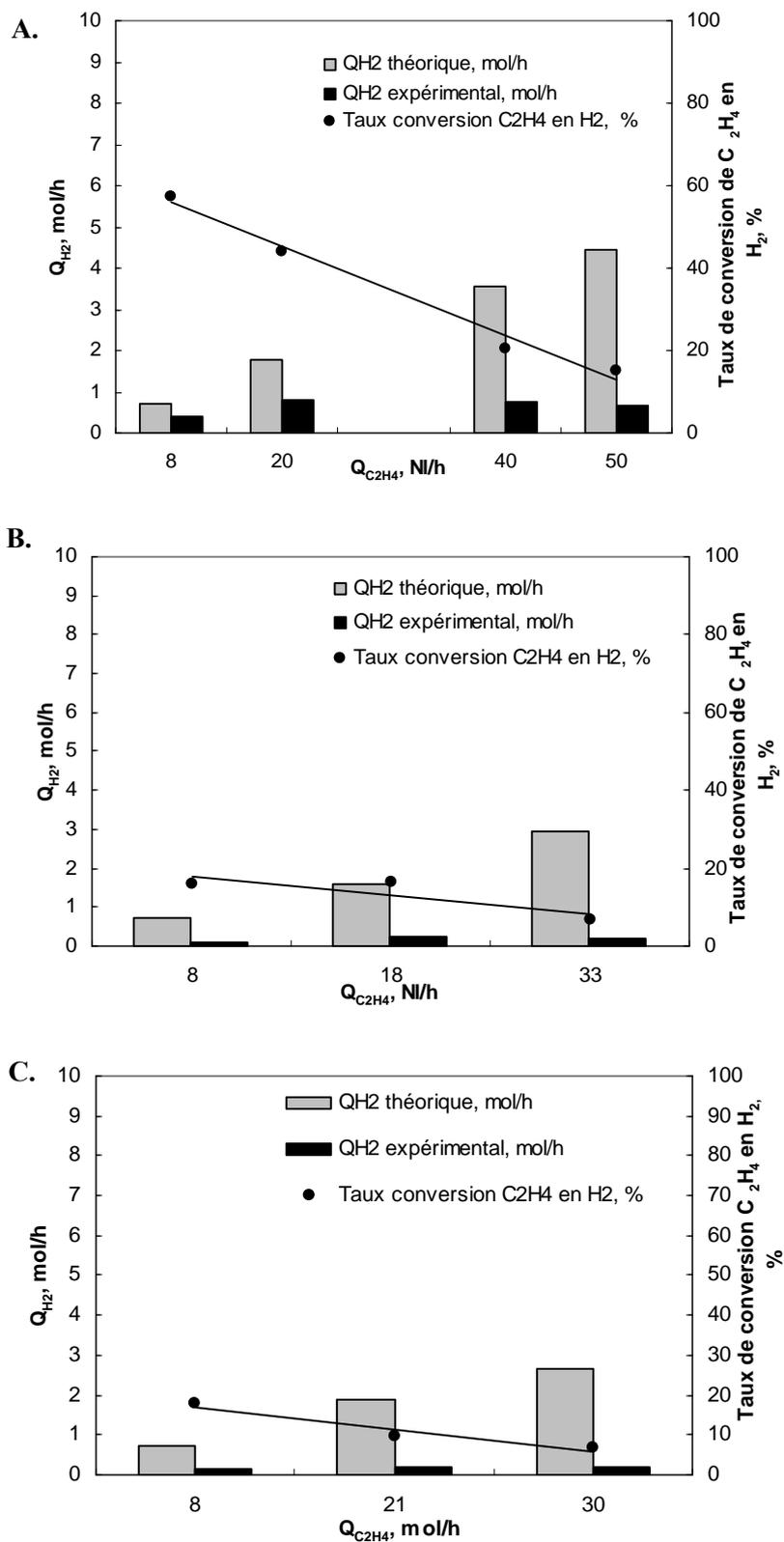


Figure III. 62 : Evolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et $Q_{arcal\ 21}=140$ NI/h. A. Tuyère A, B. tuyère B, C. Tuyère C.

