

Titre du projet de thèse :

Stabilisation de flammes d'ammoniac et réduction de polluants par décharges nanosecondes répétitives pulsées

Résumé du projet :

Cette thèse porte sur l'étude expérimentale des flammes d'ammoniac (NH_3) assistée par plasma. Les flammes de NH_3 sont envisagées pour remplacer la combustion carbonée conventionnelle dans les industries qui requièrent de haute température que l'électricité ne peut fournir – production de verre, acier, ciment, etc. Les flammes de NH_3 ne produisent pas de CO_2 , $2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$, mais certains régimes de combustion peuvent amener à la formation de polluants néfastes pour l'environnement et la santé : NH_3 (santé), NO (santé et effet de serre indirect), et N_2O (effet de serre). L'objectif de ce projet est de réduire la formation de ces polluants en employant des décharges électriques Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP). Les décharges NRP durent environ 10 ns et sont générées par des impulsions de tension de l'ordre de 10-30 kV à une cadence de répétition de 10 à 100 kHz. Cette technique très efficace énergiquement a été employée avec succès pour stabiliser des flammes de nombreux carburants carbonés et jusqu'à des puissances de l'ordre de 100 kW.

La première partie de la thèse consistera à étudier les phénomènes fondamentaux d'interaction entre des décharges NRP et une flamme prémélangée de CH_4 -air qui est déjà caractérisé au laboratoire. Cette étude servira notamment à préparer les diagnostics optiques pour la seconde phase. Ces diagnostics optiques permettront de mesurer les paramètres fondamentaux à l'échelle des décharges (température, électrons, espèces atomiques, espèces excitées électroniquement) ainsi que l'état thermo-chimique à l'échelle de la flamme (température, espèces). Durant la seconde phase, nous étudierons l'impact des décharges NRP sur un mélange NH_3 -air dans un brûleur de laboratoire de 10 kW, avec stabilisation par accroche flamme. Le contrôle du régime de décharge sera primordial pour former un plasma modérément plus chaud que la flamme (2000 à 3000 K) ou un plasma à l'équilibre thermodynamique (20,000 à 40,000 K). La connaissance fine de l'interaction flamme-plasma permettra d'identifier quel régime est le plus intéressant pour un industriel et quels sont les principaux mécanismes de stabilisation et de réduction de polluants par les décharges pour permettre une application prochaine.

Titre du projet de thèse :

Stabilisation de flammes d'ammoniac et réduction de polluants par décharges nanosecondes répétitives pulsées

Ammonia flame stabilization and pollutant reduction via nanosecond repetitively pulsed discharges

Contexte :

Aux échelles locale, française et mondiale, les acteurs économiques cherchent à réduire leur impact sur le changement climatique. Des solutions qui s'appuient sur de l'électricité décarbonée sont déjà en cours d'application, par exemple pour le transport individuel. Cependant, il n'est pas possible de remplacer les combustibles fossiles dans certains secteurs très polluants : industries à hautes températures (aciérie, verrerie, cimenterie), transport longue distance, turbines pour production d'électricité d'appoint... Une solution consiste à produire des carburants de façon décarbonée, comme l'ammoniac, les transporter, et les convertir en énergie. Les flammes d'ammoniac (NH₃) ne produisent pas de CO₂, $2 \text{ NH}_3 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{N}_2$, mais certains régimes de combustion peuvent amener à la formation de polluants néfastes pour l'environnement et la santé : NH₃ (imbrulés), N₂O, et NO.

Une solution prometteuse pour contrôler la formation de polluants et d'imbrulés consiste à utiliser des décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP). Ces décharges durent environ 10 nanosecondes et sont habituellement appliquées à des fréquences de 10 à 100 kHz. Leur coût en puissance électrique est très faible (10-100 W), mais elles ont déjà permis de stabiliser des flammes de multiples carburants (CH₄, C₃H₈, dodécane, etc.) jusqu'à des puissances thermiques de combustion de l'ordre de 100 kW [1,2]. Certains travaux ont aussi démontré la possibilité de réduire les émissions de NO [1]. Cependant, ces études concernent principalement des combustibles carbonés et très peu de travaux se sont penchés sur la combustion assistée par plasma des flammes de NH₃. Quelques résultats prometteurs montrent la réduction des émissions de NO mais aucune explication sur le mécanisme d'interaction flamme-plasma n'est disponible [3,4].

