ACTION CONCERTEE ENERGIE 2003 CNRS – MINISTERE DE LA RECHERCHE

PROJET PLASMHYRAD

COMBUSTION ASSISTEE PAR HYDROGENE ET RADICAUX GENERES PAR UN PLASMA NON THERMIQUE

RAPPORT FINAL

Coordinateur:

J. M. Cormier

GREMI Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 Orléans Cedex 2 Tél. 02 38 49 48 09

Fax. 02 38 41 71 54

e-mail: jean-marie.cormier@univ-orleans.fr

Sommaire

Synthèse	3		
Liste des publications	6		
Rapport d'activité du GREMI	8		
Rapport d'activité du LME	14		
Rapport d'activité du LCSR	19		
Rapport d'activité du LPGP	29		

Synthèse

Présentation résumée des résultats :

Les premiers essais ont été réalisés au GREMI avec un réacteur de laboratoire tubulaire comprenant deux électrodes parallèles. L'alimentation électrique utilisée est un transformateur à fuites magnétiques élévateur de tension (220V/15kV) à 50 Hz. Le premier objectif a été définir les mélanges méthane air pouvant être utilisés sachant que la limite de concentration de méthane est définie par la HEL qui est de 15 % et que le dépôt de carbone est proscrit afin de permettre le fonctionnement du moteur. Les essais ont été réalisés à la pression atmosphérique.

L'analyse des gaz en sortie de réacteur a montré, que l'on observe une production d'hydrogène significative ainsi que du monoxyde de carbone. Les concentrations en hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxygène et azote ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse.

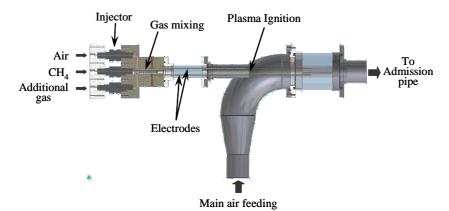
Ces premiers résultats ont confirmé la validité de l'idée génératrice du projet : il est possible d'enrichir avec de l'hydrogène un mélange gazeux contenant du méthane et de l'air.

Lors de cette première étude les concentrations en CO2, H2O et autres hydrocarbures n'ont pas été mesurées car le dispositif expérimental n'était pas complet. Cette première étude a permis cependant de définir le domaine de concentrations en méthane utilisable.

Il a été ainsi montré que l'on pouvait travailler avec des mélanges contenant au minimum 16% de méthane dans de l'air et 30% au maximum si on désire éviter tout dépôt de carbone.

Nous avons réalisé une alimentation à onduleur qui permet synchroniser les phases d'amorçage et d'expansion du plasma avec l'ouverture de la soupape d'admission.

A partir des résultats obtenus nous avons construit en collaboration avec le LME un réacteur prototype selon des plans réalisés par Christophe MET. Un schéma de ce dispositif est montré sur la figure cidessous.



Le dispositif a été testé au GREMI dans une première phase.

On a montré expérimentalement que pour des mélanges air méthane comprenant entre 16% et 30% de CH4, il était possible de produire un mélange combustible comprenant entre 12% et 5% d'hydrogène. La concentration en monoxyde de carbone est de l'ordre de 10%. La concentration en CO_2 est inférieure à 5%. Ces concentrations sont fonction de la composition initiale du mélange traité par plasma et de la puissance fournie par l'alimentation électrique.

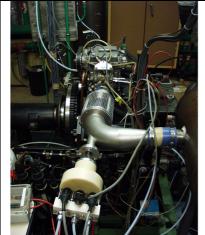
Des études paramétriques ont été effectuées au GREMI, les résultats sont reportés dans les publications et les différents rapports. Il est possible cependant de présenter quelques tendances générales :

- La conversion augmente lorsque la puissance fournie au plasma croît. L'efficacité du dispositif peut donc être améliorée en utilisant des alimentations électriques adaptées. Cependant cette puissance doit être compatible avec le fonctionnement d'un moteur usuel et doit être beaucoup plus faible que la puissance nominale de celui-ci. Les puissances utilisées lors des premiers

essais sont inférieures à 100W. Les développements les plus récents mettent en jeu des puissances de 200W.

- La conversion augmente lorsque l'on se rapproche de la limite d'explosivité. Ce résultat est intéressant mais comporte plusieurs désavantages : a) les réactions d'oxydation sont alors favorisées et produisent un échauffement du milieu qui peut être préjudiciable et qui correspond a une perte d'énergie. b) la combustion étant amorcée on observe une consommation de méthane importante avec production de CO₂. Il est évident que l'intérêt du système est la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone et que l'admission de CO₂ doit être réduite au maximum.
- Le pouvoir calorifique du mélange obtenu après traitement doit être du même ordre de grandeur de celui du combustible initial : cet aspect est présenté dans les différentes publications proposées pour publication, le bilan énergétique global n'est pas systématiquement favorable. Le régime de fonctionnement plasma doit être fixé à partir d'un bilan énergétique.

Le réacteur a été implanté au début du mois de juin 2004 sur le banc moteur du LME afin de réaliser les premiers essais.



Photographie du dispositif installé au LME Ces essais n'ont pas montré des changements importants du régime moteur lors de la mise en fonctionnement du plasma. Les effets constatés bien que de faible amplitude sont cependant reproductibles et intéressants. Il concernent principalement l'évolution des NOx, du CO, du CO2, des hydrocarbures imbrûlés et le produit α Pmax (α représente l'angle de rotation et Pmax,la pression maximale atteinte dans le cylindre). En premier lieu nous pouvons constater que l'évolution des oxydes d'azote et du monoxyde de carbone est défavorable. Les seuls effets positifs concernent l'évolution les hydrocarbures imbrûlés et le produit : α .Pmax. La présence du plasma tend à diminuer la concentration des hydrocarbures imbrûlés.

Cela montre que la combustion est ainsi favorisée bien que l'oxydation totale ne soit pas réalisée puisque la quantité de monoxyde de carbone augmente.

Ce résultat est corroboré par l'évolution du produit α .Pmax qui diminue lorsque la quantité d'hydrogène injecté augmente. Les études ont été réalisées pour deux angles d'avance à l'allumage : 35 $^{\circ}$ et 40 $^{\circ}$. L'effet produit est beaucoup plus sensible pour une valeur de 35 $^{\circ}$.

Les études réalisées au LCSR (P. DAGAUT) permettent de confirmer le rôle joué par l'hydrogène dans le processus de combustion. Ces travaux ont montré que l'addition d'hydrogène, en quantités variables (4000 à 17500 ppm) influence notablement la réactivité du mélange combustible: la réactivité des mélanges hydrogénés est plus grande. L'effet est sensiblement plus prononcé en milieu pauvre (excès d'oxygène). Une modélisation cinétique détaillée des expériences a été menée montrant un bon accord « modèle-expériences ». Selon le modèle cinétique, l'oxydation du méthane et de l'hydrogène a lieu principalement par attaque des radicaux OH. Le modèle cinétique a aussi été validé par confrontation avec des résultats expérimentaux de la littérature concernant les vitesses fondamentales de flammes méthane-hydrogène-air entre 1 et 5 atm. Une simulation de la combustion du méthane et de mélange hydrogénés dans des conditions proches de celles rencontrées dans un moteur indique aussi l'effet promoteur de l'hydrogène.

Suite à ces résultats, nous avons conclu que la concentration en hydrogène n'a, vraisemblablement pas été suffisante pour introduire des effets probants permettant d'envisager une application de ce réacteur. Nous avons, en conséquence, étudié la réalisation d'un deuxième dispositif qui serait susceptible de

produire une plus grande quantité d'hydrogène. Parallèlement nous nous sommes interrogés sur l'évolution des oxydes d'azote qui augmentent sensiblement (ce qui n'était pas attendu).

Une seconde analyse des essais réalisés sur banc moteur a montré que la température en sortie de réacteur plasma augmentait. Des essais réalisés en chauffant l'air à l'admission (sans plasma) ont aussi montré une augmentation des oxydes d'azote du même ordre de grandeur.

L'objectif fixé lors de la réalisation d'un second réacteur a donc été d'éloigner le réacteur de l'admission afin de refroidir les gaz et de contrôler la température tout en permettant d'obtenir un flux d'hydrogène plus important. Ce choix rendu nécessaire par la sensibilité de la production de NOx à la température des gaz admis, pose cependant un problème concernant la définition de notre travail qui inclue la génération et l'effet de radicaux.

Si le générateur plasma est très éloigné de la soupape d'admission il est très peu probable que la durée de vie de ceux-ci leur permette d'atteindre la chambre de combustion. Cette analyse est confirmée par l'étude du LPGP qui a donné l'évolution de la concentration du radical OH dans un réacteur homogène.

Ces mesures montrent que, à forte concentration de CH_4 , la densité du radical hydroxyle croit rapidement pour atteindre son maximum à un temps voisin de $10 \mu s$. Une décroissance rapide s'ensuit (10-40 μs), puis la densité décroît plus lentement dans la lointaine post-décharge (> 80 μs). Elle rejoint, à ce temps, la décroissance de densité mesurée à plus faible concentration d'hydrocarbure (1000 ppm), pour laquelle l'évolution temporelle du signal LIF ne présente pas de maximum prononcé.

Nous avons poursuivi notre travail en séparant physiquement par deux réacteurs la fonction production de radicaux de la fonction production d'hydrogène. Pour cela nous avons construit un réacteur de type "rotarc" pour la production d'hydrogène et un deuxième réacteur de type DBD (décharge à barrière diélectrique) pour la production de radicaux. Ce dernier est placé le plus près possible de la soupape d'admission, alors que le premier est suffisamment éloigné pour ramener les gaz à température ambiante.

Le dispositif est actuellement installé au LME et les derniers essais sont en cours.

Les résultats obtenus avec le "Rotarc" sont très encourageants car ils ont montré qu'il était possible de convertir 80% du méthane injecté dans le réacteur plasma avec des puissances acceptables qui sont alors l'ordre de 200W. Les débits de CH₄ sont de l'ordre de dix litres par minute. Il est ainsi possible de convertir un mélange air méthane en un mélange comprenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone : la concentration en hydrogène peut atteindre 20%, la concentration en CO₂ est inférieure à 4%. Il faut aussi noter que ce dispositif peut fonctionner en présence de vapeur d'eau, ce qui introduit alors une amélioration de la production en hydrogène.

Conclusions et perspectives.

Les conclusions finales ne peuvent pas encore être totalement formulées puisque les derniers essais sont en cours. Cependant, compte tenu des premiers résultats, il semble possible d'affirmer que l'adjonction d'un dispositif plasma permet de favoriser l'initiation de la combustion et peut être utilisée pour des moteurs fonctionnant au gaz naturel.

Quant à l'effet sur la production des oxydes d'azotes, il n'est pas possible de donner une conclusion pour l'instant. Nous devons attendre le résultat des essais avec générateur déporté.