II.2.1.5. Conclusion

Cette étude met en évidence une géométrie interne de tuyère particulièrement efficace pour la réaction de craquage de l'éthylène. Il s'agit de la tuyère A qui présente trois entrées à sa base pour l'injection d'hydrocarbure. Parmi les trois géométries étudiées, seule cette configuration conduit à la formation de carbone solide avec un rendement de l'ordre de 48 % d'après la CPG. Il apparaît également que **le volume réactionnel du plasma est un paramètre limitant la réaction de craquage de l'hydrocarbure.**

II.2.2. Influence du débit du gaz plasmagène

II.2.2.1. Description des conditions opératoires de l'étude

L'objectif de l'étude est de déterminer l'influence du débit du gaz plasmagène sur la réaction de craquage de l'éthylène, notamment pour la formation de carbone solide d'une part, et pour la production d'hydrogène d'autre part. La source électrique est un paramètre fixe de l'étude. Il s'agit de la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast égale à 9400 Ω . Les résultats de l'étude précédente nous conduisent à utiliser la tuyère A assurant la formation de carbone solide. Le gaz plasmagène employé est l'arcal 21 .

Les paramètres variables de l'étude sont :

- le débit d'arcal 21. Trois débits sont étudiés : 120, 140 et 187 NI/h.
- le débit d'éthylène. Celui-ci varie entre 10 et 60 NI/h.

II.2.2.2. Caractérisation électrique du plasma

Quel que soit le débit d'arcal 21 injecté, la décharge a un régime de fonctionnement continu. Lors de l'injection de l'hydrocarbure, le régime de fonctionnement de l'arc est perturbé (figure III.63). Il semble que la présence de dépôt de carbone au niveau de la tuyère soit à l'origine du phénomène observé. Après, un fonctionnement avec injection d'hydrocarbure conduisant à la formation de carbone solide, la décharge est stoppée. Puis, le système est réamorçé avec une simple injection de gaz plasmagène. De nouveau, ce type de fonctionnement est observé. La fréquence moyenne des harmoniques du signal est de 1550 Hz. La puissance de la décharge reste relativement constante au cours des essais. Ainsi pour des débits d'arcal 21 égaux à 140 NI/h et 187 NI/h, les puissances moyennes des décharges sont similaires et de l'ordre de 150 W. Pour l'essai à 112 NI/h, la puissance est plus faible et d'environ 120 W.

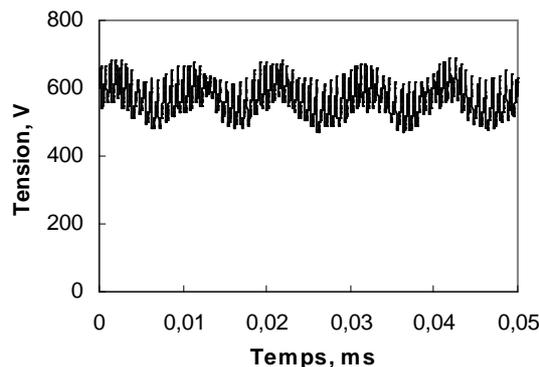


Figure III. 63 : Evolution temporelle de la tension de la décharge pour $Q_{\text{arcal } 21} = 187 \text{ NI/h}$, $Q_{\text{C}_2\text{H}_4} = 30 \text{ NI/h}$ et la tuyère A.

II.2.2.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

Comme dans le cadre de l'étude précédente, à partir des données de la chromatographie en phase gazeuse, les bilans de matière sont effectués. La figure III.64 présente l'évolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté pour différents débits de gaz. Le débit de gaz apparaît comme un paramètre influençant la réaction de craquage de l'éthylène. Ainsi, un débit fixé à 140 NI/h permet d'atteindre les taux de conversion global en éthylène les plus élevés. La valeur moyenne du taux de conversion est de 47 %. Les débits égaux à 112 et 187 NI/h conduisent à des taux de conversion d'éthylène similaires et égaux en moyenne respectivement à 34 et 22 %.