Ainsi, le but de ce projet est d'identifier les principales interactions des décharges NRP sur des flammes de NH₃ pour avoir un meilleur contrôle des émissions de polluants et permettre une application industrielle prochaine du concept. Cette étude s'appuiera sur les différents régimes de décharges « spark » récemment étudiés au laboratoire EM2C qui peuvent être ou non en équilibre thermodynamique.

Résultats attendus :

Le projet permettra d'enrichir et diversifier l'activité de combustion assistée par plasma au laboratoire EM2C à CentraleSupélec. Cette activité sera menée par le groupe « Plasmas hors équilibre » du laboratoire, qui travaille en collaboration avec l'axe « Combustion ». Cette étude académique est nécessaire pour envisager une implémentation industrielle du concept de combustion assistée par plasma dans des flammes de NH₃. Concrètement, le projet devrait permettre les avancées suivantes :

- Déterminer expérimentalement quel régime de décharge est le plus avantageux pour la réduction des émissions de polluants dans des flammes de NH₃ (décharge hors équilibre ou à l'équilibre thermodynamique)
- Quantifier les effets des décharges NRP à l'échelle nanoseconde et micrométrique : élévation de température, formation d'espèces excitées et de radicaux
- Quantifier les effets des décharges NRP à l'échelle de la flamme : changement de forme de flamme, élévation de température, cartographie 3D des espèces
- Produire un modèle phénoménologique des décharges NRP pour déterminer la dépendance des émissions de polluants (NO, N₂O) aux paramètres plasmas (fréquence, énergie, position, ...)

Programme de recherche envisagé :

Le premier volet de la thèse durera environ 1 an et consistera à étudier une flamme de méthane (CH₄) sur le banc mini-PAC [5]. Cette flamme de CH₄ assistée par plasma a été caractérisée dans une étude

précédente qui fera référence [5]. L'ambition de ce premier volet est double : faire avancer notre compréhension de l'interaction plasma-flamme et développer de nouveaux diagnostics sur un cas de référence. Les expériences seront menées sur le brûleur de laboratoire Mini-PAC (15 kW) du laboratoire EM2C. Ce brûleur permet de générer des flammes pauvres prémélangées stabilisées par accroche-flamme. Des études précédentes menées sur ce brûleur au laboratoire EM2C [5,6] ont permis de caractériser de nombreux paramètres plasmas (l'élévation de la température, la formation de nombreux états électroniques, et la densité d'électrons) ainsi que de caractériser la flamme de CH_4 (évolution de la taille, densité de OH). Cependant, de nombreux paramètres de ce cas de référence restent inconnus et sont essentiels pour comprendre finement l'interaction flamme plasma. On s'intéresse notamment à l'évolution en temps et en espace de :

- La température entre les électrodes résolue à la microseconde entre deux décharges.
- La température de flamme dans tout le brûleur.
- La densité d'espèces intermédiaires de combustion (CO, NO).

Pour répondre à ces questions, un diagnostic de tomographie par spectroscopie d'absorption laser (LAS, *Laser Absorption Spectroscopy*) sera développé, voir Figure 1. Ce diagnostic a déjà été employé avec succès au laboratoire EM2C avec les premières générations de laser à cascade quantique (QCL, *Quantum Cascade Laser*) [7,8]. Les récents développements de cette technologie permettent à présent de générer des faisceaux laser collimatés à des puissances de ~ 100 mW permettant une résolution temporelle et spatiale impossible auparavant. Notamment, de nouvelles techniques de modulation en courant permettent d'obtenir une résolution temporelle en dessous de la $1 \mu\text{s}$ [9–11]. Cette résolution temporelle permettra de mesurer l'évolution entre deux pulse nanosecondes séparées par $50 \mu\text{s}$ (20 kHz). Ces techniques permettront aussi de reconstruire temporellement la distribution 3D de la température dans le brûleur mini-PAC, ainsi que les densités de CO et NO. Des techniques de reconstruction du profil radial des quantités thermo-chimiques déjà employées en combustion et en plasma seront appliquées, voir [12] et Figure 1.