Nous pensons que les perspectives sont favorables car les régimes de fonctionnement obtenus avec le "rotarc" ouvrent de nouvelles voies. Il est en effet possible d'envisager un traitement plasma EGR qui permettrait alors d'exploiter la vapeur d'eau issue de la combustion pour favoriser la réaction de vaporeformage et augmenter ainsi la quantité d'hydrogène produit. Une interrogation cependant demeure; elle concerne l'effet des radicaux issus d'un traitement plasma. Le nouveau dispositif permettant de séparer production d'hydrogène et de radicaux a été installé récemment et l'effet de ces radicaux n'a pas pu pour l'instant être vérifié. Les résultats sont attendus pour la fin du mois de juillet.

Liste des publications et communications :

GREMI

On the use of electric discharge reactor for hydrogen rich gas production in internal combustion engine C. Met, O. Aubry, A. Khacef, and J. M. Cormier,

the Ninth International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), August 23 - 26, 2004, Padova, Italy

Atmospheric non-thermal plasma used for assisted combustion

C. Met, J. M. Cormier, and A. Khacef

4TH International Symposium on Non Thermal Plasma technology for pollution control and sustainable energy development INSTP4, Panama City Beach, Florida May 10 -- May 14, 2004

On the use of a Non thermal Plasma for Hydrogen Fuel Enrichment

C. Met, E. El Ahmar, O. Aubry, J. M. Cormier, and A. Khacef,

ISPC 17, Toronto 7-12 August 2005.

Hydrogen enrichment of a methane air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications

E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef and J.M. Cormier

Soumis à publication dans Chemical Engineering Journal (2005)

LCSR

Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges

P. DAGAUT and A. NICOLLE

Proc. Combust. Inst., 30, 2631-2638 (2005)

Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modelling

P. DAGAUT, G. DAYMA

Int. J. Hydrogen Energy, sous presse (2005)

Experimental and detailed chemical kinetic modeling study of the oxidation of hydrogen-enriched natural gas blends

P. Dagaut, G. Dayma, A. Nicolle

ECM2005, Louvain-La-Neuve, April 3-6, 2005

The oxidation of hydrogen-enriched natural gas blends: Experimental and detailed chemical kinetic modeling study kinetic

G. Dayma, A. Nicolle, P. Dagaut

ICDERS 2005, Montréal, 31 juillet-5 août 2005, accepté pour présentation

LPGP

Time resolved LIF in photo-triggered discharges for the diagnostic of high pressure non-thermal plasma reactivity in N2/O2 mixtures containing trace of Volatile Organic Compounds,

S. Pasquiers, L. Magne

6th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics

Les Houches, France (17-21 avril 2005). 8 pages sur CD-ROM.

Cinétique du radical OH dans les plasmas hors-équilibre étudiés pour la dépollution d'effluents gazeux,

S. Pasquiers

2^{ème} Colloque sur la Cinétique des Plasmas: Recherches et Applications, Rouen, 6-8 avril 2005.

Study of hydrocarbons conversion in air using an homogeneous pre-ionised discharge,

S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech, G. Lombardi

PLASMHYRAD:

Journal of Advanced Oxidation Technologies, 7 (2004) p.108-115.

Study of hydroxyl radicals kinetics in a homogeneous pulsed plasma at high pressure in N2/O2/hydrocarbons mixtures,

L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel

9th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), Padou, Italie (23-26 août 2004). Abstracts, 2P-06, 8 pages sur CD-ROM.

Study of hydrocarbons conversion in air using an homogeneous pre-ionised discharge,

S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech, G. Lombardi

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas: Sources and Appl. Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). Proceedings, p. 74.

Hydroxyl radicals kinetics in a homogeneous plasma in nitrogen-oxygen-ethene mixtures,

L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas: Sources and Appl..

Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). Proceedings, p. 98-101.

Decomposition of iso-octane in air by a non-thermal plasma

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas: Sources and Appl..

Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). Proceedings, p. 104-107

High-pressure phototriggered discharges: physics and applications,

B.Lacour, V.Puech, S.Pasquiers

Recent Research and Development in Applied Physics, 6 (2003) p.149-191.

Electron impact ionisation and partial ionisation cross-sections of iso-octane

K.Bouamra, J-R.Vacher, F.Jorand, N.Simiand, S.Pasquiers

Chem. Phys. Lett., 373 (2003) p.237-244.

Use of a cylindrical dielectric barrier discharge reactor for hydrocarbon conversion,

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

Analelel Stiintifice ale Univ. « Al. I. Cuza » : Fizica Plasmei si Spectroscopie, éd. Univ. Iasi (Roumanie), tome XLIX (2003) 107-112.

LIF diagnostic for the study of hydroxyl radical kinetic in a high-pressure discharge in N2/O2/C2H4 mixtures,

L. Magne, G. Baravian, S. Pasquiers, C. Postel

11th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics.

Les Houches, France (28 septembre - 2 octobre 2003). Résumé P8 (6 pages sur CD-ROM).

Use of a cylindrical Dielectric Barrier Discharge reactor for hydrocarbon conversion

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

12th Conference on Plasma Physics and Applications.

Iasi, Roumanie (1-3 septembre 2003). Abstracts, p.60.

Decomposition of isooctane using a dielectric barrier discharge reactor

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

XVIth International Symposium on Plasma Chemistry.

Taormina, Italie (22-27 juin 2003).

Contributed papers, p.781, PoC.5 (6 pages sur CD-Rom).

Rapport d'activité du GREMI

Enrichissement en hydrogène d'un mélange méthane air par plasma non thermique

E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef et J.M. Cormier GREMI Université, 14 rue d'Issoudun, B.P. 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

Les premiers essais ont été réalisés avec un réacteur "Glidarc". Le réacteur à décharges glissantes fonctionne sur le principe des décharges «Glidarc» étudiées précédemment au GREMI. La construction a été simplifiée afin d'aboutir le plus rapidement possible à une estimation des possibilités de ce réacteur pour l'application envisagée. Le réacteur est constitué d'un tube dans lequel sont disposées deux électrodes symétriques. L'espace inter électrodes est réduit au voisinage de l'injecteur de mélange gazeux afin de provoquer l'amorçage de la décharge. La colonne de plasma ainsi créée est entraînée le long des électrodes et s'allonge aux extrémités de celles-ci avant de s'éteindre en donnant naissance à une nouvelle décharge au niveau de l'espace d'amorçage. Le phénomène est quasi périodique et la durée de vie d'une décharge décroît avec l'augmentation du débit de gaz injecté dans le réacteur. L'alimentation électrique utilisée est un transformateur à fuites magnétiques élévateur de tension (220V/15kV) à 50 Hz. Le mélange gazeux étudié comprend de l'air et du méthane. L'étude est limitée à des mélanges comprenant 16 à 30 % de méthane dans l'air. En effet, les mélanges les plus pauvres sont explosifs (la limite supérieure d'explosivité est de 15%) et les plus riches provoquent un dépôt de carbone sur les électrodes et les parois du réacteurs. Les essais ont été réalisés à la pression atmosphérique.

Après le traitement plasma, les gaz à la sortie du réacteur ont été analysés et quantifiés en utilisant, d'une part, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier -FTIR-(Nicolet Magna 550) et d'autre part, la chromatographie en phase gazeuse- μ GC-(Varian CP2003P). Les produits minoritaires : acétylène, éthane et éthylène sont présents à des concentrations inférieures à 0.5% et la quantité d'eau formée n'est pas prise en considération.

Les résultats des analyses chimiques obtenus à puissance et flux total constants (P = 180W, débit total = 20L.min⁻¹). La figure 1 permet de constater que la formation d'eau, d'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone augmente quand la quantité du méthane dans le mélange diminue. Il semblerait que la combustion soit plus efficace dans les conditions de mélange pauvre en combustible.

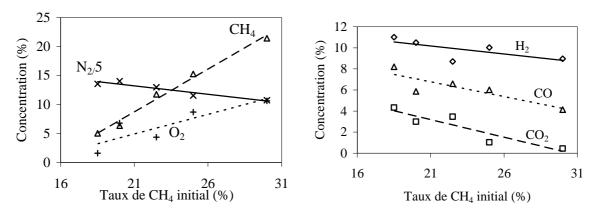
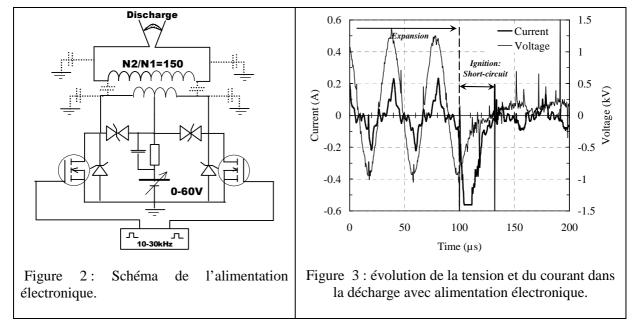


Figure 1: Composition en sortie du réacteur en fonction du taux de méthane initial (P=180W, débit total constant = 20L.min⁻¹).

Ces résultats ont confirmé la validité de l'idée génératrice du projet : il est possible d'enrichir avec de l'hydrogène un mélange gazeux contenant de méthane et de l'air.

L'utilisation de ce type de réacteur pour traiter un mélange à l'admission d'un moteur thermique implique la possibilité de pouvoir synchroniser les phases d'amorçage et d'expansion du plasma avec

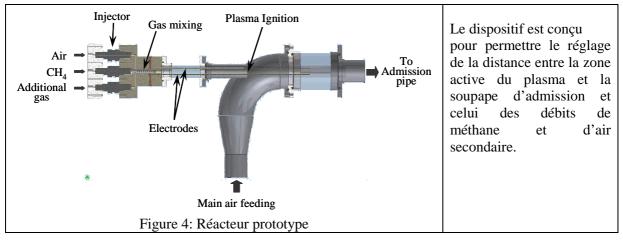
l'ouverture de la soupape d'admission. L'alimentation électrique utilisée ci-dessus ne permet pas ce type de commande. Nous avons réalisé une commande électronique dont le schéma est donné sur la figure 2.



L'alimentation est composée d'un onduleur commandant un transformateur élévateur de tension pouvant fonctionner entre 10 et 35 kHz. La puissance théorique maximale que peut délivrer ce transformateur est de 200W. La tension mesurée au secondaire à vide est de 10 kV. En fonctionnement la tension aux bornes de la décharge chute pour atteindre des valeurs voisines du kilovolt. La figure 3 montre l'évolution du courant et de la tension lors du passage d'une élongation maximale de la décharge à un réamorçage.

Cette alimentation permet d'alimenter la décharge en tension à une fréquence qui peut être réglée entre 16 et 30 kHz. Le réglage de la tension du générateur continu permet de régler la puissance.

A partir des résultats obtenus ci-dessus nous avons construit en collaboration avec le LME, le réacteur prototype dont un schéma descriptif est donné ci-dessous (figure 4). Le dispositif a été réalisé par Monsieur Guy COUDRAT, responsable de l'atelier « construction mécanique » du GREMI, sur la base des plans réalisés par Christophe MET.