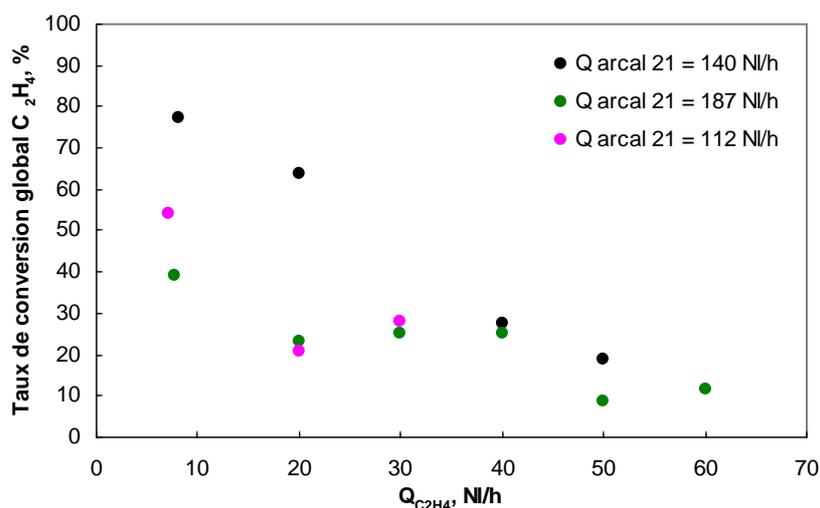


Figure III. 64 : Evolution du taux de conversion global de l'éthylène en fonction du débit d'éthylène injecté. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω , tuyère A et $Q_{\text{arcal } 21}$ variable entre 112 et 187 NI/h.

La figure III.65 représente l'évolution du rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse pour différents débits d'arcal 21. La courbe présente un optimum, équivalent à un rendement en carbone solide de 48 %, pour un débit de gaz plasmagène égal à 140 NI/h. Ces trois essais conduisent à la formation de noirs de carbone « classiques » (chapitre IV).

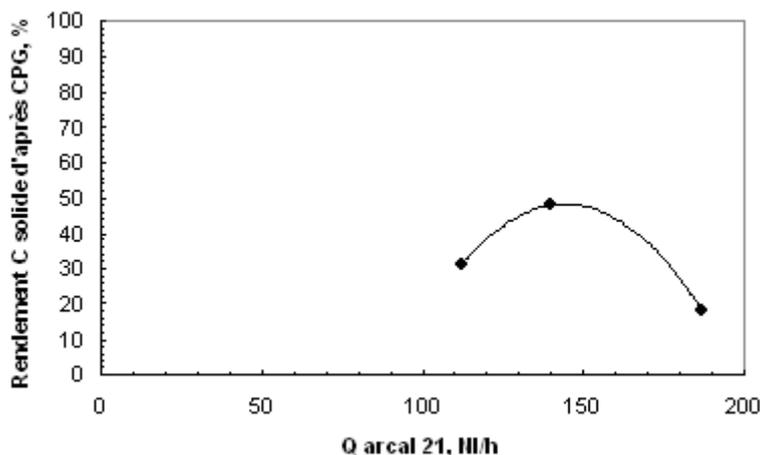


Figure III. 65 : Evolution du rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse pour différents débits d'arcal 21. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère A.

Enfin, l'évolution du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène injecté, représentée à la figure III.66, indique que le taux de conversion est maximal, soit une valeur moyenne égale à 34 %, lorsque le débit d'arcal 21 est de 140 NI/h. Les débits d'arcal 21 de 112 et 187 NI/h conduisent à des taux de conversion de valeurs similaires et égaux respectivement à 25 et 17 %.

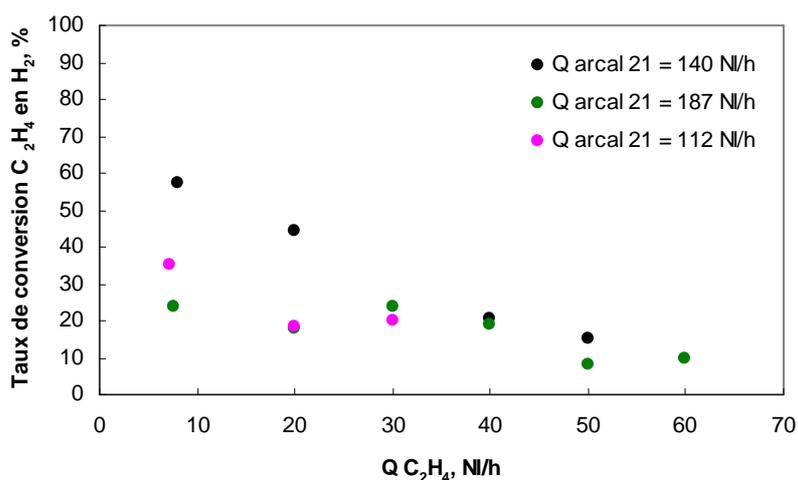


Figure III. 66 : Evolution du taux de conversion de l'éthylène en hydrogène en fonction du débit d'éthylène injecté pour différents débits d'arcal 21. Conditions opératoires : source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω et la tuyère A.