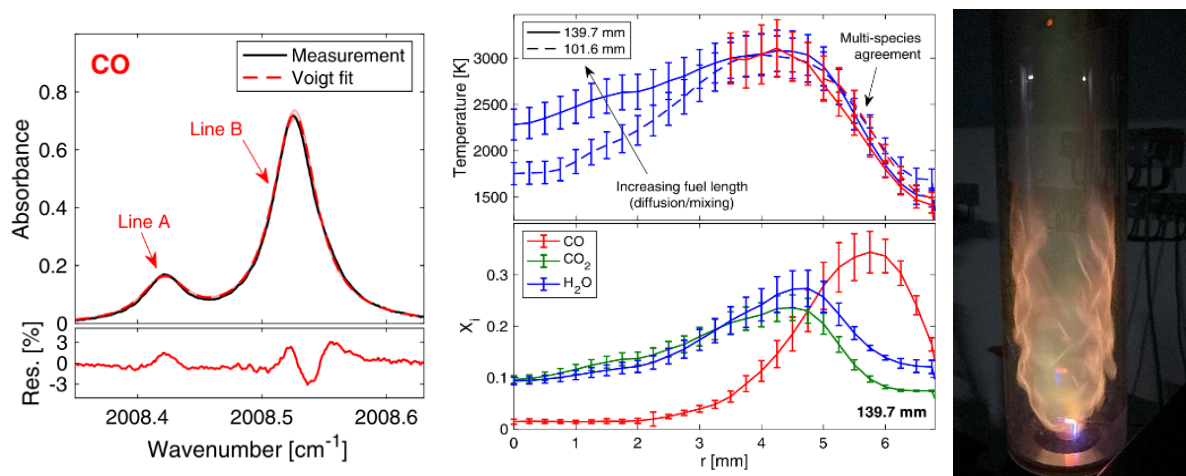


Figure 1 (**Gauche**) Exemple d'une mesure de spectre d'absorption de CO réalisé en sortie d'une géométrie de fusée hybride [12]. (**Milieu**) Reconstruction par tomographie de la distribution de température et densité de CO, CO₂, H₂O [12]. (**Droite**) Décharges NRP appliquées dans une flamme de NH₃.

Le deuxième volet de cette thèse durera environ 2 ans et se déroulera sur un brûleur de NH₃ récemment développé au laboratoire EM2C, Figure 1. L'expérience acquise sur le brûleur Mini-PAC pendant le premier volet permettra de rapidement transférer le banc de mesure LAS sur ce nouveau brûleur pour mesurer la température et les densités de NO et N₂O. En cas de difficultés à mesurer les traces de NO dans la flamme assistée par plasma, une technique d'amplification du signal d'absorption par cavité (*cavity enhanced absorption spectroscopy*) pourra être employée [13].

Deux points de fonctionnement des décharges seront définis pour stabiliser la flamme de NH₃ : décharge NRP *spark* hors-équilibre thermique [14] et décharges NRP *thermal spark* à l'équilibre thermique [15]. La transition entre les deux régimes peut être contrôlée en laboratoire, par exemple en augmentant le champ électrique ou la pression, voir Figure 2. Dans le premier cas, hors-équilibre

thermique, les décharges NRP élèvent la température de ~ 1000 K et dissocient une majeure partie des molécules O_2 présentes. Dans les décharges de type *thermal spark*, le canal plasma est beaucoup plus fin. La température peut atteindre 40,000 K et le canal plasma est complètement dissocié et ionisé. La caractérisation du plasma nécessitera la mise en œuvre de diagnostics optiques non intrusifs déjà développés au laboratoire EM2C [5,14] pour la mesure de la température du plasma et des espèces chimiques (O, OH, CO, NO, électrons, et des espèces excitées).