Le dispositif a été, dans une première phase, testé au GREMI sans apport d'air primaire (main air feeding). La figure 5 montre que la conversion du méthane et la concentration en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone en sortie de réacteur sont des fonctions croissantes de

la puissance fournie au plasma. Une augmentation de la conversion peut donc être produite par une augmentation de la puissance injectée dans le plasma.

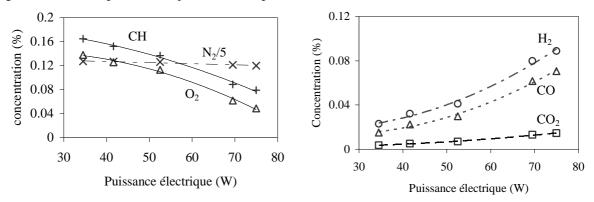


Figure 5: CH₄, O₂, H₂, CO, CO₂ en fonction de la puissance électrique (20% CH₄, débit total constant: 20 L.min⁻¹).

Le pouvoir calorifique inférieure d'un mélange (PCIm) est calculé à partir de la relation suivante :

$$PCIm = \sum (xi*PCli)$$

Les grandeurs xi et PCIi représentent respectivement la fraction molaire et le pouvoir calorifique inférieur de chaque constituant.

Les PCI d'H₂ et du CH₄ sont respectivement 2,98 et 9,95kWh/m³. On a calculé le pouvoir calorifique inférieur du mélange CH₄-H₂ (PCIm) à la sortie du réacteur. La figure 6 montre que ce pouvoir est une fonction décroissante de la puissance électrique fournie au plasma.

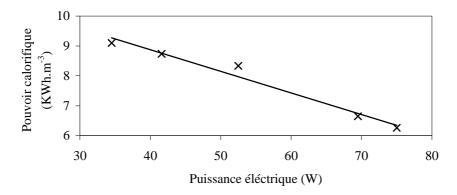


Figure 6 : Pouvoir calorifique du mélange CH₄-H₂ à la sortie du réacteur en fonction de la puissance électrique (20% CH₄, débit total constant = 20L.min⁻¹).

Comme signalé précédemment, l'efficacité de la conversion du méthane en hydrogène est d'autant plus grande que la puissance électrique fournie au plasma croît. Pour la puissance maximale de 75 W, on a le PCIm le plus faible (6.25 kWh/m³). Ce résultat montre que l'enrichissement en hydrogène génère un mélange de combustibles libérant moins d'énergie que le méthane. Il est alors évident que l'intérêt d'un tel traitement ne peut être qu'une amélioration des processus de combustion associée à une diminution des polluants émis.

Ce réacteur a été implanté au début du mois de juin 2004 sur le banc moteur du LME afin de réaliser les premiers essais.

Les essais au LME n'ont pas montré des changements importants du régime moteur lors de la mise en fonctionnement du plasma. Suite à ces résultats, nous avons conclu que la concentration en hydrogène n'a, vraisemblablement pas été suffisante pour introduire des effets probants permettant d'envisager une application de ce réacteur. Nous avons, en conséquence, étudié la réalisation d'un deuxième dispositif qui serait susceptible de produire une plus grande quantité d'hydrogène.

Ce nouveau réacteur a été mis en place. Le réacteur "Rotarc" est un réacteur à décharge tournante type décharge luminescente à pression atmosphérique. Une description schématique du "Rotarc" est donnée en figure 7. Il est constitué d'une électrode centrale conique et d'une électrode externe cylindrique. Les deux électrodes sont centrées et l'ensemble est glissé dans un tube. Le gaz est injecté dans le réacteur transversalement à l'axe du système. Le mouvement du gaz guidé par l'électrode cylindrique. L'alimentation électrique utilisée est un transformateur élévateur de tension à fuites magnétiques à 50 Hz. La tension appliquée aux électrodes peut atteindre plusieurs dizaines de kV pour des courants de l'ordre de 100 mA.

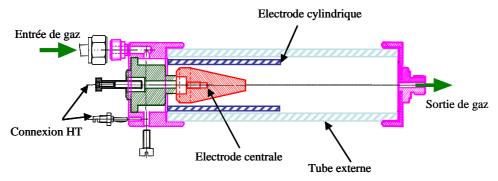


Figure 7 : Schéma du réacteur "Rotarc".

Lorsque le système est sous tension, une décharge se forme entre les électrodes, à l'endroit où celles-ci sont les plus proches. La décharge suit alors le mouvement de rotation du gaz et, du fait de la forme conique de l'électrode centrale, la longueur de la décharge croit jusqu'à ce qu'elle atteigne le bout de l'électrode.

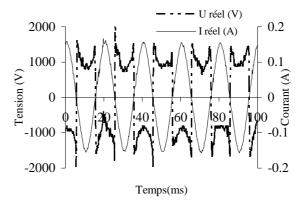


Figure 8: Tension et courant (20% CH₄, débit totale = 20 L.min⁻¹).

La figure 8 présente un enregistrement de la tension et du courant. La décharge est alors alimentée à courant sinusoïdal constant et la tension évolue en fonction de la longueur de la décharge et des conditions aérodynamiques imposées par l'injection des gaz.

Les premiers résultats obtenus à puissance et débit total constant sont présentés sur la figure 9.

On a retrouvé une évolution similaire par rapport à celle sur la figure 5. On a constaté qu'à la sortie du réacteur plasma, on a 5 fois plus d'hydrogène que de méthane. En comparant ce résultat préliminaire à celui obtenu par le réacteur "Glidarc", on a remarqué qu'on produit plus d'hydrogène (16%) et on consomme plus de méthane (taux de conversion = 80%) avec le réacteur "Rotarc" qu'avec le réacteur "Glidarc" (9% d'hydrogène et un taux de conversion de méthane= 60.5%).

Après ce premier résultat promettant, on a fait barboter le mélange initiale (20% CH₄, débit total constant = 20 L.min⁻¹) dans une enceinte contenant de l'eau à 42°C, le résultat obtenu se trouve sur la figure 10.

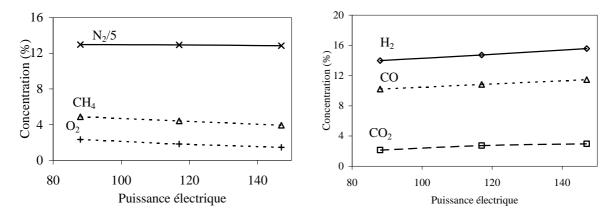


Figure 9: Composition en sortie du réacteur en fonction de la puissance électrique (20% CH₄, débit total constant = 20L.min⁻¹).

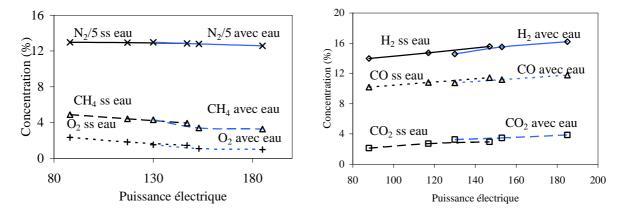


Figure 10: Composition en sortie du réacteur en fonction de la puissance électrique (20% CH₄, débit total constant = 20 L.min⁻¹, sans eau et avec eau).

La figure 9 montre l'effet de l'eau sur les produits obtenus. En présence d'eau, les consommations de méthane et d'oxygène ainsi que la production d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone sont plus élevées que dans le cas de mélange sec. La présence de l'eau favorise à la fois le vaporeformage et la combustion partielle.

Vaporeforange : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Combustion partielle : $CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2$

L'étude concernant ce type de réacteur est en cours afin d'optimiser les différents paramètres (puissance injectée, débit total, % initial de méthane, température de chauffage de l'eau) pour une meilleure production d'hydrogène.

Le réacteur de la figure 4 a été modifié. Un réacteur à décharge à barrière diélectrique a été inséré dans le tube central (à la place des deux électrodes parallèles). Le tube central coulisse dans le support et permet d'approcher au maximum la soupape d'admission.

Ces réacteurs sont installés actuellement au LME et les derniers essais sont en cours.

Publications GREMI sur le sujet :

On the use of electric discharge reactor for hydrogen rich gas production in internal combustion engine C. Met, O. Aubry, A. Khacef, and J. M. Cormier,

the Ninth International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), August 23 - 26, 2004, Padova, Italy

Atmospheric non-thermal plasma used for assisted combustion

PR 4. 3 PLASMHYRAD:

Combustion assistée par H₂ et radicaux générés par un plasma non thermique

C. Met, J. M. Cormier, and A. Khacef

4TH International Symposium on Non Thermal Plasma technology for pollution control and sustainable energy development INSTP4, Panama City Beach, Florida May 10 -- May 14, 2004

On the use of a Non thermal Plasma for Hydrogen Fuel Enrichment C. Met, E. El Ahmar, O. Aubry, J. M. Cormier, and A. Khacef, ISPC 17, Toronto 7-12 August 2005.

Hydrogen enrichment of a methane air mixture by atmospheric pressure plasma for vehicle applications

E. El Ahmar, C. Met, O. Aubry, A. Khacef and J.M. Cormier Soumis à publication dans Chemical Engineering Journal (2005)

Rapport d'activité du LME

Christine Mounaïm-Rousselle Laboratoire de Mécanique et d'Energétique (LME) Polytech'Orléans Rue Léonard de Vinci, 45072 Orleans cedex

La participation du Laboratoire de Mécanique et d'Energétique était d'une part d'évaluer le potentiel d'un point de vue motoriste du système de décharge par plasma développé par le GREMI et d'autre part de diagnostiquer les espèces produites par ces systèmes et leur présence et durée de vie dans la chambre de combustion elle-même. A partir des études de cinétiques chimiques il semblerait que le système de décharge développé par le GREMI produise en plus de l'hydrogène, des radicaux tels que OH et CH.

Première partie : essais du système de décharge par plasma

Dans cette action, le LME a participé à la définition et la réalisation, en association avec le GREMI, du réacteur prototype, à son adaptation du banc d'essais aux contraintes imposées par le générateur plasma et à la mise en œuvre des premiers tests.

L'étude et la réalisation du dispositif ont été réalisées par C. Met (qui était en contact avec les deux laboratoires).

Le moteur choisi est un moteur monocylindre dit de recherche (J4S Renault) dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau ci-dessous. Ce moteur a été choisi car il permet un fonctionnement facile au Gaz naturel, et de plus, un moteur similaire mais équipé de fenêtres optiques permettant l'utilisation de diagnostics optiques est implanté au LME. Ce moteur thermique (4 soupapes) possède une chambre de combustion en toit avec un allumage central. Ce moteur est assez bien représentatif des moteurs à allumage commandé actuels.