II.2.2.4. Conclusion

Le débit du gaz plasmagène influence la réaction de craquage de l'éthylène. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un débit d'arcal 21 de 140 NL/h. Le rendement en carbone solide d'après la chromatographie en phase gazeuse est de 48 %. Et pour un débit d'éthylène de 10 NI/h, le taux de conversion en hydrogène est de 34 %.

II.3. Réaction de craquage de l'acétylène

II.3.1. Description des conditions opératoires de l'étude

Les gaz de sortie du procédé lors de la réaction de conversion de l'acétylène par voie plasma sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires de l'étude sont les suivantes. La source électrique employée est la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V et une résistance de ballast de 9400 Ω , la tuyère C est utilisée et le débit d'arcal 21 est fixé à 140 NI/h. Le débit d'acétylène initial est de 10 NI/h, il est augmenté régulièrement (toutes les dix minutes) de 10 NI/h jusqu'à 60 NI/h. La méthode CPG est la *T110_Porapak* décrite dans l'annexe. La procédure opératoire est identique à celle employée lors de l'étude du craquage de l'éthylène.

II.3.2. Analyse qualitative des gaz de sortie par CPG

L'analyse qualitative du chromatogramme de la figure III.67 indique que l'acétylène est converti par voie plasma en éthylène et en hydrogène. Cette conversion n'est pas complète puisque le pic possédant un temps de rétention d'environ 4 minutes indique la présence d'acétylène dans les gaz de sortie du procédé. Le changement de méthode d'analyse par CPG est à l'origine de la différence des temps de rétention des espèces par rapport à ceux issus lors de l'étude du craquage de l'éthylène.

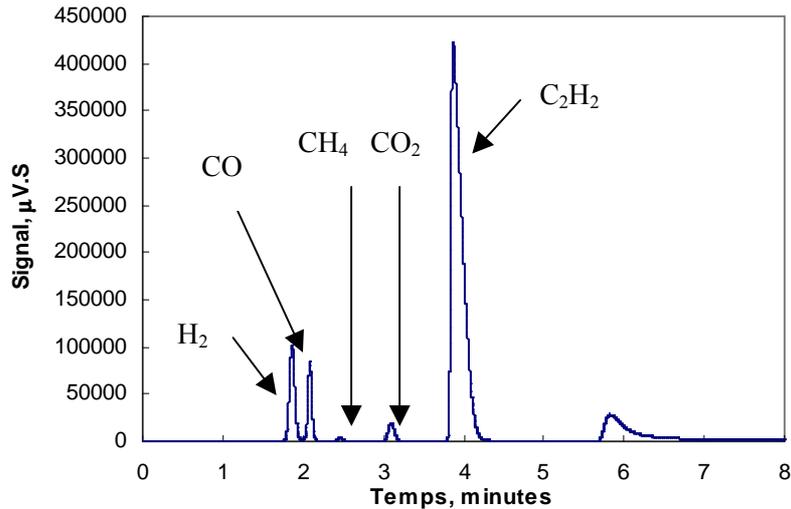


Figure III. 67 : Chromatogramme issu de l'essai avec la source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 9400 Ω , $Q_{\text{arcal 21}} = 140$ NI/h, $Q_{\text{C}_2\text{H}_2} = 60$ NI/h et la tuyère C.