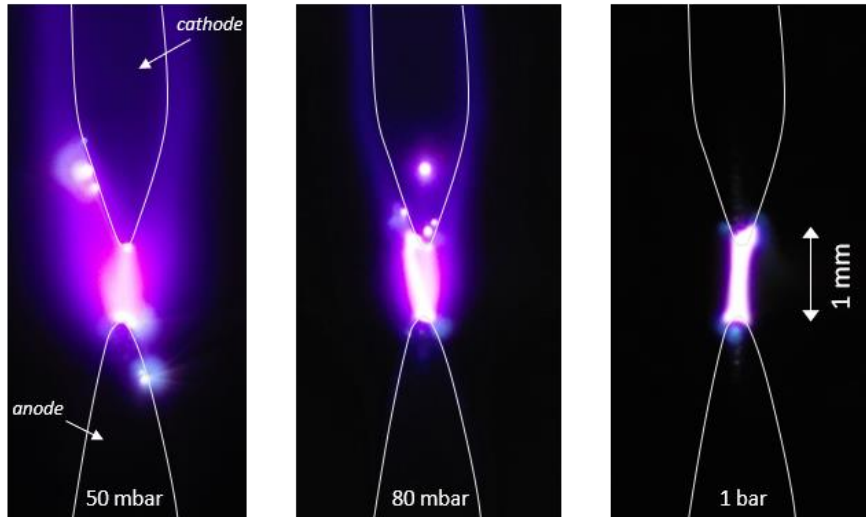


Figure 2 Transition d'une décharge hors équilibre thermique (« non-equilibrium spark ») à 50 mbar vers une décharge à l'équilibre thermique (« thermal spark ») à 1 bar [15]

Dispositifs utilisés :

Outre les deux brûleurs décrits dans la section précédente, les travaux feront appel à un grand nombre de techniques de diagnostics électriques et optiques des décharges et de leur influence sur la combustion.

Pour les mesures électriques, le laboratoire EM2C dispose de sondes de tension et de courant à haute bande passante (200 MHz), d'oscilloscopes (1 et 2 GHz) qui permettront la mesure de l'énergie déposée par les impulsions.

En ce qui concerne les mesures optiques, les techniques envisagées comprennent la spectroscopie d'émission quantitative et la spectroscopie d'absorption laser. Pour la spectroscopie d'émission, le laboratoire dispose de plusieurs spectromètres (longueurs focales 50 à 75 cm), chacun muni de caméras intensifiées Princeton Instruments sensibles de l'UV au proche infrarouge, ainsi que de sources de calibration en intensité (argon mini-arc pour le domaine UV/VUV 150-400 nm et lampe tungstène pour le visible et l'infrarouge 400-6000 nm). Ces dispositifs de spectroscopie d'émission calibrée permettront de mesurer les états excités $N_2^+(B)$, OH(A), NH(A), CN(B), $N_2(B, C)$, ou encore la densité électronique à partir de l'élargissement Stark de la raie d'hydrogène H_α . Pour la spectroscopie d'absorption, le laboratoire dispose d'un QCL à 2010 cm^{-1} ($5.0\ \mu\text{m}$) d'une puissance maximale de 100 mW ainsi que d'un détecteur infrarouge à haute bande passante (200 MHz). Des demandes de financements sont en cours pour acquérir deux nouveaux laser QCL à des longueurs d'onde correspondants aux transitions de N_2O et NO. A défaut, un QCL basse puissance à 1900 cm^{-1} ($5.3\ \mu\text{m}$) est déjà disponible au laboratoire pour détecter NO.

De nombreuses autres techniques complémentaires ont déjà été développées par l'équipe plasma du laboratoire EM2C et pourront être employées au besoin dans ce projet. Ces techniques incluent :

- Spectroscopie d'émission infrarouge pour la mesure de CO, CO_2 et NO dans leur état fondamental.
- Fluorescence induite par laser pour la cartographie spatio-temporelle des radicaux OH ou NO dans leur état fondamental.

- Spectroscopie en cavité résonante (Cavity Ring-Down Spectroscopy) pour la mesure du métastable $N_2(A)$, des ions N_2^+ , ou encore des ions NO^+ .
- Banc Schlieren pour la mesure des effets hydrodynamiques induits par les décharges.