Le moteur est muni d'un capteur de pression cylindre et d'un système d'acquisition dit rapide afin de déterminer les paramètres moteurs calculés sur une moyenne de 100 cycles :

- la pression cylindre Max, notée Pmax
- l'angle vilebrequin d'apparition de cette Pmax, α_{Pmax}
- le couple moteur C(Nm)
- la pression moyenne indiquée, Pmi
- la covariance de cette Pmi, σPmi

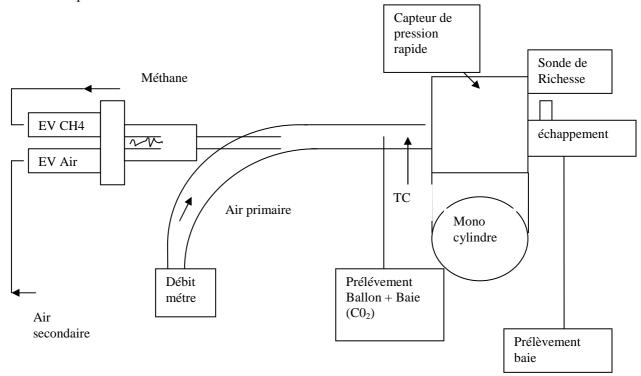
Nombre de soupapes	4 (2 admissions + 2 échappements)
Cylindrée	0,51
Cycle	4 temps
Alésage	88 mm
Course	82 mm
Rapport volumétrique	11.5
Forme de la chambre de combustion	Toit

Principales caractéristiques du J4S

Le schéma de l'implantation du réacteur autour du banc moteur est présenté ci-dessous. L'air d'admission est séparé en air primaire et air secondaire, seul le mélange méthane – air secondaire est soumis à la décharge plasma, ceci dans le but de conserver une richesse nettement supérieure à la stoéchiométrie et d'éviter ainsi l'inflammation du mélange hors moteur.

Un point de fonctionnement « standard » pour les moteurs à allumage commandé a été choisi : régime moteur fixé à 2000 tr/mn, demi-charge (500 mbar pression collecteur d'admission). L'allumage a été fixé à 35° avant le Point Mort Haut Combustion pour une richesse de 0.8 et à 40° pour une richesse de 0.7.

Quatre essais ont alors été réalisés : le point de référence (sans mise en route du réacteur), un point avec le réacteur et l'alimentation de 40W, même chose mais à 80W et enfin un dernier essai avec une alimentation plus élevée.



L'analyse du potentiel du réacteur à plasma réalisé par le GREMI a été faite à partir de 3 diagnostics :

- la nature des gaz générés par le réacteur au niveau de l'admission. L'analyse de ces gaz dilués par l'air primaire est réalisée par CPG après prélèvement par ballon au niveau de l'admission. Parallèlement un piquage vers la baie d'analyse permet de mesurer le taux de CO₂ produit par le réacteur (CO₂ admission).
- l'évolution des paramètres moteurs (Pmax, α_{Pmax} , couple) déterminés à partir des acquisitions de pression cylindre.
- Le taux d'émissions des espèces polluantes, CO₂, CO, O₂, NOx et HC_{imbrûlés} dans les gaz d'échappement. Ces teneurs sont obtenues grâce à une baie d'analyse à l'échappement de type Horiba (moyennes sur une minute).

Un exemple de résultats comparatifs est présenté ci-dessous :

N° feuille	1	T° eau	80°C	T° huile	92°C	Régime	2000 tr/mn
N° point		1	2	3	4	5	6
U Alim réacteur (W)		0	40	80	0	40	80
Avance (°)		35	35	35	40	40	40
P.col (mbar)		594	597	604	650	656	661
Débit air Primaire (Nl/mn)		122	121,6	121,1	143,5	143	142
Temp air (°C)		32,8	33,6	33,9	34,3	34,4	34,7
P air S		4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Taux de CH4 (%)		24,70	24,70	24,70	24,70	24,70	24,70

Débit Air Secondaire (NL/mn)	39,42	39,42	39,42	39,42	39,42	20.42
Debit All Secondaire (NL/IIII)	39,42	39,42	39,42	39,42	39,42	39,42
Couple (N.m)	5,70	5,59	5,68	5,50	5,60	5,84
Temp echap (°C)	474,0	480,0	476,0	465,0	465,0	460,0
Pres max (bar)	18,90	17,75	19,75	18,70	18,85	19,75
σ P max (Bar)	3,60	4,50	4,22	4,80	4,65	4,60
$\alpha_{P \text{ max}}$ (°)	13,34	12,84	12,70	12,30	11,87	12,00
$\sigma \alpha_{P max}$ (°)	1,40	1,40	1,40	1,54	1,63	1,50
CO (ppm)	613	652	680	620	614	623
CO2 (%)	8,74	8,88	8,47	7,62	7,74	7,78
CO2 admission (%)	0,084	0,083	0,089	0,077	0,079	0,083
HC (ppm)	2174	2034	1965	3162	2897	2710
O2 (%)	5,91	5,71	5,69	7,83	7,65	7,57
Nox (ppm)	182	199	294	29	48	68
Richesse baie	0,770	0,778	0,779	0,695	0,700	0,702
Excès d'air	1,298	1,286	1,283	1,439	1,428	1,425

Les essais n'ont pas montré de changements importants sur le fonctionnement du moteur lors de la mise en route du plasma. Les effets constatés bien que de faible amplitude sont cependant reproductibles et intéressants. Ils concernent principalement l'évolution des NOx, du CO, du CO₂, des hydrocarbures imbrûlés et de l' α_{Pmax} :

- les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone augmentent en présence du plasma.
- Les hydrocarbures imbrûlés diminuent.
- Et l' α_{Pmax} diminue lorsque le réacteur à plasma est activé.

La combustion est donc favorisée (Pression maximale supérieure) et le délai d'inflammation diminue en présence de l'hydrogène (comme le prévoient les résultats obtenus par le LCSR) malgré une non oxydation totale (vu l'augmentation de la quantité de CO) en particulier pour le cas richesse 0.8/avance allumage 35° .

En conséquence de l'augmentation des concentrations de monoxydes d'azote, une seconde analyse des essais réalisés sur banc moteur a montré que le réacteur à plasma a pour effet négatif d'augmenter la température en sortie de réacteur du mélange air secondaire/méthane. Des essais ont été réalisés en chauffant l'air à l'admission (sans plasma) et ont montré une augmentation des oxydes d'azote du même ordre de grandeur.

Conclusion:

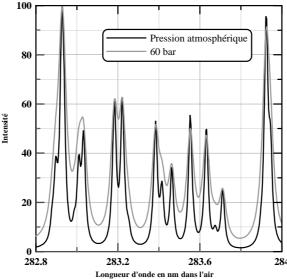
Suite à ces essais sur banc moteur, il semble que la quantité d'hydrogène produite vial e réacteur ne soit pas suffisante pour introduire des effets probants permettant d'envisager une application de ce réacteur sur un moteur à allumage commandé. La définition, la conception et la réalisation d'un deuxième dispositif, susceptible de produire une quantité importante d'hydrogène ont donc été menées par le GREMI. Afin de limiter l'effet négatif de l'augmentation de température, celui-ci doit être éloigné de l'admission afin de limiter la production de NOx. Toutefois, se pose le problème concernant la définition de notre travail qui portait aussi sur la génération et l'effet de radicaux par ce réacteur. En effet, la durée de vie faible de ces radicaux (<1ms) ne leur permettra pas d'atteindre la chambre de combustion.

Deuxième partie : mise en place de la Fluorescence Induite par Laser

Parallèlement à l'étude menée sur banc moteur opaque avec le GREMI, le L.M.E. avait proposé de développer la Fluorescence Induite par Laser afin de suivre le radical OH de l'admission à la combustion proprement dite dans le cas d'effets positifs des réacteurs. Pour cela, nous nous sommes basés sur le développement de la technique réalisé par le laboratoire EM2C. Pour obtenir la fluorescence de ce radical, nous nous sommes basés sur le spectre d'absorption de OH simulé à l'aide du logiciel LIFBASE. La Figure ci-dessous montre l'effet de la pression qui est d'élargir les bandes d'absorption.

La bande $(Q_1(6))$ à 282,93 nm semble tout à fait adaptée à une application dans un moteur puisque la pression a peu d'effet et que le rendement de fluorescence est élevé. (Le choix de cette longueur d'onde a été préconisé d'ailleurs par l'IFP). Le signal de fluorescence alors obtenue est autour de 305 - 320 nm.

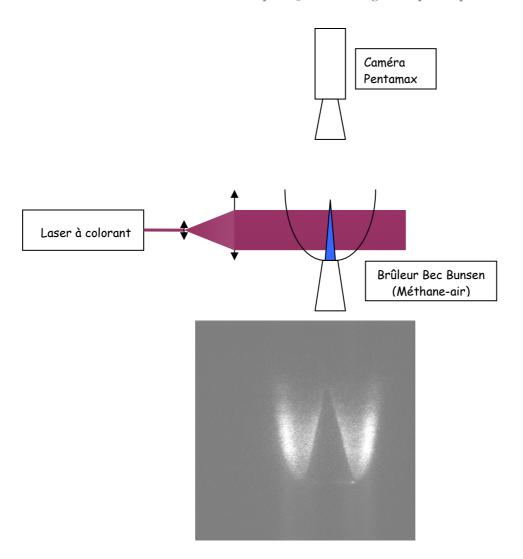
Le LME s'est donc durant cette étude équipé d'un laser à colorant Sirah, pompé par un laser Nd: Yag (532 nm, 200 mJ). Les diverses gammes de longueurs d'onde sont obtenues grâce à des colorants dissous dans de l'éthanol. Le choix du colorant induit la sélection en longueur d'onde. Pour obtenir la longueur d'onde de 283 nm, nous utilisons la Rhodamine 590 qui permet d'obtenir une plage de longueur d'onde de 520 à 580 nm, Un système doubleur en sortie de laser permet d'obtenir les longueurs d'onde en UV entre 260 et 290 nm. L'énergie en sortie de laser à colorant est d'environ 40 mJ à 283 nm. Un ensemble de lentilles UV (semi-cylindrique f = -40 mm et sphérique f = 1m) a permis de réaliser une nappe laser d'épaisseur inférieure à 0.5 mm.



Effet de la pression sur le spectre théorique d'absorption de OH à 2000 K

Le système de détection du signal de fluorescence est une caméra CCD intensifié Pentamax de Princeton (12 bits, 512 x 512 pixels²), munie d'un objectif Nikkon UV 105 mm. Deux filtres sont placés entre la caméra et l'objectif: un de type passe-bande (UG5) qui laisse passer le signal de fluorescence entre 300 et 400 nm et un de type passe-haut (WG305) qui permet de supprimer les réflexions du laser à 283 nm.

Afin de sélectionner la bonne raie d'excitation du radical OH, un dispositif expérimental avec un brûleur de type bec Bunsen a été réalisé. L'ensemble systèmes émission - détection a été mis en place (voir schéma ci-dessous). Vue la précision du laser en longueur d'onde, il suffit de relever l'intensité moyenne obtenue sur l'image moyenne de fluorescence OH en fonction de la longueur d'onde sélectionnée afin de se caler sur la bande 282,93 nm. Un exemple d'images obtenues sur ce brûleur est présenté ci-dessous.



L'ensemble source d'excitation / détection est donc opérationnel pour être implanté autour du moteur à accès optiques afin de suivre le radical OH à partir de l'ouverture d'admission des soupapes, ces expériences seront menées si toutefois un effet notable du réacteur de type DBD est observé sur le moteur opaque.