II.3.3. Analyse quantitative des gaz de sortie par CPG et bilan de matière

Pour déterminer les taux de conversion de l'acétylène, la méthode basée sur l'exploitation des données CPG associée à un bilan de matière sur le système est utilisée. Une modification a toutefois été apportée au niveau du bilan de matière ; la méthode d'analyse CPG employée n'assurant pas la séparation du CO et du N_2 . De plus, la bouteille de gaz étalon employée étant un mélange de CO et de N_2 , l'étalonnage du CO n'a pu être effectué. Aussi la valeur de la composition molaire finale en CO est déterminée en résolvant l'équation III.11 ($Q_{\text{CO}_2 \text{ entrée}}$ et $Q_{\text{O issu CO}_2 \text{ en sortie}}$ étant deux grandeurs connues).

$$Q_{\text{O sortie}} - Q_{\text{O entrée}} = 0 \text{ soit}$$

$$(Q_{\text{O issu de CO en sortie}} - Q_{\text{O issu du CO}_2 \text{ en sortie}}) - Q_{\text{CO}_2 \text{ entrée}} = 0 \quad \text{Equation III. 11}$$

La figure III.68 présente l'évolution du taux de conversion global de l'acétylène en fonction du débit d'acétylène injecté. On observe une diminution du taux de conversion lorsque le débit d'hydrocarbure augmente. Le rôle limitant du volume réactionnel, mis en évidence lors de l'étude du craquage de l'éthylène, apparaît de nouveau. Le débit maximal d'acétylène pouvant être traité est d'environ 20 NI/h puisque l'on constate que au delà de cette valeur le taux de conversion diminue. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de la figure II.70 ; en effet, il apparaît que la quantité d'hydrogène produite est relativement constante quel que soit le débit d'hydrocarbure injecté. Enfin, la figure II.69 présente l'évolution du débit molaire de carbone solide produit d'après la CPG en fonction du débit

d'acétylène injecté et indique que la formation de carbone solide est maximale pour un débit de l'ordre de 40 NI/h.

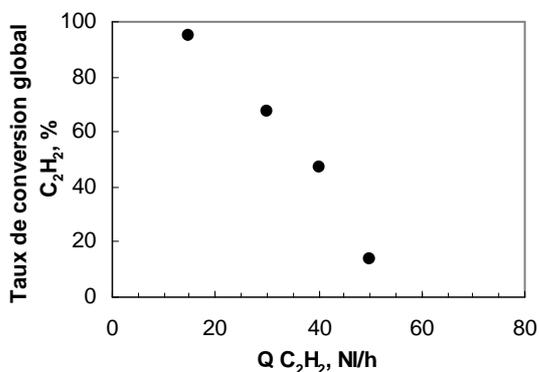


Figure III. 68 : Evolution du taux de conversion global de l'acétylène en fonction du débit d'acétylène injecté. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21} = 140$ NI/h et la tuyère C.

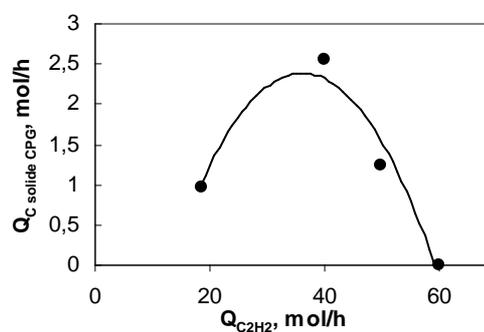


Figure III. 69 : Evolution du débit molaire en carbone solide formé d'après la CPG en fonction du débit d'acétylène injecté. Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21} = 140$ NI/h et la tuyère C.

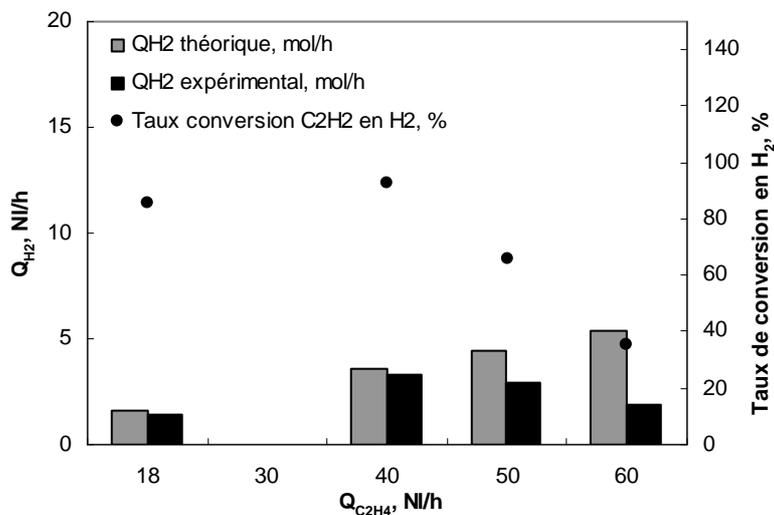


Figure III. 70 : Evolution du débit d'hydrogène et du taux de conversion de l'acétylène en hydrogène en fonction du débit d'acétylène injecté. Conditions opératoires : Source électrotechnique avec une tension de sortie de 2500 V, une résistance de ballast de 2500 V, $Q_{arcal\ 21} = 140$ NI/h et la tuyère C.