Modalités de financement prévues :

Le laboratoire EM2C dispose de deux bancs de combustion (CH_4 et NH_3) déjà opérationnels et des équipements spectroscopiques nécessaires pour mener à bien les diagnostics optiques envisagés dans cette thèse. Des financements complémentaires sont demandés en parallèle, auprès de l'Agence Nationale de la Recherche (AAPG JCJC).

Encadrement :

La thèse sera coencadrée par Nicolas Minesi (directeur) et Christophe Laux (co-directeur).

Références :

- [1] Blanchard V P, Scoufflaire P, Laux C O and Ducruix S 2023 Combustion performance of plasma-stabilized lean flames in a gas turbine model combustor *Appl. Energy Combust. Sci.* **15** 100158
- [2] Vignat G, Minesi N, Soundararajan P R, Durox D, Renaud A, Blanchard V, Laux C O and Candel S 2021 Improvement of lean blow out performance of spray and premixed swirled flames using nanosecond repetitively pulsed discharges *Proc. Combust. Inst.* **38** 6559–66
- [3] Choe J, Sun W, Ombrello T and Carter C 2021 Plasma assisted ammonia combustion: Simultaneous NO_x reduction and flame enhancement *Combust. Flame* **228** 430–2
- [4] Choe J and Sun W 2022 Experimental investigation of non-equilibrium plasma-assisted ammonia flames using NH_2^* chemiluminescence and OH planar laser-induced fluorescence *Proc. Combust. Inst.* **000** 1–8
- [5] Minesi N Q, Blanchard V P, Pannier E, Stancu G D and Laux C O 2022 Plasma-assisted combustion with nanosecond discharges. I: Discharge effects characterization in the burnt gases of a lean flame *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 045029
- [6] Blanchard V P, Minesi N, Stepanyan S, Stancu G-D and Laux C O 2021 Dynamics of a Lean Flame Stabilized by Nanosecond Discharges *AIAA Scitech 2021 Forum* (Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics)
- [7] Simeni M, Laux C O and Stancu G D 2017 High-spatial resolution measurements of NO density and temperature by Mid-IR QCLAS in open-air confined plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**
- [8] Stancu G D, Simeni M S and Laux C O 2013 Investigations by Mid-IR QCLAS of pollutant emissions in high temperature exhaust gases released from plasma-assisted combustion *Icpig Xxxi* 8–11
- [9] Minesi N Q, Nair A P, Richmond M O, Kuenning N M, Jelloian C C and Spearrin R M 2023 Excited oxygen kinetics at electronvolt temperatures via 5-MHz RF-diplexed laser absorption spectroscopy *Appl. Opt.* **62** 782
- [10] Nair A P, Minesi N Q, Jelloian C, Kuenning N M and Spearrin R M 2022 Extended tuning of distributed-feedback lasers in a bias-tee circuit via waveform optimization for MHz-rate absorption spectroscopy *Meas. Sci. Technol.* **33** 105104
- [11] Nair A P, Lee D D, Pineda D I, Kriesel J, Hargus W A, Bennewitz J W, Danczyk S A and Spearrin R M 2020 MHz laser absorption spectroscopy via diplexed RF modulation for pressure, temperature, and species in rotating detonation rocket flows *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **126** 1–20
- [12] Bendana F A, Sanders I C, Castillo J J, Hagström C G, Pineda D I and Spearrin R M 2020 In-situ thermochemical analysis of hybrid rocket fuel oxidation via laser absorption tomography of CO, CO₂, and H₂O *Exp. Fluids* **61** 190
- [13] Sun K, Wang S, Sur R, Chao X, Jeffries J B and Hanson R K 2014 Sensitive and rapid laser diagnostic for shock tube kinetics studies using cavity-enhanced absorption spectroscopy *Opt. Express* **22** 9291
- [14] Rusterholtz D L, Lacoste D A, Stancu G D, Pai D Z and Laux C O 2013 Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 464010
- [15] Minesi N, Stepanyan S, Mariotto P, Stancu G D and Laux C O 2020 Fully ionized nanosecond discharges in air: the thermal spark *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 85003