<u>Conclusion</u>: Pour poursuivre l'étude, il a été choisi de séparer physiquement par deux réacteurs la fonction production de radicaux de la fonction production d'hydrogène. Pour cela nous avons adapté un réacteur de type "rotarc" pour la production d'hydrogène et un deuxième réacteur de type DBD (décharge à barrière diélectrique) pour la production de radicaux. Ce dernier est placé le plus près possible de la soupape d'admission, alors que le premier est suffisamment éloigné pour ramener les gaz à température ambiante.

Parallèlement la technique de FIL OH a été développée et mise en place, des images préliminaires (non quantitatives) ont été acquises. La technique sera utilisée dans la suite de l'étude si les essais des deux nouveaux réacteurs sur banc moteur opaque montrent des effets probants, répétitifs et importants sur la combustion proprement dite et les émissions polluantes émises à l'échappement.

Rapport d'activité du LCSR

Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'effet de l'addition d'hydrogène sur la combustion de méthane et de gaz naturel

Philippe Dagaut, Guillaume Dayma, André Nicolle CNRS, Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs, 1C, Av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans

Résumé

De nouveaux résultats expérimentaux concernant l'oxydation de mélanges hydrogène-gaz naturel synthétique (méthane-éthane-propane) ont été obtenus au moyen d'un réacteur auto agité par jets gazeux (JSR) en silice fondue opérant à 1 et 10 atm, dans le domaine de température 900-1450 K. Les profils de concentration des réactifs, des intermédiaires stables et des produits de fin de réaction ont été mesurés par prélèvement sonique et analyse par IRFT et CPG-TCD/FID. Ces travaux ont montré que l'addition d'hydrogène, en quantité variables (4000 à 17500 ppm) influence notablement la réactivité du mélange combustible: la réactivité des mélanges hydrogénés est plus grande. L'effet est sensiblement plus prononcé en milieu pauvre (excès d'oxygène). Une modélisation cinétique détaillée des expériences a été menée montrant un bon accord « modèle-expériences ». Selon le modèle cinétique, l'oxydation du méthane et de l'hydrogène a lieu principalement par attaque des radicaux OH. L'activation de l'oxydation du combustible par addition d'hydrogène résulte de l'augmentation de la production de radicaux OH via la réaction H+HO2 => OH + OH. La séquence de réactions suivante résume le processus d'oxydation opérant dans ces conditions : H+O₂ => HO₂; HO₂+H => 2 OH; 2 $HO_2 \Rightarrow H_2O_2$; $H_2O_2 \Rightarrow 2$ OH; $OH+H_2 \Rightarrow H_2O+H$ elle est suivie des réactions des hydrocarbures avec OH. Le modèle cinétique a aussi été validé par confrontation avec des résultats expérimentaux de la littérature concernant les vitesses fondamentales de flammes méthane-hydrogèneair entre 1 et 5 atm. Une simulation de la combustion du méthane et de mélange hydrogénés dans des conditions proches de celles rencontrées dans un moteur indique aussi l'effet promoteur de l'hydrogène.

Etude expérimentale

De nouveaux résultats expérimentaux concernant l'oxydation de mélanges hydrogène-gaz naturel synthétique (méthane-éthane-propane) ont été obtenus au moyen d'un réacteur auto agité par jets gazeux (JSR) en silice fondue opérant à 1 et 10 atm, dans le domaine de température 900-1450 K. Un gaz naturel synthétique dilué dans l'azote a été utilisé (20.02% de CH_4 , 1.97% de C_2H_6 , 0.4444% de C_3H_8 dans l'azote). L'hydrogène utilisé avait une pureté de 99.995, l'oxygène de 99.995%. Des débitmètres massiques ont été utilisés pour admettre les gaz dans le réacteur. Les profils de concentration des réactifs, des intermédiaires stables et des produits de fin de réaction ont été mesurés par prélèvement sonique et analyse par IRFT et CPG-TCD/FID. Grâce à ce système expérimental, les profils de concentration en fonction de la température des espèces suivantes ont été obtenus : méthane, éthane, éthylène, acétylène, propane, H_2 , O_2 , H_2O , CO, CH_2O et CO_2 .

Modélisation cinétique

Le code de calcul PSR a été utilisé [1]. Le mécanisme utilisé dérive de travaux antérieurs sur la combustion d'hydrocarbures en C_1 - C_4 [2], de gaz naturel et de kérosène [3]. Il comprend à la fois les sous-mécanismes d'oxydation de basse et de haute température.

Résultats

Les études ont été menées dans un large domaine expérimental: 900-1450 K, richesse comprise entre 0.3 et 2, fraction molaire initiale de gaz naturel comprise entre 0.6 et 1 %, fraction molaire initiale d'hydrogène variable (0 %, 0.4 % et 1.75 % en mole). Le temps de séjour dans le réacteur a été maintenu constant alors que la température d'étude imposée variait par paliers.

Oxydation du gaz naturel à 1 atm

Des expériences de référence ont été menées pour l'oxydation du gaz naturel sans ajout d'hydrogène. Le modèle proposé reproduit bien les profils de fraction molaire mesurés (Figs. 1-2).

Oxydation de mélanges H₂-GN à 1 atm

Des expériences similaires ont été menées en substituant des quantités croissantes de GN par de l'hydrogène. Les résultats sont présentés en figures 3-6. Le modèle proposé reproduit bien les profils de fraction molaire mesurés. Ces résultats montrent une activation du mélange par introduction d'hydrogène : la température à laquelle correspond la même conversion du combustible est réduite de 50-100 K en présence de 4000 ppm d'hydrogène et de 100-200 K en présence de 1.75% d'hydrogène. *Modélisation cinétique à 1 atm*

Selon le modèle proposé, en augmentant la concentration initiale d'hydrogène dans le combustible, on favorise la formation des radicaux OH via une augmentation de l'importance de la réaction $H+HO_2$ => OH + OH. L'augmentation de la concentration initiale en hydrogène favorise la formation des radicaux HO_2 dont découle une augmentation de la production de OH et H_2O_2 . L'oxydation de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane et du propane se fait majoritairement par réaction avec OH. La séquence de réaction suivante décrit le processus responsable de l'oxydation du mélange combustible hydrogène-GN: $H+O_2 => HO_2$; $HO_2+H=> 2$ OH; $2 HO_2 => H_2O_2$; $H_2O_2 => 2$ OH; $2 HO_2+H=> 2$ OH; $4 HO_2+H=> 3$ OH; $4 HO_2+H== 3$ OH;

Etudes à haute pression

Des études expérimentales similaires ont été menées à 10 atm indiquant aussi un effet promoteur de l'hydrogène sur l'oxydation du méthane. Ces résultats ont été confirmés par modélisation cinétique détaillé, comme indiqué sur les figures 7-16. L'analyse cinétique des voies réactionnelles a aussi permis de dégager les principales réactions mises en jeu dans ces processus, comme indiqué à la Figure 17 [5].

Finalement, le modèle proposé a été testé dans des conditions de flammes. Les vitesses fondamentales de flamme méthane-hydrogène-air ont été modélisées (1-5 atm). Le modèle proposé reproduit de manière satisfaisante les résultats de la littérature (Figures 18-19).

Prédiction de l'effet de l'hydrogène dans les conditions d'un moteur automobile

Le modèle cinétique a été utilisé pour prédire l'effet de la substitution du méthane par de l'hydrogène en milieu pauvre à court temps de séjour. Les conditions initiales de ces simulations étaient les suivantes (cf. Figures 20-21:

CH₄, richesse=0.7, temps de passage=15ms, fractions molaires initiales :

```
(0) CH<sub>4</sub> 0.060; O<sub>2</sub> 0.17; H<sub>2</sub>O 0.01; N<sub>2</sub> 0.76
```

 $(1) \ CH_4 \ \ 0.055 \ ; \ O_2 \ \ 0.17 \ ; \ H_2O \ \ 0.01 \ ; \ N_2 \ \ 0.755 ; \ H_2 \ \ 0.01$

(2) CH₄ 0.050; O₂ 0.17; H₂O 0.01; N₂ 0.750; H₂ 0.02

(5) CH₄ 0.035; O₂ 0.17; H₂O 0.01; N₂ 0.735; H₂ 0.05

Comme précédemment, le modèle prévoit une activation de l'oxydation du méthane dans ces conditions, particulièrement significative lorsque 5% d'hydrogène est présent dans le mélange réactif.

Conclusions

Conformément à ce qui était prévu, nous avons étudié expérimentalement l'oxydation de méthane et de gaz naturel modèle ainsi que leurs mélanges avec l'hydrogène (1-10 atm). Ces travaux ont montré l'effet accélérateur de l'hydrogène sur l'oxydation de ces hydrocarbures. Un modèle cinétique a été développé et validé par confrontation avec nos résultats expérimentaux et ceux de la littérature concernant les vitesses fondamentales de flammes méthane-hydrogène-air entre 1 et 5 atm. Une simulation de la combustion du méthane et de mélange hydrogénés dans des conditions proches de celles rencontrées dans un moteur indique aussi l'effet promoteur de l'hydrogène.

Références

- 1. P. Glarborg, R.J. Kee, J.F. Grear, J.A. Miller, *PSR: A Fortran program for modeling well-stirred reactors*, Report No.SAND86-8209, Sandia National Laboratories, 1986.
- 2. P. Dagaut, K. Hadj Ali, Fuel 82 (2003) 475-480.
- 3. P. Dagaut, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 2079-2094.
- 4. P. Dagaut, A. Nicolle, Proc. Combust. Inst., 30 (2005) 2631-2638
- 5. P. Dagaut, G. Dayma, Int. J. Hydrogen Energy, sous presse (2005).

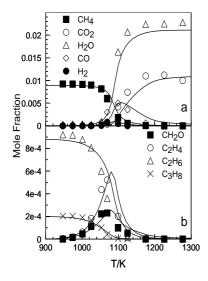


Figure 1. Oxydation du GN en JSR (Conditions initiales : Φ =0.3, 120 ms, 8928 ppm deCH₄, 879 ppm de C₂H₆, 198 ppm de C₃H₈, 73000 ppm de O₂. Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes).

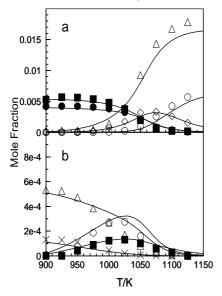


Figure 3. Oxydation du mélange GN- H_2 en JSR (Conditions initiales : Φ =0.3, 120 ms, 4000 ppm of H_2 , 5357 ppm de CH_4 , 525 ppm de C_2H_6 , 119 ppm de C_3H_8 , 50500 ppm de O_2 .

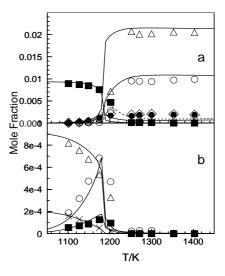


Figure 2. Oxydation du GN en JSR (Conditions initiales : Φ =1, 120 ms, 8928 ppm de CH₄, 879 ppm de C₂H₆, 198 ppm de C₃H₈, 21900 ppm de O₂.