III. Caractérisation du procédé lors de l'injection d'hydrocarbure et de catalyseur

III.1. Description des conditions opératoires

Une étude paramétrique est réalisée afin de déterminer l'influence de certains paramètres opératoires sur le comportement du plasma et sur la nanotexture des produits synthétisés. Les gaz de sortie du procédé sont également analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer les éléments chimiques résultant de la conversion de la solution catalytique par voie plasma. La figure III.71 présente un schéma de principe du banc expérimental lors des essais avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur métallique.

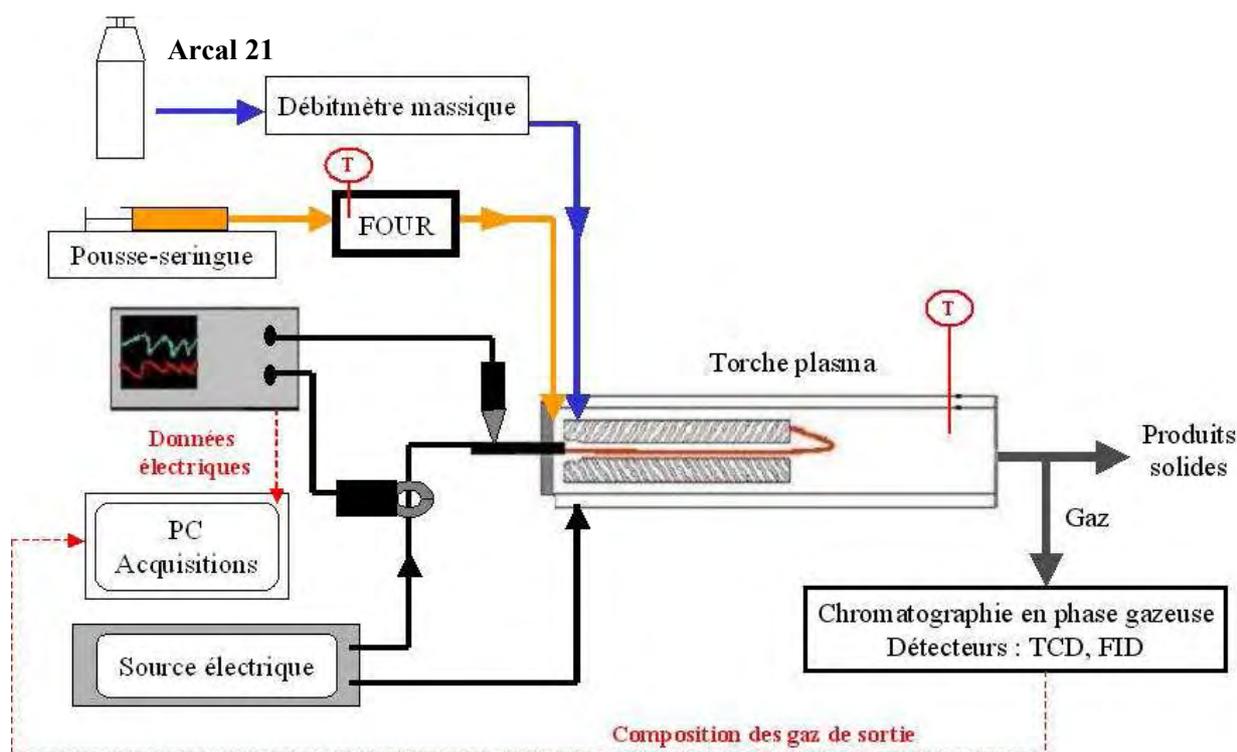


Figure III. 71 : Schéma de principe du banc lors des essais réalisés avec injection d'hydrocarbure et de catalyseur.