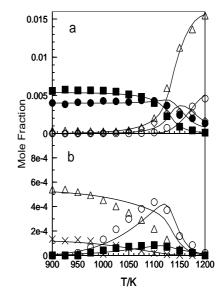


Figure 4. Oxydation du mélange GN- H_2 en JSR (Conditions initiales : Φ =1, 120 ms, 4000 ppm de H_2 , 5357 ppm de CH_4 , 525 ppm de C_2H_6 , 119 ppm de C_3H_8 , 15000 ppm de O_2 .

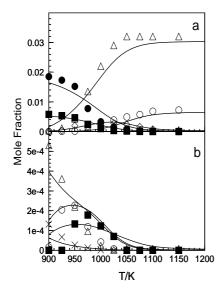


Figure 5. Oxydation du mélange GN- H_2 en JSR (Conditions initiales : Φ =0.3, 120 ms, 17500 ppm de H_2 , 5357 ppm de CH_4 , 525 ppm de C_2H_6 , 119 ppm de C_3H_8 , 73000 ppm de O_2 .

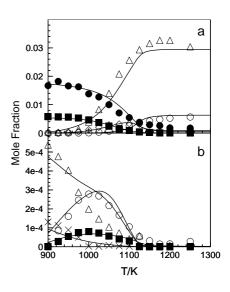
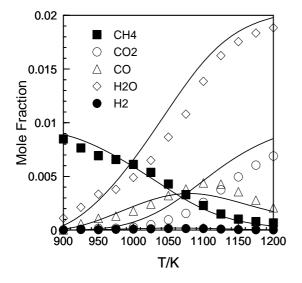


Figure 6. Oxydation du mélange GN- H_2 en JSR (Conditions initiales : Φ =1, 120 ms, 17500 ppm de H_2 , 5357 ppm of CH_4 , 525 ppm de C_2H_6 , 119 ppm de C_3H_8 , 21900 ppm de O_2 .



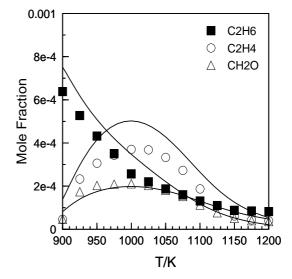


Figure 7. Oxydation du gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =0.3, 250 ms, 9132 ppm de CH₄, 868 ppm de C₂H₆, 71005 ppm de O₂. Les résultats expérimentaux (symboles) sont compares aux similulations (lignes)

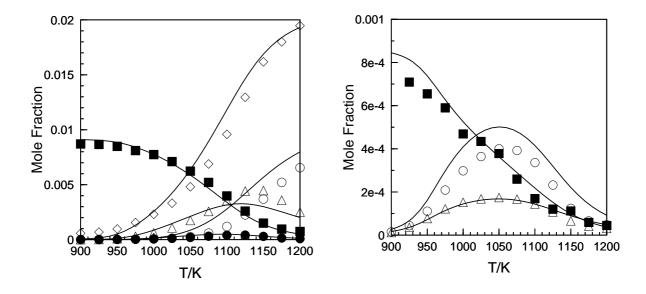


Figure 8. Oxydation du gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =0.6, 250 ms, 9132 ppm de CH₄, 868 ppm de C₂H₆, 35502 ppm de O₂. Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes)

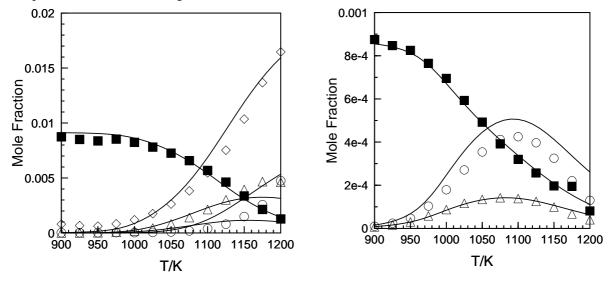


Figure 9. Oxydation du gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =1, 250 ms, 9132 ppm de CH₄, 868 ppm de C₂H₆, 21301 ppm de O₂. Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes).

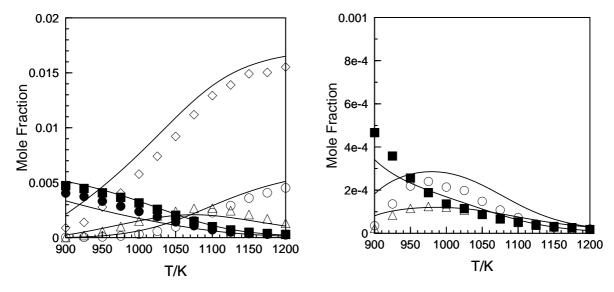


Figure 10. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =1.5, 250 ms, 4000 ppm de H_2 , 5479 ppm de CH_4 , 521 ppm de C_2H_6 , 49269 ppm de O_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes)

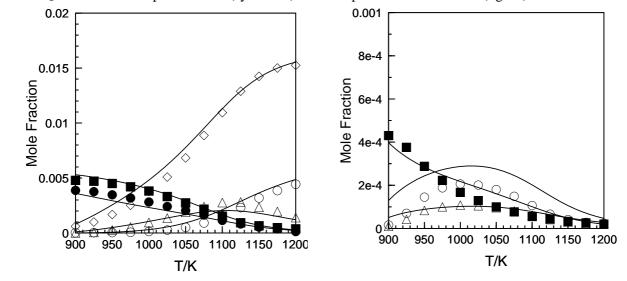


Figure 11. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =0.6, 250 ms, 4000 ppm de H_2 , 5479 ppm de CH_4 , 521 ppm de C_2H_6 , 24635 ppm de O_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes).

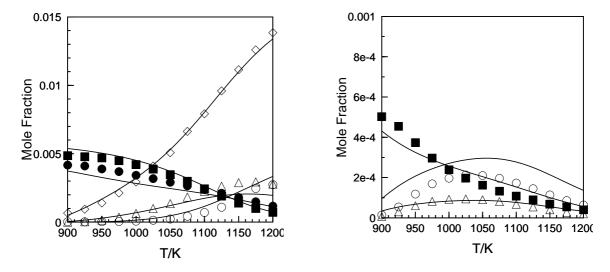


Figure 12. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =1, 250 ms, 4000 ppm de H_2 , 5479 ppm de CH_4 , 521 ppm de C_2H_6 , 14781 ppm de O_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes))

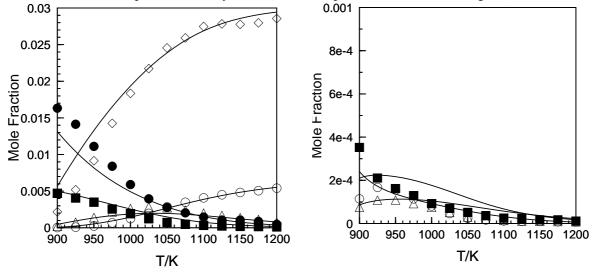


Figure 13. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =0.3, 250 ms, 17500 ppm de H_2 , 5479 ppm de H_3 , 521 ppm de H_4 , 521 ppm de H_4 , 71769 ppm de H_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes).

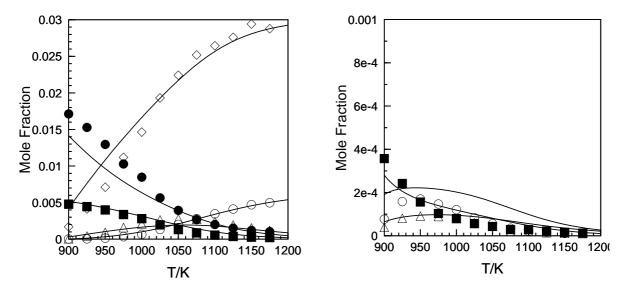


Figure 14. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =0.6, 250 ms, 17500 ppm de H_2 , 5479 ppm de CH_4 , 521 ppm de C_2H_6 , 35885 ppm de O_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes)

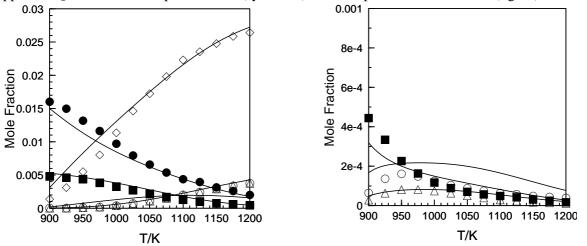
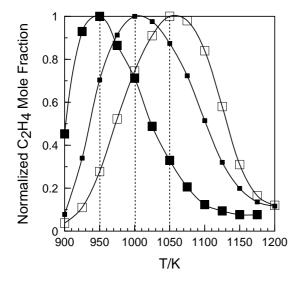


Figure 15. Oxydation du mélange hydrogène-gaz naturel en JSR à 10 atm. Conditions initiales: Φ =1, 250 ms, 17500 ppm de H_2 , 5479 ppm de CH_4 , 521 ppm de C_2H_6 , 21531 ppm de O_2 . Les résultats expérimentaux (symboles) sont comparés aux simulations (lignes)



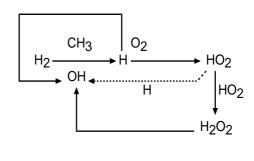


Figure 16. Effect de la concentration initiale en hydrogène sur la réactivité du mélange combustible: formation d'éthylène à Φ =0.6. L'augmentation de la concentration en hydrogène favorise l'oxydation du mélange réactif et la production d'éthylène est plus précoce.

Figure 17. Réactions principales à 1000 K (conditions de la Figure. 11).

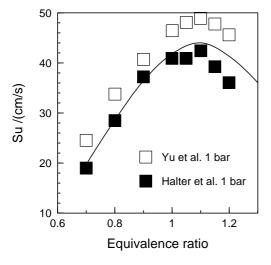


Figure 18 Comparaison entre données expérimentales (symboles) et modélisations (lignes) pour les vitesses de flames méthanehydrogène (80/20 vol.)-air à 1 atm et 298 K.

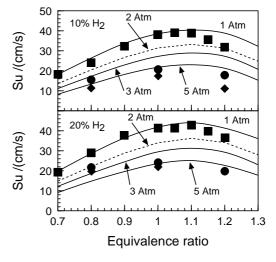
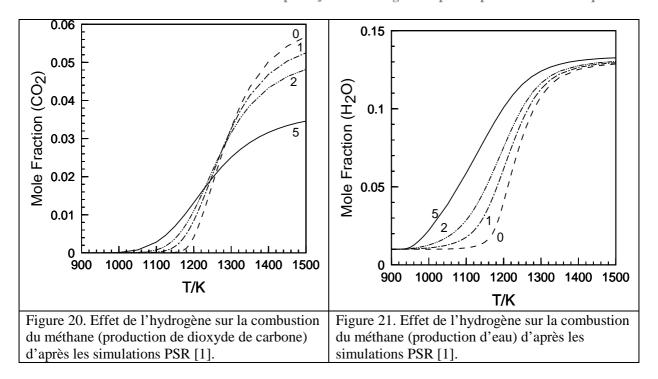


Figure 19. Effet de la pression totale sur les vitesses de flammes méthane-hydrogène-air. Comparaison entre résultats experimentaux (symboles) et les modélisations (lignes) à 298 K.



Publications et communications issues de ces travaux

Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges.

P. DAGAUT and A. NICOLLE

Proc. Combust. Inst., 30, 2631-2638 (2005)

Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modeling.

P. DAGAUT, G. DAYMA

Int. J. Hydrogen Energy, sous presse (2005)

Experimental and detailed chemical kinetic modeling study of the oxidation of hydrogen-enriched natural gas blends

P. Dagaut, G. Dayma, A. Nicolle

ECM2005, Louvain-La-Neuve, April 3-6, 2005

The oxidation of hydrogen-enriched natural gas blends: Experimental and detailed chemical kinetic modeling study kinetic

G. Dayma, A. Nicolle, P. Dagaut

ICDERS 2005, Montréal, 31 juillet-5 août 2005, accepté pour présentation

Rapport d'activité du LPGP

Cinétique du radical OH dans les plasmas hors-équilibre de mélange N_2/O_2 /hydrocarbures

N. Blin-Simiand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel

Résumé

Les travaux effectués au LPGP ont eu pour objet l'étude de la cinétique du radical hydroxyle dans les plasmas homogènes générés par décharge photo-déclenchée. Les mélanges de gaz étudiés étaient du type $N_2/O_2/CH_4$ et $N_2/O_2/C_2H_4$. L'éthène est un hydrocarbure insaturé dont la réactivité, dans les conditions de nos expériences, est beaucoup plus forte que le méthane. Cette réactivité provoque une production importante de radicaux. Ainsi l'étude du mélange $N_2/O_2/C_2H_4$ a aidé à mettre au point un diagnostic de spectroscopie laser résolue en temps permettant de suivre l'évolution temporelle de la densité de radicaux OH dans la post-décharge. Un modèle cinétique a été développé pour interpréter les mesures, et la confrontation entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux a apporté de nouvelles données concernant certaines réactions intervenant dans les deux types de mélanges, avec éthène et avec méthane. Bien que les mesures en mélange $N_2/O_2/CH_4$ ne soient pas totalement interprétées par la cinétique connue actuellement, elles ont apporté d'importants renseignements concernant la durée de vie (bilan gains-pertes) des radicaux.

1 - La décharge photo-déclenchée

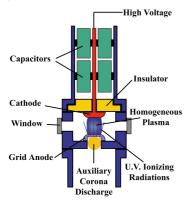
Le photo-déclenchement d'une décharge est une technique permettant de pré-ioniser le mélange de gaz et d'obtenir un plasma homogène à haute pression, de grand volume (50 cm³ au moins dans l'air) [1]. La pré-ionisation est obtenue par l'utilisation d'un dispositif auxiliaire générant des photons qui pénètrent dans l'espace inter-électrodes de la décharge principale et créent des électrons primaires (typiquement 10^7 - 10^8 électrons par cm³ à 1 bar) par processus de photo-ionisation. Une avalanche électronique (multiplication de la densité d'électrons sous l'effet du champ appliqué) se développe, et le mélange de gaz est alors ensemencé d'atomes et de radicaux de façon très homogène dans cet espace. Le photo-déclenchement permet une parfaite maîtrise du dépôt d'énergie dans le plasma. Contrairement aux décharges couronnes et aux DBD, il n'est pas nécessaire d'effectuer un grand nombre de décharges sur le même volume de gaz pour avoir un bon traitement de l'effluent gazeux, une forte énergie électrique spécifique (jusqu'à plusieurs kJ/L) pouvant être déposée en une seule impulsion de courant. L'énergie peut également être choisie relativement basse (quelques J/L) et la fréquence de répétition de la décharge choisie de telle sorte qu'une ou plusieurs décharges soient effectuées dans le flux de gaz, autorisant ainsi une étude précise du traitement en cadence. L'utilisation de la décharge photo-déclenchée est ainsi particulièrement intéressante pour l'étude des divers processus physico-chimiques aboutissant à la conversion d'un hydrocarbure par plasma nonthermique [2]. Le fait de disposer d'un milieu homogène permet en effet de confronter les résultats expérimentaux aux prédictions d'un modèle complet et auto-cohérent de la décharge et de la post-décharge temporelle, qui prend en compte une cinétique très détaillée, et d'utiliser les résultats de cette confrontation pour identifier et quantifier les phénomènes conduisant à la conversion de l'hydrocarbure.

2 - Dispositifs expérimentaux

Le réacteur "UV510", figure 1, dont le volume de décharge est de 50 cm³ (distance inter-électrodes 1 cm, largeur 1 cm, longueur 50 cm) a été mis en œuvre pour étudier la

cinétique du radical OH. Un diagnostic de Fluorescence Induite par Laser (FIL) résolue en temps a été mis au point sur ce réacteur pour suivre l'évolution temporelle du radical dans la post-décharge [3], figure 2. La durée de l'impulsion de courant excitatrice est de 60 ns, et la détection de OH est effectuée entre 1 et 200 µs.

Le laser sonde utilisé pour le diagnostic FIL est un système Quantel Datachrom 5000 constitué d'un laser à colorant TDL50 pompé par un laser Nd:Yag. L'impulsion générée par ce système (7 ns) permet l'excitation du radical OH sur le niveau $A^2\Sigma^+$, v''=1, à partir du niveau fondamental $X^2\Pi$, v'=0 (transition à 285 nm). Pour cela l'émission du laser Nd:Yag (1064 nm) est tout d'abord doublée en fréquence à l'aide d'un cristal KDP. Le faisceau vert à 532 nm est ensuite utilisé pour le pompage d'un mélange de rhodamine (590/610) pour produire une émission laser à 570 nm, doublée en fréquence à l'aide d'un deuxième cristal KDP pour obtenir le faisceau à 285 nm. L'émission de fluorescence est détectée à 309 nm et correspond à la tête de bande (0,0) suite au transfert d'excitation vibrationelle v''=1 \rightarrow v''=0 par collision.



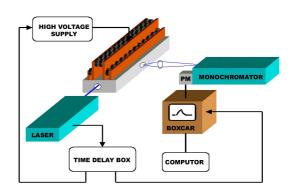


Figure 1 : schéma de coupe du réacteur UV510.

Figure 2 : schéma du dispositif pour le diagnostic de OH par FIL.

Un autre réacteur a également été utilisé, le réacteur "UV2412", dont le volume de décharge est de 58 cm³. Contrairement au précédent, ce réacteur photo-déclenché de deuxième génération utilise un concept de structure permettant d'exciter la totalité du flux de gaz le traversant. La compacité de cette structure n'autorisant pas la mise en œuvre d'un diagnostic *in-situ* du type absorption laser ou FIL, un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé, en sortie du réacteur, pour détecter et mesurer les concentrations de molécules en lointaine post-décharge.

Pour ces deux réacteurs la pré-ionisation est assurée par une décharge corona générant des photons UV. La décharge du réacteur UV510 permet l'étude temporelle de la cinétique suite à une impulsion de courant excitatrice unique, alors que celle du réacteur UV2412 permet d'étudier l'effet d'une accumulation d'impulsions sur le même volume de mélange. Ceci est effectué en adaptant les valeurs de flux de gaz (typiquement de 1 à 5 l/mn) et de fréquence de répétition des impulsions (jusqu'à quelques Hz).

Les mélanges étudiés comportaient une concentration en oxygène de 5 % ou de 20 % et une concentration d'hydrocarbure dans la gamme 250-5000 ppm, pour une pression totale de mélange de 400 (UV2412) ou 460 mbar (UV510) à température ambiante.

3 - Modélisation physico-chimique

Un modèle 0D auto-cohérent de la décharge photo-déclenchée a été développé dans le cadre d'études précédentes [4]. Ce modèle couple l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution en énergie des électrons, les équations cinétiques pour les divers espèces du

plasma (électrons, ions, radicaux, molécules neutres, états excités des atomes et des molécules), les équations du circuit électrique de la décharge, et une équation de bilan d'énergie. Les données de base sont, d'une part, les sections efficaces de collisions électron-molécule (transfert de quantité de mouvement, excitations, ionisations), et d'autre part, les réactions cinétiques entre particules lourdes, neutres ou ionisées. Les taux de réactions pour les collisions électroniques sont calculés après résolution de l'équation de Boltzmann, tandis que ceux des autres réactions sont pris de la littérature lorsque les données existent. Le plus souvent ces taux dépendent de la température du mélange, T_g , et sont écrits sous forme de fonction d'Arrhénius : $K = K_0 \ T_g^A \ exp(B/T_g)$, où les paramètres K_0 , A et B peuvent, pour certaines réactions, dépendre de la densité. L'évolution temporelle de la température en post-décharge est obtenue par résolution de l'équation de bilan d'énergie.

4 - Résultats expérimentaux

La figure 3 présente l'évolution temporelle du signal LIF (en unité arbitraire) pour une énergie électrique spécifique, injectée pendant la décharge, de 92 J/l dans le mélange $N_2/O_2/CH_4$ et deux valeurs de concentration de méthane, 1000 et 5000 ppm; sur cette figure l'instant 0 correspond au déclenchement de la décharge. Ces mesures montrent que, à forte concentration de CH_4 , la densité du radical hydroxyle croit rapidement pour atteindre son maximum à un temps voisin de 10 μ s. Une décroissance rapide s'ensuit (10-40 μ s), puis la densité décroît plus lentement dans la lointaine post-décharge (> 80 μ s). Elle rejoint, à ce temps, la décroissance de densité mesurée à plus faible concentration d'hydrocarbure (1000 ppm), pour laquelle l'évolution temporelle du signal LIF ne présente pas de maximum prononcé.

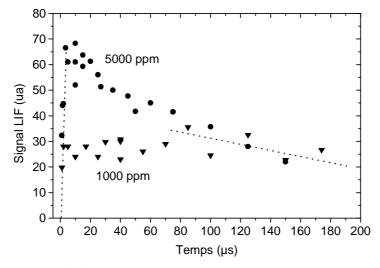
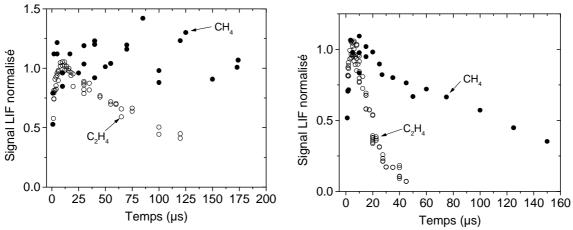


Figure 3 : Evolution temporelle du signal FIL de OH pour 1000 et 5000 ppm de méthane.

La figure 4 montre la comparaison des évolutions temporelles de la densité de OH obtenues dans les mélanges avec CH₄ et C₂H₄. Les signaux ont été normalisés par rapport à leurs maxima, mesurés au voisinage de 10 µs pour les deux mélanges. La dispersion des points pour 1000 ppm de méthane provient du fait que la valeur absolue du signal est faible (faible rapport signal/bruit). On voit sur cette figure que la croissance de la densité de OH intervient aussi rapidement, après la décharge, pour le méthane que pour l'éthène. Par contre la décroissance est nettement plus rapide dans le cas de l'éthène.

La durée de vie des radicaux hydroxyles est manifestement très importante dans le mélange avec méthane, même à forte concentration (5000 ppm).



de OH pour 1000 ppm d'hydrocarbure.

Figure 4a: évolution temporelle du signal FIL Figure 4b: évolution temporelle du signal FIL de OH pour 5000 ppm d'hydrocarbure.

La figure 5 montre un exemple de mesures FTIR en sortie du réacteur UV2412 sur un ensemble de raies d'absorption du méthane. Le mélange contient 20 % d'oxygène et 400 ppm de méthane. La fréquence de répétition de la décharge a été choisie de telle sorte que le mélange de gaz soit, en moyenne, traité par trois impulsions de courant. L'énergie déposée dans chaque impulsion est de l'ordre de 5 J/l, c'est à dire beaucoup plus faible que dans le cas des expériences sur le réacteur UV510. La concentration en oxygène a toutefois été augmentée de 5 % (UV510) à 20 % (UV2412) de façon à induire une production plus importante d'atomes O, le champ électrique réduit au moment de la pré-ionisation étant sensiblement le même, voisin de 200 Td, pour les deux réacteurs (i.e. conditions d'excitations identiques mais densités de molécules différentes).

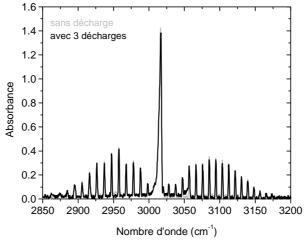


Figure 5 : absorbance mesurée en sortie du réacteur UV2412 pour un mélange N₂/O₂/CH₄ contenant 20 % d'oxygène et 400 ppm de méthane. Pression totale : 400 mbars.

A l'évidence la consommation de méthane est très faible, l'absorbance mesurée avec la décharge en fonctionnement (ligne noire sur fig.6) étant quasi-identique à celle mesurée sans décharge (ligne grise). Ces mesures sont difficilement exploitables pour travailler sur la cinétique de l'hydrocarbure, mais elles confirment que l'oxydation du méthane en plasma hors-équilibre de mélange N₂/O₂ est très peu efficace à température ambiante. Malgré cela, les expériences LIF effectuées sur le réacteur UV510 prouvent que la densité de radicaux hydroxyle est loin d'être négligeable dans ce type de mélange (une trop faible densité de radicaux n'aurait pas été détectée compte tenu du quenching des états excités de OH par N2 et O_2 à haute pression).

5 - Analyse cinétique

Quel que soit le mélange, l'atome d'oxygène est produit par collision électronique de dissociation de la molécule d'oxygène,

$$el + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + el$$

avec un seuil d'excitation à 6.0 eV, et,

$$el + O_2 \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + el$$

avec un seuil d'excitation à 8.0 eV. O(¹D) est rapidement dé-excité par collisions pour repeupler l'état électronique fondamental O(³P), noté O dans tout ce qui suit. La production de O est l'élément déclencheur de toute la réactivité.

Sur la figure 6 sont présentées les évolutions temporelles mesurées et calculées de la densité de OH dans le mélange $N_2/O_2/C_2H_4$ avec 2500 ppm d'hydrocarbure. Ce radical n'est pas produit directement par réaction de O avec C_2H_4 . En premier lieu s'effectue l'oxydation ménagée de la molécule d'hydrocarbure, c'est à dire :

$$O + C_2H_4 \rightarrow H + CH_2CHO$$

 $O + C_2H_4 \rightarrow CH_3 + HCO$
 $O + C_2H_4 \rightarrow H_2 + CH_2CO$
 $O + C_2H_4 \rightarrow CH_2 + HCHO$

puis la réactivité des sous-produits d'oxydation génère le radical OH. Le premier résultat de calcul montré sur la figure 7 (courbe A) correspond au taux de Tsang et Hampson [5] pour la réaction de recombinaison des atomes O et H, à savoir :

$$O + H + N_2 \rightarrow OH + N_2$$

Le deuxième calcul (courbe B) correspond à un taux 100 fois plus élevé. L'atome H est produit par un certain nombre de réactions que nous ne détaillerons pas ici. L'accord avec les points expérimentaux est meilleur pour ce dernier, pour ce qui concerne la croissance rapide de la densité de radical et la position temporelle du maximum de densité. Cette position constitue une sonde sensible du bilan gain-perte en radicaux.

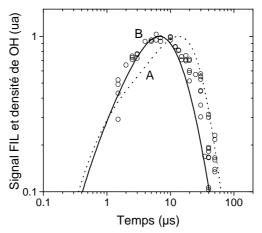


Figure 6 : évolutions temporelles du signal FIL et de la densité de OH calculée par le modèle (en unité arbitraire) pour le mélange $N_2/O_2/C_2H_4$ avec 2500 ppm d'hydrocarbure. Voir texte pour le détail des cinétiques A (courbe en pointillés) et B (courbe en plein).

Concernant le mélange $N_2/O_2/CH_4$, l'interprétation des mesures à l'aide du modèle physico-chimique auto-cohérent n'a pas encore été obtenu. Le travail se poursuit. Une approche rapide, mais simpliste, consiste à considérer que la production de OH est en premier lieu due à la réaction bien connue,

$$O(^3P) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$$

Toutefois le taux de la réaction (1) est très faible à température proche de l'ambiante, compris entre 5.8x10⁻¹⁸ et 3.2x10⁻¹⁶ cm³s⁻¹ pour une température entre 300 et 400 K (la température estimée par le modèle dans la gamme de temps des mesures FIL est 350 K), de sorte que la croissance rapide du signal pour un temps inférieur à 10 µs ne peut pas être attribuée à cette réaction. La réaction d'oxydation de l'hydrocarbure par l'atome excité O(¹D) est beaucoup plus probable, soit,

$$O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow CH_{3} + OH$$

 $O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow CH_{3} + OH$ avec un taux de $5x10^{-11}$ cm³s⁻¹ à 300 K; la dépendance en température de ce taux de réaction n'est pas connue d'après nos sources. D'autre part plusieurs types de réactions peuvent être à l'origine de la perte du radical OH, par exemple les réactions d'addition (collisions à 3 corps) sur les hydrocarbures à deux ou trois atomes de carbone pouvant être formés dans la postdécharge.

6 - Références

- [1] High-pressure phototriggered discharges: physics and applications, B.Lacour, V.Puech, S.Pasquiers. Recent Res. Devel. Applied Phys., 6 (2003) 149.
- [2] Study of hydrocarbons conversion in air using an homogeneous pre-ionised discharge, S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech, G. Lombardi. J. Adv. Oxid. Technlol., 7 (2004) 108.
- [3] LIF diagnostic for the study of hydroxyl radical kinetic in a high-pressure discharge in N₂/O₂/C₂H₄ mixtures, L. Magne, G. Baravian, S. Pasquiers, C. Postel. 11th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics. Les Houches, France (28 septembre - 2 octobre 2003).
- [4] Influence of water on NO removal by pulsed discharge in N₂/H₂O/NO mixtures, F.Fresnet, G.Baravian, L. Magne, S.Pasquiers, C.Postel, V.Puech, A.Rousseau. Plasma Sources Sci. Technol., 11 (2002) 152; et références citées dans cet article.
- [5] W. Tsang, R. Hampson, J. Phys. Chem. Ref. Data, 15 (1986) 1087.

LPGP: Publications sur hydrocarbures (2003-2005)

Articles

Study of hydrocarbons conversion in air using an homogeneous pre-ionised discharge,

S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech, G. Lombardi

Journal of Advanced Oxidation Technologies, 7 (2004) p.108-115.

High-pressure phototriggered discharges: physics and applications,

B.Lacour, V.Puech, S.Pasquiers

Recent Research and Development in Applied Physics, 6 (2003) p.149-191.

Electron impact ionisation and partial ionisation cross-sections of iso-octane

K.Bouamra, J-R.Vacher, F.Jorand, N.Simiand, S.Pasquiers

Chem. Phys. Lett., 373 (2003) p.237-244.

Use of a cylindrical dielectric barrier discharge reactor for hydrocarbon conversion,

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

Analelel Stiintifice ale Univ. « Al. I. Cuza »: Fizica Plasmei si Spectroscopie, éd. Univ. Iasi (Roumanie), tome XLIX (2003) 107-112.

Conférénces sur invitation

Time resolved LIF in photo-triggered discharges for the diagnostic of high pressure non-thermal plasma reactivity in N₂/O₂ mixtures containing trace of Volatile Organic Compounds,

S. Pasquiers, L. Magne

6th Workshop on Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics

Les Houches, France (17-21 avril 2005). 8 pages sur CD-ROM.

Cinétique du radical OH dans les plasmas hors-équilibre étudiés pour la dépollution d'effluents gazeux,

PR 4.3

PLASMHYRAD: Combustion assistée par H₂ et radicaux générés par un plasma non thermique

S. Pasquiers

2ème Colloque sur la Cinétique des Plasmas : Recherches et Applications, Rouen, France (6-8 avril 2005).

Conférénces internationales

Study of hydroxyl radicals kinetics in a homogeneous pulsed plasma at high pressure in $N_2/O_2/hydrocarbons$ mixtures,

L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel

9th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IX), Padou, Italie (23-26 août 2004). *Abstracts*, 2P-06, 8 pages sur CD-ROM.

Study of hydrocarbons conversion in air using an homogeneous pre-ionised discharge,

S. Pasquiers, C. Postel, L. Magne, V. Puech, G. Lombardi

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas: Sources and Appl.. Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). *Proceedings*, p. 74.

Hydroxyl radicals kinetics in a homogeneous plasma in nitrogen-oxygen-ethene mixtures,

L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas: Sources and Appl.. Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). *Proceedings*, p. 98-101.

Decomposition of iso-octane in air by a non-thermal plasma

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

Int. Workshop on Cold and Atmos. Plasmas : Sources and Appl., Ghent, Belgique (14-16 janvier 2004). Proceedings, p. 104-107

LIF diagnostic for the study of hydroxyl radical kinetic in a high-pressure discharge in $N_2/O_2/C_2H_4$ mixtures,

L. Magne, G. Baravian, S. Pasquiers, C. Postel

11th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics. Les Houches, France (28 septembre - 2 octobre 2003). Résumé P8 (6 pages sur CD-ROM).

Use of a cylindrical Dielectric Barrier Discharge reactor for hydrocarbon conversion

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

12th Conference on Plasma Physics and Applications. Iasi, Roumanie (1-3 septembre 2003). Abstracts, p.60.

Decomposition of isooctane using a dielectric barrier discharge reactor

K. Bouamra, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, C. Postel

XVIth International Symposium on Plasma Chemistry. Taormina, Italie (22-27 juin 2003).

Contributed papers, p.781, PoC.5 (6 pages sur CD-Ro